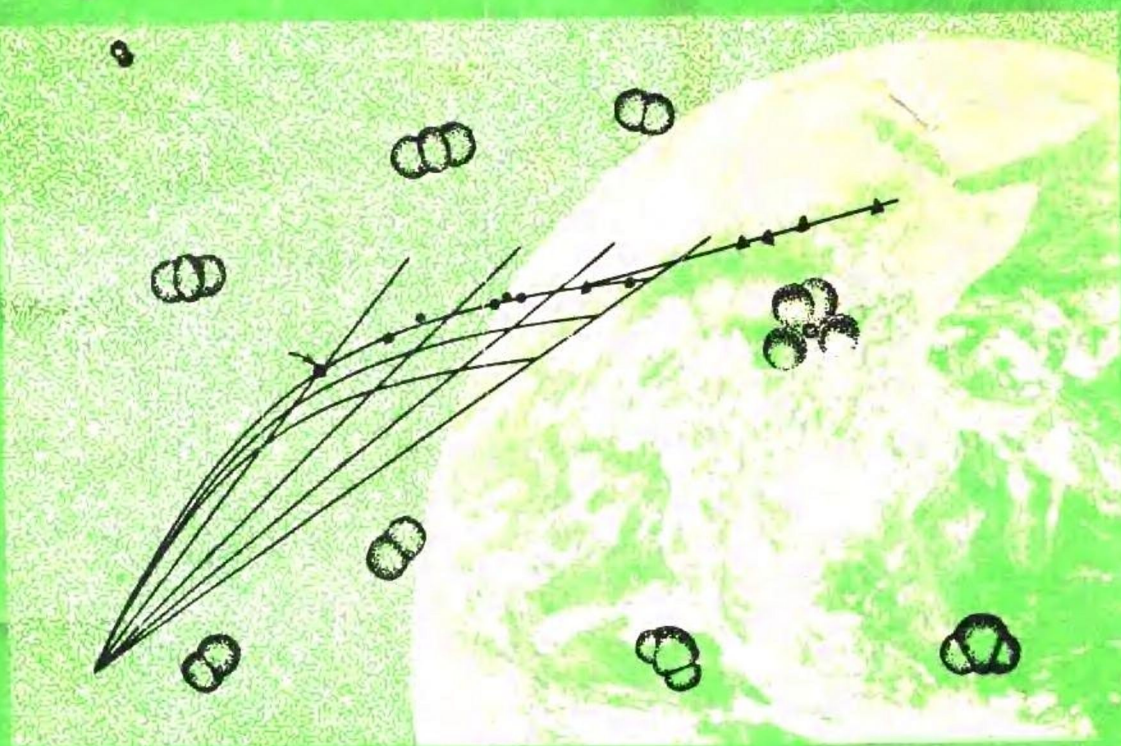


高等学校教材

地球化学

赵伦山 张本仁 编著



地质出版社

33465

高等学校教材

地球化学

赵伦山 张本仁 编著

5440/25

地质出版社

内 容 简 介

本书是编著者在多年教学和科研的基础上,参阅了大量国内、外最新文献资料,根据教学大纲的要求撰写而成。

除绪论外,全书共分十二章。前五章系统地阐述了地球化学的基本理论和基本方法;后续各章着重应用热力学理论和各种微观证据分析地质作用体系的化学机制。书中对同位素地球化学、微迹元素地球化学、地球化学动力学等领域的新进展亦做了扼要介绍;同时,对应用现代地球化学理论和方法解决基础地质课题和矿产勘查等方面也给予充分重视。本书按教材要求,在叙述上力求完整系统、由浅入深,理论、方法、应用并重,有利于初学者建立地球化学思维。

本书被推荐为“地球化学与勘查”专业本科地球化学课程教材。也可供地质勘探、地球化学、环境科学、土壤、海洋等方面的科技工作者及有关院校师生参考。

* * *

本书由刘英俊、李兆麟主审,经地质矿产部地球化学专业课程教学指导委员会于1986年11月召开的第一次全体会议审稿,同意作为高等学校教材出版。

* * *

高等学校教材
地 球 化 学
赵伦山 张本仁 编著

责任编辑:刘本立 陈磊

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

*
开本: 787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张: 25.625 插页: 4页 字数: 606,000

1988年6月北京第一版·1988年6月北京第一次印刷

印数: 1—9,000册 定价: 4.30元

ISBN 7-116-00146-8/P·130

前 言

本书是受地质矿产部高等地质院校教材编审委员会委托，根据1982年修订的“地球化学”课程教学大纲编写的；适用于地球化学与勘查专业本科，计划学时为100。对理科地球化学专业及其它地质类专业亦可作为教学参考书使用。

本教材是综合我系近30年来开办地球化学专业，以及在作者们多年教学经验的基础上编写而成的。书中除参阅了大量国内外专业文献外，还编入了我系近年来科研和教学的部分成果。与1979年版本比较，在保留该学科的基本理论和基本方法的原则下，全书体系重新调整，各章内容均加以充实和更新，增加了微迹元素地球化学、区域地球化学和环境地球化学等新章节。编写中加强了基础理论的阐述，同时对现代地球化学在解决基础地质课题及矿产勘查中的应用给予了充分的重视，通过实例分析和反复应用，帮助初学者建立地球化学思维。

全书除前言和绪论外共分十二章。其中前言、绪论、第二、三、五、六、七、八章由赵伦山编写；第一、四、九、十、十一、十二章由张本仁编写。全书稿经南京大学刘英俊教授和李兆麟副教授审定，于1986年在地矿部地球化学专业课程教学指导委员会会议上审查通过；根据会议提出的意见，作者又进行了修改补充。

