

# 电子图书



信息技术的结晶

人类文明的载体

网络的基本资源

## 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

## 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。

# 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。要从其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，是要弄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 ( $\text{Pb}^{2+}$ ) 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 ( $\text{K}^+$ ) 而进入钾长石；在热液作用中，当有二价硫离子 ( $\text{S}^{2-}$ ) 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  $\text{Pb}^{2+}$ ，可与硫酸根结合形成铅矾 ( $\text{PbSO}_4$ )，也可以与碳酸根结合而形成白铅矿 ( $\text{PbCO}_3$ )。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、锑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. Washin - gton) 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 ( . . . , 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. Goldsmidt, 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。如按研究的空间范围划分，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，用钨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《*Geochemistry International*》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。

### 4. 我国地球化学的发展

我国的地球化学事业是在新中国成立以后才逐步发展起来的。1958年在中国科学院系统内建立了地球化学研究室，1964年扩大成为中国科学院地球化学研究所。50年代末在某些高等学校中设置了地球化学专业或系，70年代末又有一些高校建立了地球化学或勘查地球化学专业和教研室，专业研究队伍迅速扩大。我国地球化学工作者根据国民经济发展的需要，围绕国家“六五”、“七五”等建设任务和项目开展了一系列的工作，包括成矿作用地球化学、勘查地球化学、区域地球化学、同位素和微量元素地球化学、实验地球化学、环境地球化学和有机地球化学等，形成了自己的特色。使地球化学研究水平不断地提高。目前在理论研究和应用领域内都取得了丰硕的成果，其中在某些方面达到了国际领先的水平。

我国于1978年成立了中国矿物岩石地球化学学会，下辖十几个专业委员会。学会先后出版了《地球化学》、(中、英文版)、《岩石学报》、《地

质地球化学》、《矿物学报》和《矿物岩石地球化学通讯》等刊物，促进了学科的发展。

### 1.3 地球化学的研究方法

除了学习地球化学中所阐述的各种基础理论和知识外，了解地球化学的研究方法，研究这些理论和规律是怎样被发现的，以及对地球物质的认识怎样逐步深入，同样具有重要意义。

地球化学作为地学和化学的边缘学科，它的研究方法自然离不开地学和化学的理论、观点和方法，同时它又融进了现代技术和某些自然科学中的最新成果，因而形成了自己的特点。

#### 1.3.1 地球化学的一般工作方法

由于地球化学的任务就大多数而言，是研究可以直接观察到的地球表面上露出的各种物质，因此就不能脱离地质科学所通常采用的方法。即在明确工作目的和任务的情况下，首先进行野外地质考察。包括系统、全面的野外地质地球化学观察，地质编录与制图，合理采集样品。要了解研究对象的地质位置、产状和特征，观察岩性及结构的变化，查明矿物的共生组合、生成顺序和原生次生的变化等。野外工作常常是解决地球化学问题很关键的一步，是不能轻视和忽略的。从野外观察所得出的初步认识，是深入研究的基础，也是采样的依据。

野外考查的一项任务是采集地球化学样品。采样首先要根据研究任务确定室内工作的项目，然后根据地质情况选择最有效、可行的采样对象，数量和样品分布。在样品的布局中特别要注意如下问题：样品的代表性，即样品代表了野外观察中所确定的某种地质产状的物质；样品的系统性，即样品在研究对象的时间、空间及产状的适当配置；样品的统计性，即样品的数量，根据研究的性质和目的，确定既能解决问题又经济可行的样品数量。

野外考查采样之后，便是室内工作。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、精密的测试和实验，需根据任务的需要和现实条件而定。

地球化学的发展是和近代分析测试技术的提高密切相关的。各种现代分析方法，包括火焰光度分析、发射光谱分析、原子吸收光谱分析、离子选择电极分析、极谱分析、X 光荧光光谱分析、等离子体光谱分析、中子活化分析、电子探针离子探针分析和质谱同位素稀释法分析等都被广泛的应用于各类地球化学问题。分析方法的选择依据是满足一定的灵敏度和精度，避免盲目性。

室内的另一项工作是对元素的赋存状态和结合形式的鉴定和研究。如晶体光学法、X 射线分析法、物性和物相分析法、电镜分析法、以及红外、拉曼等各种波谱学研究。

此外，在实验室内模拟各种自然作用，进行高温高压、常温常压的实验研究，包裹体温度压力测定也是经常要用的。还有一些工作是在分析测试的基础上通过各类计算求得地球化学作用的有关物理化学条件。如体系的 pH，Eh、氧逸度、离子强度等。自然作用的时间参数用同位素年代学的专门方法计算。

