

地球化学

陈道公 支霞臣 杨海涛 编著



中国科学技术大学出版社

· 075839

地球化学

陈道公 支霞臣 杨海涛 编著



00675086

5428/22



200810569

中国科学技术大学出版社

1994 · 合肥

《皖)新登字08号

地 球 化 学

陈道公 支霞臣 杨海涛 编著

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号, 邮编: 230026)

安徽省金寨县印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本: 850×1168/32 印张: 11.5 字数: 298 千

1994年1月第1版 1994年1月第1次印刷

印数: 1—3000册

ISBN7-312-00493-8/P·12 定价: 6.50元

(凡购买中国科大版图书, 如有缺页、白页、倒页者, 由本社发行部负责调换)



内 容 简 介

本书主要内容**包括化学元素丰度、地球化学热力学、地球化学、动力学、微量元素地球化学、同位素地球化学及地壳上地幔演化**等章节。本书力求系统地介绍地球化学的基本概念、原理和方法,不过多的描述各种地质地球化学现象。少而精,围绕学科中最基本、有希望的分支学科展开,介绍该分支学科的新进展、新成果。

本书可作为高等学校地球化学、地球物理、地质学等专业和邻近学科的本**科生和研究生**的教材和教学参考书,亦可供有关科研人员参考。

前 言

根据多年教学和科研实践,结合科大地球化学专业特点,我们编写了地球化学这本教科书。

当代地球化学涉及领域广泛,内容十分丰富,已成为地球科学的三大支柱之一。根据少而精的原则,在选材上本书着重介绍和论述地球化学的基本原理和基本方法,不过多地描述自然现象;强调了热力学、动力学作为地球化学的基础理论和某些微观机理对地球化学作用过程的重要性。本书对当代地球化学发展中的一些重要领域,如微量元素地球化学、同位素地球化学等给予较多篇幅的论述,略去了各种地质作用地球化学及有关内容。在编写过程中注意收集70年代以来国内外的最新科研成果,力图使本书的内容具有时代气息,希望本书的出版是对现有各类教材的补充和深化。

本书第三章由支霞臣编写,第四章由杨海涛编写,其余各章节由陈道公编写,全书由陈道公定稿。在编写过程中得到了中国科学技术大学地球空间科学系的热情支持和帮助,在此谨表谢意。

编 者

1992年8月

目 次

前 言	I
第一章 绪论	1
1.1 地球化学的基本概念	1
1.2 地球化学的发展	4
1.3 地球化学的研究方法	11
第二章 化学元素的丰度与分布	19
2.1 元素丰度的概念和表示方法	19
2.2 太阳系的化学组成	23
2.3 地球的化学组成	37
2.4 地壳的化学组成	47
2.5 大气圈、水圈和生物圈的化学组成	57
第三章 地球化学热力学基础	73
3.1 基本概念	76
3.2 基本定律	79
3.3 自由能和简单体系的平衡计算	87
3.4 化学势和溶液体系的平衡计算	92
3.5 几个计算实例	97
第四章 地球化学动力学基础	114
4.1 引言	114
4.2 化学反应速率定律	115
4.3 不可逆过程热力学理论	122
第五章 微量元素地球化学	160
5.1 微量元素的概念及分类	161
5.2 共存相中微量元素的分配	164

5.3	岩浆过程中微量元素分配的定量模型	175
5.4	岩浆过程的性质和判别	195
5.5	稀土元素地球化学简介	203
5.6	微量元素的地球化学意义	216
第六章	放射性同位素地球化学及示踪	221
6.1	自然界同位素及其丰度变化	221
6.2	放射性同位素及其衰变	223
6.3	铷-锶衰变体系	233
6.4	钾-氩衰变体系	240
6.5	铀-钍-铅衰变体系	248
6.6	钐钕和其它衰变体系	267
6.7	同位素示踪体系	272
6.8	同位素混合体系	279
第七章	稳定同位素地球化学	286
7.1	同位素分馏和组成的表示	286
7.2	同位素分馏机理	289
7.3	氢、氧同位素地球化学	293
7.4	硫同位素地球化学	301
7.5	碳同位素地球化学	307
第八章	地壳与地幔的化学演化	315
8.1	地壳和上地幔的基本特征	315
8.2	地球内部岩浆过程地球化学	327
8.3	地幔的不均一性	345
8.4	地壳的形成和演化	350