本教材初稿得到於崇文教授、陈德兴副教授、北京钢铁学院黎彤教授、长春地质学院戚长谋教授、北京大学刘本立副教授认真审阅，提出了许多宝贵意见；耿小云、杜海燕承担了有关绘图、打印方面的组织工作，由我校绘图室清绘全部插图，在此对以上同志致以诚挚的谢意。

由于作者学识水平所限，加之时间紧促，书中不免还存在差错和疏误之处，恳切欢迎使用教材的师生和读者提出批评指正。

中国地质大学 赵伦山 张本仁

1987.7

目 录

绪论	1
0.1 地球化学的基本问题及定义	1
0.2 地球化学发展简史	4
0.3 现代地球化学及其发展趋向	6
0.4 地球化学研究方法	8
第一章 地球、地壳中化学元素的分布与分配	11
1.1 太阳系的化学成分	11
1.2 地球的结构和化学成分	26
1.3 地壳的元素丰度	31
1.4 元素在岩石和矿物中的分配	39
第二章 元素的结合规律与赋存状态	51
2.1 元素的地球化学亲合性	51
2.2 离子型键和离子的地球化学行为	57
2.3 类质同象和固溶作用	68
2.4 过渡族和亲硫元素结合规律——晶体场理论和分子轨道理论的应用	75
2.5 元素的赋存状态及其研究方法	81
第三章 元素的地球化学迁移	88
3.1 元素迁移的化学模型	88
3.2 水溶液中元素的迁移	93
3.3 地球化学中的氧化-还原反应	105
3.4 元素迁移的热力学控制	113
3.5 元素迁移的动力学控制	128
第四章 微迹元素地球化学	138
4.1 微迹元素及其分配的一般规律	138
4.2 岩浆作用中微迹元素分配和演化的定量模型	141
4.3 分配系数的测定及其影响因素	146
4.4 稀土元素的地球化学行为	150
4.5 微迹元素地球化学的应用	158
第五章 同位素地球化学	166
5.1 同位素分馏和衰变反应	166
5.2 铷-锶法年龄测定和锶同位素地球化学	172
5.3 铀-钍-铅法年龄测定和铅同位素地球化学	177
5.4 钾-氩法及其它地质计时方法	188
5.5 氢、氧同位素地球化学	194
5.6 硫同位素地球化学	201

5.7 碳同位素地球化学·····	208
第六章 常温水-岩体系地球化学·····	213
6.1 地表富水环境的地球化学作用·····	213
6.2 低温水解作用与硅、铝的迁移·····	222
6.3 氧化-还原体系中金属的富集作用·····	229
6.4 化学沉积岩·····	243
6.5 化学成岩作用·····	247
第七章 高温水-岩体系地球化学·····	252
7.1 水的深部循环与深源水溶液的性质·····	252
7.2 高温水溶液中矿物的溶解度·····	262
7.3 高温水-岩近似封闭体系的地球化学: 变质作用的水-岩反应·····	270
7.4 高温水-岩开放体系地球化学: 交代作用·····	277
7.5 热液成矿作用地球化学·····	283
第八章 硅酸盐熔融体系地球化学·····	291
8.1 部分熔融作用与岩浆的形成·····	291
8.2 硅酸盐熔体结构与岩浆的性质·····	302
8.3 岩浆的不混溶性及液态熔离作用·····	312
8.4 岩浆结晶分异作用地球化学·····	317
8.5 岩浆水流体相的分离·····	322
第九章 有机地球化学·····	327
9.1 自然界的有机物质·····	327
9.2 矿床的有机地球化学研究·····	336
第十章 外部地圈与环境地球化学·····	346
10.1 大气圈的成因及化学成分·····	346
10.2 水圈的地球化学特征·····	350
10.3 生物圈的地球化学特征·····	359
10.4 环境污染与环境地球化学·····	362
第十一章 历史地球化学·····	369
11.1 地壳的发展与演化·····	369
11.2 生物圈、大气圈和水圈的演化·····	372
11.3 地质历史过程中表生作用的发展·····	375
11.4 地质历史过程中内生作用的演化·····	377
第十二章 区域地球化学·····	381
12.1 现代区域地球化学的研究对象和任务·····	381
12.2 地球化学省及分区·····	383
12.3 区域地壳的地球化学演化·····	386
12.4 区域地质构造发展历史的地球化学分析·····	390
12.5 区域成矿的地球化学研究·····	396
附录·····	402

绪 论

人类赖以生存的地球,以及整个宇宙都是由永恒运动的物质构成的;从化学观点看,是由92种化学元素和354种核素组成的。存在于地球内部的不稳定核素自发地进行衰变,释出能量,提供地球物质运动的主要能源;于是岩石熔融、岩浆活动、火山喷溢、构造运动,造成全球规模的地质作用。这种持续几十亿年的地质构造变动不断地改变着地球的外貌和内部结构,也推动着92种元素及其同位素进行化合、分异、迁移、活动。地质作用经久不息,元素迁移演化不止。地球科学面对一个经历几十亿年发展演化,并且目前仍处于强烈变动中的“活”的地球。地质作用中不但形成了各种宏观的地质体,同时造成地质产物中不同的物质组成,以及元素和同位素结合状态的微观现象。正是这些宏观的和微观的地质现象记录着地球变迁的历史。地质科学的任务就在于准确地判读这一宏伟的自然“史卷”。

0.1 地球化学的基本问题及定义

地球是个极其复杂的物质体系。地球科学具有众多的分支学科,它们从不同侧面认识地球的过去和现在。地球化学着重从地球的化学组成、化学作用和化学演化,即物质的化学运动形式方面研究地球。

0.1.1 地球化学的基本问题

从学科角度看,地球化学是地质学与化学类基础科学相结合、渗透的边缘学科,它具有完全独立的研究思路,可对其概括如下:

1. 自然地质作用中除形成宏观地质体外,还造成了大量肉眼难以辨认的常量、微量元素和同位素成分的变化,以及它们之间的相互结合和赋存状态方面的微观踪迹,其中包含着重要的地质作用信息。应用现代分析测试手段观察这些宏观和微观的踪迹,可以深入揭示地质事件的奥秘。

2. 自然物质的运动和存在状态是所处介质条件的函数。地球化学把任一地质作用都看成是一种热力学体系;反应地质环境的体系物理化学条件,作用于具有独立性格的原子,使之产生有规律的变化。根据现代基础科学理论来解释变化的原因和条件,使地球化学有可能在更深入的层次上,认识地质作用的机制。

地球化学的这种科学思维可以概括为“见微而知著”。地质作用有规模宏大、时间持久、多次叠加和作用因素复杂的特点。为解析这种复杂的自然作用,必须观察和分析多种变量,多层次的指标,以便追踪历史。现代地球化学的研究成果已充分说明了这一科学思维的优势。

围绕原子在地质环境中多方面的变化结果及其地质意义的分析,形成了地球化学研究中的几个基本问题:

1. 地球和地质体中元素及其同位素的组成: 包括元素及其同位素的含量在空间、时

间及不同产状地质体中的变化,称为元素的分布分配问题。看起来纷繁的含量数据,包含着地质作用极重要的定性和定量的信息。如岩石学中根据 SiO_2 的含量可以确定岩石的大类;地球化学已查明,酸性岩浆岩含 Be 为 $1.6\sim 5.5\text{ppm}$, Cr = $4.1\sim 38\text{ppm}$, 而基性岩中: Be = $0.4\sim 1.0\text{ppm}$, Cr = $30\sim 200\text{ppm}$ 。在一定条件下根据微量元素的含量也能识别岩石大类,其鉴别效果与 SiO_2 指标是等同的。由此可见,地球化学可以应用更多方面的指标鉴别地质作用的属性。

2. 元素的共生组合和赋存形式: 原子是构成自然物质的具有独立性质的最小单位,也是地球化学观察的基本对象。各种原子构成宏观的地质体,同时又可以独立活动而不依附于地质体,当某一阶段的地质体消失以后,原子将重新组合,以新的结合状态继续活动。原子的存在状态反映地质作用的物理化学条件;如在常见地质环境中,金呈自然状态存在,而在络合剂 Cl^- 、 HS^- 等丰富的热液中 Au 被氧化为 Au^+ 和 Au^{3+} , 并组成络合物迁移。因此,元素的结合状态是地质作用物理化学条件的指示剂,元素的存在形式有成因意义。

3. 元素的迁移: 元素的地球化学迁移导致元素在空间上的位移及集中与分散的转化,是包含着体系的物理化学条件制约关系的动态过程。例如考查一条矿脉,根据成矿元素在矿体和有关岩石中分布上的变化及围岩的蚀变作用,常能追踪一段元素迁移的过程;通过矿石矿物和脉石矿物形成的化学反应可以推断成矿流体相的性质,从而查明元素活化、转移、富集的机制。元素的迁移是地球化学研究的核心问题。

4. 元素的迁移历史与地球的演化: 地球的历史是一个由大量地质事件构成的漫长的时间序列。它具有灾变和渐变相间,分阶段循环叠加,总体呈单向发展的特征。地质科学要认识这样一个复杂的过程,必须依靠那些能够在较深的层次上保留作用事件踪迹的地质证据。同位素和微迹元素组成上的变异常能提供最接近这样的证据。元素和同位素的迁移寓于地质作用之中,地质事件作用于共生微迹元素及核素的影响有可能越过后期叠加作用而被保留,通过揭示这种踪迹来解释地质作用过程,常称为微迹元素或同位素“示踪剂”。现代同位素地球化学和微迹元素地球化学已为地球科学“考证”前寒武纪历史,以致前地质记录的地球历史提供了一套完整的理论和工作方法。

综上所述,地球化学通过观察原子之“微”,以求认识地球和地质作用之“著”。其总的科学思路是:研究原子的行为是手段,而认识地球的历史和地质作用是目的。

0.1.2 地球化学的定义

对地球、地壳、某一地质体、以至其它自然作用产物,都可以从上述几个基本观点研究其形成和演化历史。这便形成了地球化学独立的研究任务、理论观点和方法。地球化学大约从20世纪初形成成为独立的学科,历经70余年历史。虽然对它的研究范围、任务的认识存在某些演变和发展,但其基本的研究方向和科学思维没有改变,这就是我们对地球化学定义理解的基本点。

本世纪20年代 B.M.维尔纳斯基(1922)给地球化学所下的定义是:“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、它们在空间上和时间上的分配和运动,以及它们在地球上的成因关系”。在同一时期, A.E.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”。从 30

年代V.M. 戈尔德施密特(1933)开始,把地球化学的研究扩大到整个地球,戈氏的定义为:“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”。经典地球化学家给出的定义可以代表地球化学发展的一个历史阶段,即研究“地壳中的原子”及“元素行为”的阶段。

近二十多年来,随着宇宙空间探测技术的迅速发展,对于地球以外星体化学的研究工作也愈益增多,这就使得地球化学家把研究宇宙化学的内容也包括到地球化学的研究领域之内,并给地球化学规定了研究范围更加广泛的定义。例如,美国全国地球化学委员会地球化学发展方向小组委员会1973年以美国国家科学院的名义编写的《地球化学的发展方向》(《Orientations in Geochemistry》)一书中给地球化学以如下的定义:“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”。“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;海洋与大气的化学演化;岩石中有机质的化学”。1982年梅森在其第4版的《地球化学原理》中提出“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”。1985年涂光炽提出地球化学的定义为“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”。