在综合野外和室内工作的基础上，对所研究的问题进行由表及里、由浅入深、去伪存真的分析，以达到对问题的深化。对于复杂的地球化学现象和

问题，这种由野外到室内、由实践到认识的过程，不是一次能够完成的，需反复多次进行。

### 1.3.2 地球化学模式研究法

所谓模式研究是对地球化学作用和其产物进行模型化、阶段化，以期发现地球化学作用、演化中最本质的东西。模式研究可以使被研究的问题由定性走向定量、半定量。模式是建立定量研究的基础。模式研究是近年来在地球化学和其他学科中一种常用的研究法。

现代地球化学之所以能够得到发展，是建立在以下几个基础之上的：高精度、高灵敏度实验技术的发展，获得了一大批同位素、微量元素、矿物相变反应资料，为定量解释提供了前提；同位素示踪和微量元素分配理论的提出，为地球化学开拓了新局面；与地球动力学理论相结合，使地球化学能够从微观现象中去把握整个地壳、地幔和地球的演化；与其他学科类比，找到了信息源综合分析和比较的研究方法，使地球化学有可能从地表看到地球深部，从现代看到过去。这些重要的基础使地球化学研究能够从定性逐步迈向定量，也为地球化学的模式研究奠定了基础。

当今世界是一个知识爆炸的时代，文献资料浩瀚，不可能全部查阅，即使是任何一个小的分支。因此教和学的重点不是灌输大量的知识，而是要去学习掌握知识的工具、分析问题的方法、能力。人的大脑如一台计算机，其容量是有限的，需要有相当多的单元来存放分析问题、分析数据的程序，而不是简单的数据。每一个人都应建立自己的知识网络，模式便是人们形成知识网络的最好方法。

模式研究应该包括两个方面，一是对问题的物理构思；二是进行数学分析。具体说来，建立定量地球化学模式应考虑以下几个重要内容：

1) 确定体系 体系包括两种概念。一是指你要进行研究的体系，可将它合理地分成若干部分。如要研究一个岩浆过程，可考虑分成岩浆房、围岩、岩浆源。如要研究地壳上地幔演化，就可粗略地考虑分成地壳、上地幔、原始地幔，或者更细致地把地壳分成上、下地壳，上地幔也可分成两个部分等。第二种是示踪体系，也就是记录上面要研究体系变化的示踪物质。它可以通过某一种手段检测出来，如同位素体系、微量元素体系等。研究体系的变化引起示踪体系相应发生变化，带上烙印，但示踪体系的变化又有其自身的独立性。如岩浆过程引起体系中放射性母子体元素比值的变化，但子体同位素组成变化有其自己的规律。地球化学模式研究目的就是应用后者揭示前者。

2) 信息源和反射信息 要建立地球化学示踪研究，必需找到信息源和反射信息（或信息）。反射信息比较明确，它就是地质体系中现在观察到的岩石、矿物、元素、同位素的有关数据，是经过一系列过程最终留下的信息。而信息源不是显而易见的，要进行挑选，信息源的确定必需要有一定的思考与技巧。很多学科常常要借助于信息和信息源相比较的方法。如地球物理应用地震波作为信息源去研究地球的内部结构，记录反射回来的地震波；核物理中用一定的源，如X射线、中子、各种粒子去轰击研究的靶，然后记录从靶中反射出来的信息。要分析一个电路的工作状态，需先输入一个电信号，然后测量输出端的各种电学参数。这些物理学的方法中信息源是很清楚的，从信息源到反射信息的过程时间也很短，一般在小时，分、秒或更短的时间

内，干扰的因素相对较小。再如要测定一个大水库水体的质量，可以加入放射性强度为  $a_0$ ，质量为  $m$  的示踪剂，如  $^{22}\text{Na}$ 。混合后测定水的放射性强度为  $a$ ，由于时间短，可以不考虑放射性衰变，则水体的质量  $M = m \cdot a_0/a$ 。如果水体是流动的，问题就变得复杂一些，通过校正计算，还容易解决这一问题。以上所谈，都是利用人工信息源的办法。但是如果研究的对象是整个海洋，要了解海洋的地球化学和动力学过程，那就不可能借助人工加入信息源的办法，只有靠天然信息源。人们终于找到了这一类天然信息源，如宇宙线在大气中产生、并不断地进入海洋的  $^{14}\text{C}$ ， $^{39}\text{Ar}$  等放射性核素。通过测定海洋中不同部位的  $^{14}\text{C}$  和  $^{39}\text{Ar}$  强度，并运用一定的模式（如箱状模式）分析，就能了解海洋过程。地质过程由于时间长达几百万年，甚至几亿年，不能应用人工信息源，而且干扰因素很多，尤其像地壳地幔体系的研究，情况就更复杂了。但仍可以设法找出合适的信息源。如在 Nd, Sr 同位素示踪研究中，常用测量值与原始地幔值的相对偏差值来表示其特征，它更能反映岩浆在地壳地幔的演化意义，原始地幔值就是一种信息源。应用信息与信息源比较研究方法的优越性，还可从稀土元素地球化学研究中看出。60 年代之前，利用稀土元素作图，不能很好地解释地质过程。然而应用了稀土元素球粒陨石标准化这一简单数字处理后来作图，就能说明很多的地质现象。因为我们把球粒陨石中稀土元素含量作为地球物质稀土演化的起点。这样，相互之间就容易进行对比，发现问题。