第一章 绪 论

1.1 地球化学的基本概念

什么是地球化学?顾名思义,地球化学就是地球的化学,它是研究地球(广义的也包括部分天体)的化学组成、化学作用及化学演化的学科。它是地学和化学的边缘学科。地球化学着重研究化学元素和其同位素在地球演化历史过程中的分布、迁移的规律,并运用这些规律来解决有关的理论和实际问题。

地球化学的定义、概念和研究范围是逐渐发展的,不是一成不变的。早在本世纪 20 年代,维尔纳茨基(В.И.Вернадский)给地球化学下的定义是:“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、它们在时间和空间上的分配和运动,以及它们在地球上的成因关系”。这大概是那个时代对地球化学的最完整的理解了。随着科学和技术的发展,地球化学的研究内容和领域也更为广泛。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以美国国家科学院的名义编写的《地球化学发展方向》(《Orientation in Geochemistry》)一书中给地球化学作了如下的描述:“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学科的化学方面”。“地球化学包括组成太阳系的宇宙尘埃化学;地球、月球和行星化学;地壳、地幔和地核化学;岩石循环(包括剥蚀、搬运、沉积和抬升)化学;海洋与大气的化学和岩石中有机质的化学”。这表明,不但地球化学的研究范围扩大了,而且研究的出发点和重点也从“地壳

中的原子”，“元素的行为”而发展成为地球的“化学组成”、“化学演化”，乃至“地球和行星演化的所有化学方面”。

在各种自然体系中，物质的分布是不均匀的，因而组成物质的各种元素，其分布也是很不均匀的。地球化学的一个首要任务就是查明各自然体系（大至地壳、地球、太阳系，小至岩石、矿物）中化学元素的分布状态。要从不均匀分布中了解其变化范围和其平均值，后者就是所谓的元素丰度。地球化学研究各自然体系中元素的分布和丰度的目的，是要搞清元素分布不均匀的原因，以及支配化学元素分布的规律。了解化学元素和同位素的分布和丰度规律，可以为阐明矿物岩石成因、地壳地幔演化及太阳系元素起源等理论问题提供科学依据。

发生在地球上的各种物理作用、化学作用、生物作用和地质作用都是物质的运动过程。在这些作用中，元素和由它组成的化合物依据各自的物理性质和化学性质，以及它们所处的物理化学环境（温度、压力、浓度等），遵循一定的规律，以不同的速度相对地运动着，并产生物质的化学变化。这种变化和运动所表现出来天然化学现象，可以称为地球化学作用或地球化学过程。地球化学的第二个任务就是要研究地球表面及深部和某些天体千变万化、丰富多采的化学作用。地质作用就是一种重要的地球化学作用，它包括了各类岩浆作用、风化沉积作用和变质作用等，岩浆作用中又有熔融作用、结晶作用、同化混染作用等等。这些作用各有其特殊的物理化学环境和物理化学作用。

元素在不同的地球化学作用中，由于所处物理化学条件不同，往往表现出不同的化学特性。元素的这种特性，叫做元素的地球化学行为。因此，同一元素在不同的地球化学作用中可以表现出不同的地球化学行为。例如，铅在岩浆作用中以二价离子（ Pb^{2+} ）出现。它不形成独立矿物，常以类质同象方式替换两个钾离子（ K^+ ）而进入钾长石；在热液作用中，当有二价硫离子（ S^{2-} ）存在时，铅就与之结合而形成方铅矿；在地表风化作用中，硫可被氧化。方铅矿变