现代学者对地球化学的理解不但研究范围扩大了,同时对地球化学研究的出发点也从“地壳中的原子”和“元素的行为”发展为地球的“化学组成”、“化学演化”,以至“地球和行星演化中的所有化学方面”。因此,地球化学的中心课题是通过观察原子的行为认识地球及其它自然客体。

根据以上理解,1979年本书给出“地球化学是研究地壳和地球的化学成分以及元素在其中分布、分配、集中、分散、共生组合与迁移规律、演化历史的科学”的定义。简洁表述之“地球化学是研究地球及有关宇宙体的化学组成、化学机制和化学演化的科学”。定义强调了地球及其组成部分仍是地球化学研究的主要对象,而地球化学的基本研究内容则是发生在地球内部的各种自然作用体系的动态机制和演化历史。

0.1.3 地球化学的学科特点

根据定义和几项基本问题可将地球化学的学科特点归纳如下:

1. 作为地球科学的一个分支 地球化学研究的主要对象是地球、地壳及地质作用。因此它是地球科学的一部分。地球化学的研究途径、思维方法更接近地质学,常是针对自然作用过程提出问题,通过地球化学理论和方法进行研究,最后得出对自然作用认识的结论,如地质认识的结论。

2. 着重于化学运动形式 地球化学着重研究地质作用的化学运动规律,以此与构造地质学及古生物学区分。与地学其它研究物质成分的分支相比较,地球化学以观察原子为出发点,它研究原子活动的整个历史,包括元素的富集状态和分散状态,以及元素的固结形式和固结前的呈流体状态迁移的形式;地球化学重视研究微量元素以及同位素。这样地球化学就与矿物学和岩石学、矿床学的研究内容区分开来。这些兄弟学科之间一些研究方法和理论基础是相通的,同时地球化学的基本原理具有更普遍、更深刻的意义。因此,现代地球化学是地质科学中研究物质成分的主干学科,它兼具分支学科和基础理论学科的双重特点。

3. 以化学类科学为理论基础 包括无机化学、有机化学、物理化学、热力学、胶体化学、化学动力学, 其他自然科学的基础还有物理学、数学等。广泛深入地应用基础科学的理论和方法研究地球物质运动是地球化学的优势。一般地讲, 化学元素及其化合物(矿物)的基本物理化学性质和行为在自然条件下和实验室中没有本质的差别。这就使地球化学在考查元素的自然行为规律时具备了强有力的理论依据。地球化学在推动地质科学定量化和预测化的进程中起着带头学科的作用。

4. 与相邻学科之间的相互渗透 地球化学重视吸收相邻科学的成果。如地质学、海洋学、天文学、土壤学等, 并与他们相互结合、相互渗透, 繁衍出众多的地球化学的分支学科。

5. 理论性与应用性 地球化学是在密切关注人类生活的各项实际活动中发展前进的, 从矿产资源的勘查利用到关系人类健康的环境规划和治理问题, 都是地球化学研究的课题。因此, 地球化学是理论性和应用性都很强的学科。

6. 年青的发展中的科学 地球化学只有70多年的历史, 与老学科相比应属较年青的分支。但由于它占有边缘学科的优势, 在短短的历史中迅速发展, 新资料不断积累, 理论和方法接连更新; 特别是近10多年来地球化学取得了突飞猛进的发展。当然地球化学学科还有不成熟性的一面。这正需要我们不断地开拓推进。

0.2 地球化学发展简史

0.2.1 地球化学开创时期

地球化学是20世纪的新兴学科, 但地球化学的萌芽思想却源远流长。早在我国2500多年以前编的《山海经》中便描述了70多种金属和非金属矿物及其产地; 西周时期的“五行”说把自然物质划分为水、火、木、金、土, 是人类最早的对地球物质状态的分类。“五行”说是元素概念的萌芽, 并提出“和实生物”(五行之间相互结合产生新物体)规律。距今1500年前的南北朝时期的《地镜图》中有:“草茎赤秀, 下有铅; 草茎黄秀, 下有铜……”的记述。古代希腊人在《论石头》一书中描述了16种矿物和岩石的属性。亚里斯多德把地球物质运动看成是四元素(火、气、土、水)与四性(热、冷、干、湿)相结合而变换转化。这些初期对地球化学现象的观察和描述, 反映了人类在征服自然和利用自然的斗争中所经历的共同历史和取得的认识。后期人类关于地球化学方面的知识散见于矿业、地理、医药、水文、陶瓷等方面的生产经验中。

十八世纪随着近代地质学的建立和原子理论的发展, 地球化学资料和认识在矿物学和矿床学的研究中迅速积累起来。1838年瑞士化学家申拜因(Schönbein)第一次提出了“地球化学”这个名词。1842年他预言“一定要有了地球化学, 才能有真正的地质科学”。“可以断言, 未来的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”。

在整个十九世纪, 地球化学资料是地质学和矿物学研究的副产品。它们主要是矿物、岩石、自然水和气体的分析数据。自从1884年美国地质调查所成立和克拉克(F. W. Clarke)任主要化学师以来, 一个对地球进行化学研究的中心就在美洲大陆建立起来。

克拉克直到1925年在这方面工作了41年。他以化学方法系统分析了世界各大洲各类岩石、水和气体的样品，致力于探讨岩石圈、水圈和气圈的平均化学成分。1908年克拉克著《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种元素平均含量的总结资料。此后的近二十年中再版五次，1924年发行的最后版本至今仍不失为有重要价值的资料。因此，该书被公认为经典的地球化学著作。克拉克是地球化学的最早奠基人之一。