得不稳定,分离出来的 Pb^{2+} , 可与硫酸根结合形成铅矾(PbSO_4), 也可以与碳酸根结合而形成白铅矿(PbCO_3)。同样, 化学性质非常相似的元素, 由于它们的地球化学性质和行为的差异, 在同一地球化学作用中有极不相同的行为。如钾和铷, 化学性质相近, 但由于它们的丰度差异大, 表现出完全不同的地球化学行为。钾可以形成独立矿物, 而铷总是呈分散状态存在于其它矿物中。

正是由于不同的元素具有不同的化学性质, 同一元素在不同的地球化学作用中有不同的地球化学行为, 导致了自然界中各种元素之间彼此结合或分离, 使元素从一个空间转入另一个空间, 从一种存在状态转变成另一种存在状态, 或从一个发展阶段进入另一发展阶段。并引起化学元素的富集和贫化, 这就是元素的迁移。元素在不同的时间和空间上的分布, 是特定条件下元素迁移的结果。在地球历史中, 化学元素经历了反复多次的迁移、分布过程, 这个过程今天仍在继续进行之中。元素在任何一个阶段变化的最终情况, 便是它下一阶段变化的起点。各个阶段元素迁移的总和, 就构成了元素的地球化学演化。这是地球化学所要研究的另一个极为重要的问题。

生物是演化的, 这在达尔文之后就已得到了公认。地球无机界的各个组成部分是否也是演化的呢? 唯物论者认为, 无机世界和有机世界一样也是演化的, 不同的是无机界的演化速度很慢, 或者说演化的方向不十分明朗, 不像生命世界的演化那样明显, 容易察觉。事实上, 地球上的任何一个组成部分, 如地壳、地幔、大气、海水、岩石、矿产等无一不处在演化之中。

譬如大气是演化的。今天地球表面的大气圈组成和二十几亿年前有很大差别。太古代时期, 剧烈的火山喷气活动使大气中二氧化碳和甲烷的浓度很大, 氧的浓度却很低。大致只有今天大气中氧浓度的千分之一左右。随着火山喷气剧烈程度的降低, 生物的逐渐演化和旺盛, 植物的光合作用等才使大气中二氧化碳组分

降低,氧气的比例才逐渐增多,演化至今天的大气。

地壳也是演化的,只不过关于其演化模式说法还不一致。有的人提出可分为太古代绿岩带岩浆活动、元古—古生代大陆壳增生、中生代陆壳开张地幔物质上升的三个演化时期。1980年26届国际地质大会上,有人提出了包括地球在内的内行星的壳层演化模式,地壳的发展经历了四个阶段:地球初始时期的广泛熔融;40亿年前的第一次分异,形成安山质、斜长岩质和玄武质的原始地壳;25—40亿年前的第二次分异,为多次的玄武岩熔融和岩浆喷发;25亿年以来的现代地壳的逐渐形成,板块运动开始。尽管关于地壳演化的模式说法不一,但演化的总趋势是朝着Si,K,Na增加,而Fe,Mg,Ca减少的方向这一点是不变的。

矿产也是演化的,无论是矿产的种类或者单一的矿种,都是变化的。20多亿年前,形成的是大量的铁矿、锰矿、金矿及一些有色金属矿,但种类不多。而钨、锡、汞、铋等矿则很少或几乎没有。煤矿、油气矿床则是在显生宙之后特别是中生代之后才大量出现的。同样是铁矿,18亿年前大量出现的是还原的赤铁矿矿床,而在18亿年后,由于火山喷发急剧减少,大气中氧的增加,代之而起的则是所谓的鲕状赤铁矿矿床。

总之,研究地球上各地质体的化学组成、化学反应、化学演化,了解其一切化学方面,便构成了地球化学领域的主要方面。

1.2 地球化学的发展

现代地球科学有三门基本学科:地质学、地球物理学和地球化学。大致在本世纪40年代末期和50年代初期,地球化学才成为一门独立成型的学科。这里,作为独立学科的重要标志是以学科命名的课程在一些大专院校开设,以学科命名的科研和教学单位开始出现,以及以学科命名的学术刊物问世等。当前许多重大的地