1905年在美国华盛顿卡内基研究所(Carnegie Institution)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(模拟实验)和将物理化学原理应用于地质过程，大大推动了地球化学的发展。

在同一时期，一个新的地球化学学派在挪威组成。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工作而驰名于世界。戈尔德施密特1911年毕业于奥斯陆大学，他的博士论文，克利斯提阿尼阿地区(奥斯陆旧称)的接触变质作用(Die Kontaktmetamorphose in Kristianiagebiet)就是对地球化学基础理论的一个贡献。该文运用相律来研究页岩、泥灰岩和石灰岩中由接触变质作用所引起的矿物成分变化，并证明了可以引用化学平衡原理来研究这些变化。

从1922到1926年戈尔德施密特与他的同事应用X射线衍射技术(1912年由劳埃所发现)研究许多化合物的晶体结构，由此为阐明元素在结晶物质中的分配规律和支配因素建立了坚固而广泛的基础。他应用自己所创立的晶体化学原理，通过定量光谱分析的方法，开始研究个别元素的地球化学。1933年他总结提出了晶体化学第一定律，并成功地运用原子和离子半径以及极化效应来阐明元素的共生组合和类质同象，并拟定了元素的地球化学布类。在他去世后，他的部分研究成果由缪尔(A. Muir, 1954)编辑成为专著《地球化学》，也被公认为经典的地球化学著作。

在本世纪二十和三十年代，一个重要的地球化学学派在苏联发展起来(在十月革命前的俄国已开始)。维尔纳斯基(В. И. Вернадский, 1863—1945年)和其年青的同事费尔斯曼(А. Е. Ферсман, 1883—1945年)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方向，他认为研究矿物学必需具有地壳中元素分布和迁移的知识。他对元素共生，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年出版了他的专著《地球化学概论》。

费尔斯曼在本世纪三十年代，对当时积累的大量地球化学资料进行了系统全面的理论总结，他创立了地球化学过程能量分析的原理和方法。费尔斯曼对伟晶作用的地球化学有很好的研究，并在区域地球化学方面做了开创性的工作。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，并于1940年写成《地球化学及矿物学找矿方法》。1934到1939年间，费尔斯曼写成了巨著《地球化学》四卷集。

总之，在地球化学发展的历史中，曾经经历了较长时期的资料积累阶段，然后主要由于克拉克、戈尔德施密特、维尔纳斯基和费尔斯曼的巨大工作，才使地球化学从原来分散的资料描述发展成为有系统的理论和独立方法的科学。

0.2.2 我国地球化学发展概况

在解放前，我国地球化学领域研究非常薄弱，专门性的工作进行得不多，大多数地球化学研究结合在矿物学、岩石学和矿床学工作中进行。如对我国铜、钨、锡、锑、汞等矿

床成矿规律的研究中都积累了有关地球化学的资料。

新中国成立后,地球化学在我国得到了重视和发展。1956年制定的十二年科技发展长远规划中提出了要大力发展地球化学。早在五十年代初地球化学探矿方法在地质矿产部和冶金地质系统开始进行试验,并迅速推广使用。在建国初期的地质找矿工作中大规模地进行了土壤、分散流和基岩地球化学测量。1958年中国科学院系统内建立了地球化学研究室,不久扩大为中国科学院地球化学研究所。50年代末到60年代初在全国几所高等院校先后设置了地球化学专业教研室或系。此后,地球化学多种领域的研究工作和地球化学探矿活动就在我国一些研究机构、院校和野外地质队蓬勃开展起来,并取得了一批可喜的成果。在新中国建立后的十七年中,我国地球化学事业取得了长足的进展。

最近十多年是我国地球化学学科重新振兴和迅速前进的时期。先后又有一些高等学校建立了地球化学或勘查地球化学专业或教研室,专业队伍迅速扩大。加强了中国科学院贵阳地球化学研究所、地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所、核工业部北京地质研究所等几个研究中心。围绕国家“六五”、“七五”等建设任务开展了成矿作用地球化学、勘查地球化学、区域地球化学、同位素年代学、稳定同位素、微迹元素地球化学、实验地球化学、环境地球化学、有机地球化学以及陨石学、宇宙化学、地幔地球化学等多方面的研究工作。遍布全国分属各系统的地质找矿部门的化探工作量成倍、几十倍地增长,找矿效果显著。1978年地质矿产部部署了全国范围的1:20万化探扫面任务。围绕各种任务建起一批具有较先进测试设备和技术实验室、计算中心。陆续出版了一批专题著作和教科书。创办了《地球化学》等数种专业性刊物。召开了多次学术交流会。经过十多年的努力,我国地球化学科学水平迅速提高,在理论研究和应用领域内都取得了丰硕的成果,其中在某些课题上已经达到了国际先进水平。

0.3 现代地球化学及其发展趋向

大约从七十年代开始,在方法上: X光荧光分析、等离子光量计、精密质谱仪、电子探针、电子计算机等测试和计算技术的应用和改进;理论上: 化学热力学、化学动力学和量子力学的引入,以及当时地质学中板块理论的崛起和随之而来的对地幔的兴趣,以及登月、陨石资料的积累等多方面因素的促进下,使地球化学研究异常活跃。地球化学理论和方法迅速渗透到地质各个领域,包括当时有紧迫意义的应用课题。地球化学突破了原来的范围,而扩展到许多自然作用体系,并以解决各领域的理论和实际问题为主要目标。从此地球化学的发展历史进入一个新的阶段,可称为现代地球化学阶段。现代地球化学的主要特点是: 建立了较完整的地球化学理论体系,形成了独具特色的地球化学研究思路,已制定出一套成熟的工作方法,在解决一些理论和实际问题中起着重要作用。

地球化学与相邻科学相结合,是它取得成果和不断开拓的重要因素。据涂光炽,目前得到公认的地球化学分支学科可以列出20多个,这些分支大多有一定的研究领域和明确的研究任务,在理论上和方法上均自成体系。

如按研究的范围划分,有宇宙化学、地幔地球化学、区域地球化学;按观察对象划分有同位素地球化学、元素地球化学、微迹元素地球化学、有机地球化学、生物地球化学等;按地质作用有: 岩浆作用地球化学、变质作用地球化学、沉积作用地球化学、成矿

作用地球化学、热液作用地球化学等；与相邻学科杂交形成的分支有：构造地球化学水文地球化学、土壤地球化学等；应用性分支有：勘查地球化学、环境地球化学、石油化探、地热地球化学等；此外，主要以应用实验手段研究地球化学的分支有物理地球化学、实验地球化学和包裹体地球化学等。现代地球化学已成为一个枝叶繁茂的学科。

现就最近10多年来地球化学各分支所取得的主要成果概述如下。

1. 同位素地质年代学 同位素“地质时钟”的成果被地球科学普遍承认和引用。近年来铷-锶等时线法和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始值理论受到很大重视，是研究地球早期演化历史的得力指标；钐-钕法计时已成熟，Nd同位素地球化学在解决前寒武古老变质岩的演化，追踪古老地壳生长历史，以及研究地幔等提供了新证据。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期地质年代表。重稳定同位素演化理论的成果使同位素年代学突破了单纯“计时”的界线，而成为地质学家剖析复杂地质历史的得力手段。

2. 稳定同位素地球化学 对同位素分馏的物理机制进行了理论探讨，大批的实验数据补充并精确了同位素分馏系数理论值。进行了S、C、O等同位素分馏与pH、Eh变量关系的理论计算。稳定同位素地球化学为成岩成矿作用研究，在解决物源、流体相性质、物理化学条件、以及叠加、混合作用的判断方面提供了有说服力的定量证据。

3. 微迹元素地球化学 几年内奠定了理论基础，推导出岩浆分离结晶和部分熔融作用的定量模型，对判断岩浆的成因、物源、部分熔融条件以及结晶分异进程都能提供有效的定量标志。目前已发表了大量元素在两相之间的分配系数实验结果。矿物-微量元素温度计和微量元素指示剂的理论和方法积累了新的资料。稀土元素之间的分异有类似同位素示踪剂的意义。稀土分配曲线法广泛应用于研究花岗岩的成因，火山岩产出构造环境，成岩成矿作用的相互关系，以及地壳、陨石、月岩等体系的分异演化对比。

4. 实验地球化学 目前除常规的高温高压实验外，正向高温超高压体系（ $t=2500-3000^\circ\text{C}$ ， $p\approx 1.2\times 10^5\text{MPa}$ ）方向发展；已达到接近上地幔的条件。近几年发展了高压条件下挥发分分压控制技术，以及体系的酸碱缓冲剂方法。对高温流体相从熔融体中的分馏机制，热水溶液的性质以及成矿元素的络合物形式迁移等积累了大量的资料。目前实验地球化学已扩大到同位素分馏实验，以及各种地球化学定量公式常数的测定等。

此外，包裹体地球化学研究，包体同位素成分测定，各种微区观察测试方法的应用，以及元素赋存状态的研究，超微量分析技术的研制等几乎已成为地球化学的专用手段，并取得了进展。

5. 物理地球化学 近年来，高温高压溶液地球化学研究取得了明显成果，对超临界状态的水-岩体系的许多反应机制积累了大量的实验和相图资料。这些成果对变质热液的化学性质和行为提供了理论依据。七十年代赫格森等提出的“质量迁移理论”及一整套数学模拟体系受到重视，为应用化学热力学和动力学理论综合研究热液成矿和蚀变反应提供了一种途径。

6. 有机地球化学 有机物质是地球化学研究的重要组成部分。近年来，应用有机化学理论对生油及石油演化机制的研究获得了进展，对评价沉积盆地的成油条件，勘探油气田有重要意义。利用烃类等有机指标开展的石油化探在国内、外都已取得了找矿效果。

在陨石及古老岩石中发现和研究氨基酸等有机化合物是地球化学最令人振奋的成果。这些碳氢化合物可以看成是地球的前生物期，生命的存在形式，为人类揭开生命起源的秘

密提供了可贵的信息。由于不同的地质时代中存在着不同的有机化合物分子，“化学化石”的概念已被提出。对前寒武纪岩石中有机化合物分子研究，将能对古生物化学提供记录，并为认识前寒武纪的地质历史开辟新的途径。

以上是一个概略的综述，但应强调上述领域在20多个分支中具有关键性的意义。应用这些新的成果去研究各具体的地球化学领域并推动地球化学的发展。

当代地球化学发展动向的主要特征可概括如下：

(1) 各种精密、灵敏、高效分析技术的引入，微区、微量观测方法的开拓，实验模拟技术的改进与提高及电子计算机的普遍应用，以至宇航、深钻、深海探测等开阔了人们的视野，增大了信息量，人类得以更全面深入地观察地球。

(2) 基础科学成果的引入和广泛运用，提高了地球化学的理解能力和认识深度，使地质科学向量化、模型化、预测化的方向大大推进了一步。

(3) 地球化学广泛吸收相邻学科的成果，相互结合渗透，开拓新领域，共同促进自然科学的发展繁荣。

(4) “地球化学正在进入一个全面地对自然过程进行广泛的数字模拟的阶段”，“它包含了与它有关的一切科学的化学方面”。研究一切自然过程的化学机制是现代地球化学的突出趋向。