学理论问题的解决,如地球的起源、全球板块构造理论、区域成矿问题分析等,都有赖于这三门基本学科的紧密配合。

地球化学的发展大致经历两个主要阶段;一是经典地球化学阶段,着重研究元素的丰度、分布和迁移,研究的手段主要是无机化学、晶体化学和分析化学的方法;二是近代地球化学阶段。随着各项技术的发展(宇航技术、高温高压实验技术、核物理探测技术等),地球化学的研究领域不断扩展,朝着地球内部和宇宙空间发展,形成了以研究地幔为对象的深部地球化学和研究陨石、月球、宇宙尘的宇宙化学。除研究元素外,还发展了同位素研究,建立了同位素地球化学。在研究手段上更加注意了物理化学、热力学和动力学的理论和方法,发展了各种地球化学的模式研究,形成了地球化学全面发展的新时期。

1.2.1 经典地球化学的三个代表人物

1. 克拉克(F.W. Clarke, 1847—1931)

美国化学家克拉克是地球化学的奠基者。他着重研究化学元素在地壳中的分布和丰度。他和他的同事华盛顿(H.S. Washington)多次发表的《地壳的平均化学成分》和《地球化学资料》是最早的地球化学著作。克拉克的地球化学研究主要在美国地质调查所进行的。本世纪初在美国华盛顿的卡内基研究院建立了地球物理实验室和后来的地磁系(Department of Terrestrial Magnetis, DTM)开辟了实验地球化学的新方向。

2. 维尔纳茨基(В.И. Вернадский, 1863—1945)

俄罗斯矿物学家维尔纳茨基开创了生物地球化学和同位素地球化学研究。发表了《地球化学概论》一书。他首先提出了地球化学旋迴的概念,并用它来阐述化学元素在前后相继的地球化学作用中的演变历史。他的学生费尔斯曼开创了区域地球化学和地球化学找矿方法。费尔斯曼发表的《俄罗斯地球化学》是一本经典的区域地球化学著作。费尔斯曼为了说明元素在迁移过程中的地球

化学行为,提出了共生序数和晶格能等概念,并对控制元素迁移的各种因素和元素迁移的规律进行了研究。

在莫斯科,设有维尔纳茨基地球化学和分析化学研究所,隶属于俄罗斯科学院。

3. 戈尔德斯密特(V.M.Goldschmidt, 1887—1947)

挪威地质学家戈尔德斯密特在矿物晶体化学研究基础上,开创了微量元素地球化学的研究,提出了微量元素在矿物和岩石中的存在形成和分布规律。他提出了适合自然界矿物共生组合的戈氏相律。他用简洁的办法计算了地壳元素的丰度。他根据化学元素在陨石和地球物质中的分布,首次将元素进行地球化学分类。他赋予地球化学更广阔的研究领域和更深入的研究内容,他有远见地指出,地球化学不仅要研究元素的分布和丰度,而且要研究同位素的分布和丰度;不仅要研究地球的物质成分,而且要研究宇宙的物质成分。他十分强调要研究那些支配元素和同位素分布的规律。戈尔德斯密特的这些观点,对现代地球化学的发展,产生了重大影响。他发表了一系列著作,他的遗著《地球化学》(1954)是一本经典的元素地球化学。戈尔德斯密特曾在德国哥廷根大学工作多年,现在该大学设有戈尔德斯密特地球化学研究所。

70年代起,美国地球化学协会为了表彰对地球化学发展做出贡献的各国科学家,设立了戈尔德斯密特奖和克拉克奖,前者奖励有重大贡献的地球化学家,后者奖励有成就的年青地球化学工作者。

1.2.2 现代地球化学及其发展

第二次世界大战结束后,特别是从60年代起,地球化学的发展有了很大的变化,进入了现代地球化学的阶段。

1. 现代地球化学的特点

同经典地球化学阶段比较,现代地球化学的发展有下列特点:

1) 研究领域不断扩大,研究内容不断深化。现代地球化学把

其研究领域从地上转向天上、从地表转入地下、从大陆转向海洋。有人形象地称为上天、入地、下海。它已成为现代地球化学的前沿领域。这是当代科学技术的发展对地球化学的要求，也是地球化学发展的必然结果。在不同的领域内，现代地球化学都得到了不同程度的深入发展：建立了元素丰度体系；提出了更实用和有效的元素地球化学分类；提出了微量元素定量分配的理论模型；在同位素分馏作用中广泛应用了热力学的理论和方法；在地球化学循环中提出了箱式模型的原理和方法；各种放射成因同位素示踪体系的建立等。这些都表明地球化学作为一门独立学科，无论在理论上还是方法上都日趋成熟、完整和系统。

2) 人材、机构不断增加。经典的地球化学研究工作主要集中在美国、俄罗斯和德国等少数几个国家。现代地球化学无论是在发达国家或是发展中国家都得到了迅速的发展，各个国家相继建立地球化学研究机构、成立地球化学协会、出版地球化学专门刊物，积极培养地球化学专业人材。有许多国家合作开展的全球性研究计划促进了各国有关地球化学学科的发展和水平的提高。

3) 地球化学的分支学科不断涌现和建立。随着地球化学理论体系逐步建立及其和相邻学科的互相结合和渗透，一些专门研究领域的地球化学分支学科迅速发展起来。地球化学的分支学科有不同的划分方法。如按研究的范围划分，有地幔地球化学、区域地球化学、水圈地球化学等；按研究观察对象划分，有同位素地球化学、微量元素地球化学、有机地球化学、生物地球化学等；按照地质作用分类，有岩浆作用地球化学、变质作用地球化学、沉积作用地球化学、热液作用地球化学等；以及环境地球化学、构造地球化学、勘查地球化学、土壤地球化学、水文地球化学等各分支学科。因此，现代地球化学已成为一个枝叶繁茂的学科。另外应该说明，划分分支学科是地球化学发展的必然趋势，但也有一定的人为性。有些分支学科的界线不是截然的，它们既有联

系,又有区别。有的只是研究问题的角度和出发点有所不同。

2. 现代地球化学的成果

这里不可能对地球化学的研究成果作出全面的评述,只想就有关分支学科和领域里的某些成果作一扼要的概述。

1) 同位素地质年代学和同位素示踪 同位素地质时钟的成果已被地球科学普遍承认和引用。K-Ar, U(Th)-Pb, Rb-Sr, Sm-Nd 计时已完全成熟。最近,用钆同位素地球化学在解决前寒武纪古老变质岩的演化,追踪古老地壳的演化历史,以及了解地幔的不均一性等提供了新证据。在世界上确定了几处古大陆核,以此为基础建立了各区前寒武纪地质年代表。重稳定同位素演化和示踪理论的成果使同位素年代学突破了单纯计时的界线,成为地球科学家剖析复杂的地质—地球化学历史的有力手段。

2) 稳定同位素地球化学 获得了大量实验数据和精确的同位素分馏系数值。对同位素分馏的物理机制进行了理论探讨。碳、氢、氧、硫同位素分馏理论和实践对解决成岩成矿作用过程中的物质来源、流体相性质、物理化学条件以及各种混合、叠加作用的判断提供了有说服力的定量证据。

3) 微量元素地球化学 建立了微量元素定量分配理论,推导出岩浆分离结晶作用和部分熔融作用的定量公式,对判断岩浆过程性质、物源、部分熔融和结晶分异的程度提供了定量标志和准则。给出了各种微量元素在不同体系中矿物/熔体分配系数,以及矿物相分配的微量元素温度计和微量元素压力计的新资料。确定了大量的稀土元素和不相容元素分配的模式及其对各类岩石成因、火山岩产出的构造环境、成岩成矿作用的指示意义。