(5) 地球化学对解决与人类息息相关的诸如矿产资源、能源、环境以及地震等问题提供了实际的成果。地球化学与兄弟学科一起为解决自然科学的重大基础理论问题——生命起源、地球与天体的演化、元素的合成等起着越来越大的作用。

0.4 地球化学研究方法

作为地质科学的一个分支，地球化学的工作方法基本遵循地质学的思维途径，如第一性事实资料来自对自然对象的观察和测试；在地质时间、空间结构中整理和综合资料；事实规律的统计性特征；反序地追踪历史；结论的推断性和多解性；以及认识的反复深化等。因此，实际地球化学工作中应重视基础地质资料：如各类地球化学样品必须有明确的地质产状的代表性，地球化学的研究结果应落到解决地质认识或找矿问题上；一般讲地球化学研究结果也应对照宏观地质事实互相验证。这一切都基于一个根本的出发点，即一切地球化学作用都是寓于宏观的地质及其它自然作用之中。常规的地质学野外及室内工作方法都适用于地球化学研究，但又不限于此，地球化学工作还有一些专门的内容和要求。

0.4.1 地球化学野外工作方法

1. 宏观地质现象的时空结构观察 在原有地质工作基础上查明区内地层、岩体、构造变动，以及矿化和蚀变现象的空间展布，时间顺序，相互关系的性质；各种地质体的空间产状、延深、侧伏；岩体的分期分相，蚀变分带，矿化分期等现象。应特别注意地质体的定量估计。总之，一切基础地质资料都有地球化学意义。

2. 野外地球化学问题研究 野外直观的地球化学现象的观察和研究，能解决许多问题，是室内研究所不能代替的。这就要求野外工作中注意观察地质体物质成分、作用物理化学条件，以及直观化学反应现象。如岩体矿物成分，地层的岩性，矿脉和蚀变带的矿物组合和交替规律；直观化学反应现象，如矽卡岩化，脉旁蚀变，矿物的氧化作用等。一些

标型矿物及常见矿物中杂质元素的存在表现在晶形、颜色、比重、光泽等的变化,都能提供一定的地球化学信息。构造断裂、接触带等提供流体迁移的通道,也是有利化学反应的场所;构造裂隙的性质(张性或压性)指示体系的开放程度及温度和压力梯度。总之,从野外观察可以得出对地球化学问题的初步认识,这是深入研究的基础,也是采样的依据。

3. 地球化学样品采集 首先要根据研究任务的需要确定应作哪些室内研究测试项目;然后根据测区地质情况和工作条件选择最有效,又经济可行的测定方案和具体的采样对象(岩石、矿物、土壤等),样品布局、数量及原样重量。这一切都以对研究区地质特征的认识和测试方法技术的了解为前提。在样品的布局设计中应注意以下三个问题:

(1) 样品的代表性:样品应有明确的代表性,代表野外观察中确定的某种产状的地质体,样品力求未受后期叠加,为采集有代表性样品,详细区分各地段后期叠加的程度是必要的;能保留原来化学成分和结构的残留体、捕虏体、稳定碎屑颗粒、残余斑晶等有重要意义。

(2) 样品的系统性:为了从比较中说明问题。对研究对象空间上,时间上,不同成因产状的样品应构成一个系列。如围岩蚀变样品,除应包括各蚀变带的剖面以外还应采集未受蚀变的岩石。研究一个矿层,采样应包括上、下层位以及含矿层位的不含矿地段。

(3) 样品的统计性:地球化学现象同其它地质现象一样有统计性规律,要定量地描述地质事实需用数理统计学方法。因此,具同样代表性的样品常由一组样构成。样品的数量根据研究的需要、地质体规模大小以及测试的难易程度而定。在地质多元统计中大子样 $n > 50$,小子样 $n > 15$ 。总的讲,样品数量愈少,采样的代表性要求愈高,分析测定的精度要求也相应提高。

0.4.2 室内研究方法

地球化学室内研究工作是多方面的,从常规的岩矿研究到复杂精密的测试,根据任务的需要和条件选择。

1. 灵敏精确的分析测试方法 地球化学经常处理的元素含量为克拉克值的级次。因此,需要精密的分析技术,灵敏度一般要求达到 $10^{-4} \sim 10^{-7} \%$ 。目前应用现代分析仪器可以获得一切地球化学研究需要的精度和灵敏度。如测金,用化学光谱法灵敏度可达0.1 ppb,中子活化法可达0.04 ppb。

常用的分析方法有:发射光谱法、原子吸收光谱分析、火焰光谱分析、离子选择电极、极谱分析、X光荧光光谱、中子活化、等离子体光量计分析、质谱分析以及各种专项分析技术,如测汞、测金、放射性测量等。一个最佳的工作设计所选定的测定方法只要灵敏度满足需要,精度适当即可,避免盲目提高精度和过多的测试项目。

2. 元素结合形式和赋存状态的鉴定和研究 对不形成独立矿物的元素,应研究其赋存状态。方法包括:晶体光学法、物性和物相分析法、X射线分析法、以及各种微区分析测定如电子探针等。还有一些专用的赋存形式研究方法,如偏提取法、电渗析法、放射性乳胶照象法等。

3. 作用物理化学条件的测定和计算 包括测定法和算法两类。如包裹体测温、测压技术;微量元素温度计,矿物温度计,同位素温度计等为测定和计算相结合的方法。作用热力学参数还应包括体系pH、Eh、 f_{O_2} 、盐度、离子强度、矿质浓度等参数计算。自然作用的时间参数应用同位素地质年代学等专门的测定和计算,给出地质事件的时间顺序

和作用进行的速率。

4. 实验模拟自然作用 在实验室条件下重现自然作用过程。这里包括各种高温高压体系的专门设备的实验技术, 以及大量的常温常压下的实验研究。实验地球化学使人们有可能考查地深、天体、以至地质历史中发生的地球化学过程。

5. 观测资料的多元统计处理和计算 多元统计理论和电子计算机技术在地球化学研究中的应用, 提高了资料整理的科学性。数据资料的利用率和计算工作效率; 同时数学理论和方法的应用对深入揭示地球化学规律, 科学地描述地球化学现象起到推动作用。目前对许多地球化学过程用数学模型化表述。地质现象的参数化, 以及对多变量、多组反应的地球化学开放体系的数学模拟计算等方面都展示了极有吸引力的前景。

地球化学的研究方法和实验手段日新月异, 要求初学者不断掌握, 善于应用这些方法。但在实际工作中也要充分运用常规实验手段开展工作。

主要参考文献

- [0.1] 武汉地质学院地球化学教研室, 1979, 《地球化学》, 地质出版社。
- [0.2] 南京大学地质学系, 1975, 《地球化学》, 科学出版社。
- [0.3] 余光炽等, 1984, 《地球化学》, 上海科技出版社。
- [0.4] 中国科学院地球化学研究所, 1980, 《70年代地质地球化学进展》, 贵州人民出版社。
- [0.5] 魏菊英, 1986, 《地球化学》, 科学出版社。
- [0.6] 戚长谋、邹祖荣、李鹤年, 1987, 《地球化学通论》, 地质出版社。
- [0.7] 美国全国地球化学委员会, 1973, 《地球化学的发展方向》, 中国地质科学院地质矿产所编译, 1978。
- [0.8] 布朗洛, A. H., 1978, 《地球化学》, 中译本, 地质出版社。
- [0.9] 戈尔德施密特, V. M., 1951, 《地球化学》, 中译本, 科学出版社。
- [0.10] 克洛德热昂·阿尔莱格特, 吉拉·米夏德, 1974, 《地球化学导论》, 中译本, 地质出版社。
- [0.11] Henderson, P., 1982, *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press.
- [0.12] Krauskopf, K. B., 1979, *Introduction to Geochemistry*, Sec. Ed., McGraw-Hill Book Company.
- [0.13] Mason, B. and Moore, C. B., 1972, *Principles of Geochemistry*, Fourth Ed. John Wiley & Sons.
- [0.14] Тугаринов, А. Н., 1978, *Основы геохимии—краткий курс*, Атомиздат, Москва.
- [0.15] Войткевич, Г. В. и Закруткин, В. В., 1967, *Основы геохимии*, Москва, Недра.
- [0.16] Щербина, В. В., 1972, *Основы геохимии*, Москва, Недра. 296с.

第一章 地球、地壳中化学元素的分布与分配

地球是太阳系的一个天体成员，它与整个太阳系具有成因联系及统一的物质组成。研究太阳系及地球等的成因和元素的起源具有重要意义，而且也为理解地球形成以后的演化历史，地质和地球化学作用过程的发展以及元素的迁移和分配规律提供必要的基础。

上世纪末，人们对于地壳的化学成分已经有了初步了解，并在本世纪初通过简单的光谱技术在一些恒星上发现许多种与地球上同样的元素，因而逐步产生了整个宇宙可能由相同的元素构成，并具有某种总体成因关系的想法。从此，研究元素丰度的工作就由地壳、地球扩大到太阳系和可以观察到的宇宙的其余部分。并且在天文学、天体物理学和核子物理学等的紧密配合下，朝向探索元素的起源、太阳系和地球等的形成与演化以及元素在地球内部的原始分布和以后的分异演化等方向发展。近年来，由于宇航技术的迅速发展，人们在上述各个领域均取得了较大的进展。

由于放射性同位素年龄测定技术的应用及长寿命和短寿命放射性同位素研究资料的积累，人们已倾向认为太阳系的化学元素应起源于 $70-80 \times 10^8 \text{a}$ 以前；而行星（包括地球）的形成则在 $46 \times 10^8 \text{a}$ 以前，并且形成过程可能是在较短的时间间隔内完成；地球上第一次出现生命物质的时间大约在 $35 \times 10^8 \text{a}$ 以前，而人类的出现仅为2Ma之前。在经典地质学中较详细研究过的地质时代仅为地球整个历史的最后 $5-6 \times 10^8 \text{a}$ 。虽然地质时代应当包括时间更为悠久的前寒武纪（长达约 $40 \times 10^8 \text{a}$ ），但是元素在地质历史之前，就已经经历了漫长的演化和分异过程。元素的原始分布状态必然会深刻地影响着后来的地质历史时期中的地球化学过程。

1.1 太阳系的化学成分

太阳系由太阳、行星、行星物体（宇宙尘、彗星、小行星）和卫星所组成，其中太阳集中了整个太阳系99.8%的质量。

行星沿着椭圆形轨道绕太阳而运行。在它们中间可以划分两种类型：接近太阳的较小的内行星——水星、金星、地球、火星，也称类地行星；远离太阳的大的外行星——木星、土星、天王星、海王星和冥王星。在火星和木星之间存在着数以兆计的小行星（小行星带）。它们的大小相差极大，其中最大的谷神星直径达770km。据估计，直径大于10km的小行星有 10^4 个，而直径大于1m的则有 10^{11} 个。有些小行星的轨道是横切过行星的轨道。在陨落到地球上来的陨石中，已经发现有两颗的轨道曾位于小行星带内。

确定太阳系或宇宙元素丰度的途径计有：（1）直接分析测定地壳岩石、各类陨石和月球岩石的样品；（2）对太阳及其它星体辐射的光谱进行定性和定量测定；（3）利用宇宙飞行器对邻近地球的星体进行就近观察和测定，或取样分析；（4）分析测定气体星云和星际