4) 实验地球化学 进行了大量的常温常压、高温高压各类成岩成矿实验研究,包括矿物溶解度、离子迁移、元素分配、相变及化学反应等。矿物和岩石中包裹体研究成为重要的研究成岩成矿作用的手段。最新的超高压技术已可在微区内实现 150—250GPa,达到了下地幔和地核的深度。常规的高温高压溶液地球化学对超

临界状态的水—岩体系和许多反应机制积累了大量的实验和相图资料，取得了明显的成果。质量迁移理论和一整套数学模拟体系的出现，为应用热力学和动力学理论综合研究热液成矿和蚀变提供了一种新途径。

5) 有机地球化学 随着能源事业的需求，有机地球化学取得了长足的进步。应用有机地化对石油的生成和演化机制研究获得了成功。对沉积盆地的成油条件、油气田勘探提出了地球化学指标。利用烃类等有机物作为生物标志化合物提供了许多重要的地球化学信息。陨石和古老岩石中有机物的研究对地球早期生物的存在形式和演化、对生命的起源提供了新的信息。

此外，地球化学在以下一些方面也取得了重要的进展：如太阳系星体早期演化历史，地幔的不均一性和地幔化学分层模型，地球上最古老的岩石和太古代陆核形成，成岩成矿作用的多阶段、多来源、多成因，微量元素与人类健康，大气臭氧层的作用，第四纪下限年代，以及海洋和海水的化学演化等等。

现代地球化学发展方向的主要特征可以概括如下：

1) 各种精密、灵敏、高效分析技术的引入，微区、微粒观察方法的建立，实验模拟技术的提高及电子计算机的普遍应用，以至宇航、深钻、深海探测技术等开阔了人们的视野，增大了信息量，使人们用地球化学方法更全面深入地观察地球、了解宇宙。

2) 基础科学成果的引入和广泛应用，提高了地球化学对事物本质的理解力和认识深度，使地球化学向定量化、科学化、预测化的方向大大推进。

3) 地球化学广泛吸收邻近学科的成果，相互结合、渗透，不断开拓新的领域，朝着研究一切自然过程的化学机制的方向前进。

4) 在解决与人类息息相关的诸如矿产资源、能源、环境与地震等问题中地球化学将提供大量的实际成果。同时，与其他学科一起为解决自然科学的重大基础理论问题——生命起源、地球

和天体的形成和演化等发挥更大的作用。

3. 主要学术机构和刊物

50年代起,有关地球化学的学术机构、刊物和研究队伍不断地出现。

国际地质科学联合会(IUGS)和国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)都成立了地球化学的专门组织。1965年在巴黎成立了国际地球化学和宇宙化学学会(IUGC)。

美国的地球化学研究队伍遍及全国各地,一些著名的大学和研究所都有许多名家在工作。如加州理工学院(Caltech),麻省理工学院(MIT),加州柏克利大学,斯坦福大学,联邦政府的美国地质调查所(USGS),私立的加内基研究院(Carnegie Institution of Washington),拉蒙脱(Lamont)观察站等。法国巴黎第六、第七大学、堪培拉国立澳大利亚大学、英国剑桥大学、俄罗斯的莫斯科大学等是世界一流的地球化学研究中心。

刊登地球化学文献的主要国际性学术刊物有:

《Geochimica et Cosmochimica Acta》

《Earth and Planetary Science Letters》

《Contributions to Mineralogy and Petrology》

《Journal of Geochemical Exploration》

《Journal of Geophysics Research》

《American Journal of Science》等,

此外,还有日本的《Geochemical Journal》和俄罗斯的《Геохимия》等。

出版的专著和教科书,除已提到的外尚有B.Mason的《Principles of Geochemistry》(1952—1978),Allegre的《Introduction to Geochemistry》(1973),和Krauskopf的《Introduction to Geochemistry》(1978),和Faure的《Principles and Application of Inorganic Geochemistry》(1991)等。