3) 制约 制约也同样包含两方面的含义，即条件制约和推论制约。在作模式推论之前必须要知道某些或一系列的条件制约。所谓条件，就是已知条件，或初始条件，或中间条件。它是根据以往的研究成果、新的实验资料和其他学科的研究结果而得出的。由于研究对象的复杂性，已知条件常常是一种可能性或一个大致的范围，或上、下限，这些便构成了条件制约。如要研究地球内部温度随深度变化的曲线，观察到的信息是地表热流，信息源是放射性元素释放的热能，条件制约是放射性元素在地球各层圈中的分布状况，重要层圈界面的高温高压实验资料和地球物理证据。如岩石圈、软流圈界面在 1200—1300，670km 界面处出现方镁石的相转变温度在 1960 左右等。推论制约是根据一定的演化模式与前提条件所推断的地球化学制约。如已知大气圈的质量为  $5.1 \times 10^{21}\text{g}$ ，大气中氩的分量为 0.93%。由于原始大气中不含  $^{40}\text{Ar}$ ，它是由  $^{40}\text{K}$  的放射性衰变而产生的，以此可根据放射性衰变定律推断地球中钾的平均含量下限应大于 55ppm。又根据地表热流的观察，可以制约地球中平均钾含量的上限应低于 440ppm。再如从元素的同位素比值可以推断元素起源的年龄。现在的  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  比值是 137.88，而根据核子合成的核物理理论，元素形成时的  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  比值只可能在 1—2 的范围内。由此可以得到推论制约：元素的形成年龄应在 50—60 亿年之间。

由于地球演化的过程很复杂，人们不可能简单地从一个角度建立起绝对的推论制约。如同公安人员破案，不能仅抓住单一的怀疑对象来进行，必须提出所有可能的怀疑对象，然后逐个进行筛选，以缩小怀疑对象。这种思想方法对处理任何复杂事情都是一样的，地球化学的思想方法也不例外。从一个角度给出一定条件的制约，从另一个角度给出另一种范围的制约，最后才可能把事情说得可靠一些。因此，地球化学特别强调对研究问题的多重制约。

4) 过程机制 要建立正确的模式，还必须了解发生在地球各圈层的各种演化的过程与机制。如部分熔融、结晶分异、同化混染、交代变质、再循环、

造山作用等等。研究大的问题要有地球动力学的构思，如板块俯冲、碰撞、地幔对流等等。在模式研究中要采用各种方法尽可能的判断研究对象的形成过程与机制。

5) 模式的正演与反演 正演与反演是模式研究中的两种不同方法。正演是假设一定的过程机制和模式参数，根据确定的信息源，从模式计算中得出反射信息的理论值，并与实际观察值进行比较。如果两者不符合或相差甚远，则需进一步修正过程机制的假设和（或）改变模式参数。直至两者可以进行比较，便认为过程假设有一定的合理性。对于复杂的观察值，一般先用正演的方法，如玄武岩成因过程中部分熔融程度和分离结晶程度的微量元素算法、壳幔演化的铅构造模式等。合理的正演模式应较好地解释所有观察到的资料（反射信息），即具有自身的多重制约性。模式的反演一般应用于对过程机制了解比较清楚、模式比较成熟的情况。可以根据观察到的反射信息来计算出某些模式参数，应用这些参数来说明地质地球化学过程。反演方法对过程机制和模式要求比较严格，是地球物理研究中常用的方法。在岩石地球化学研究中，因为对过程机制的非准确性，应用还不普遍，有时方法还不完全成熟。U - Pb 多阶段模式属于反演性质，一致曲线年龄也是反演的。当用各种制约同位素反演得到相同的结论，那就相当可信了。微量元素的系统反演方法由 Minster 和 Allegre 等提出，正在不断完善之中。

概括起来，地球化学模式研究方法的建立，可用下面的框图表示。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] 涂光炽等。地球化学。上海：上海科学技术出版社，1984：447
- [ 2 ] 赵伦山，张本仁。地球化学。北京：地质出版社，1988：404

## 第二章 化学元素的丰度与分布

### 2.1 元素丰度的概念和表示方法

#### 2.1.1 丰度和丰度体系

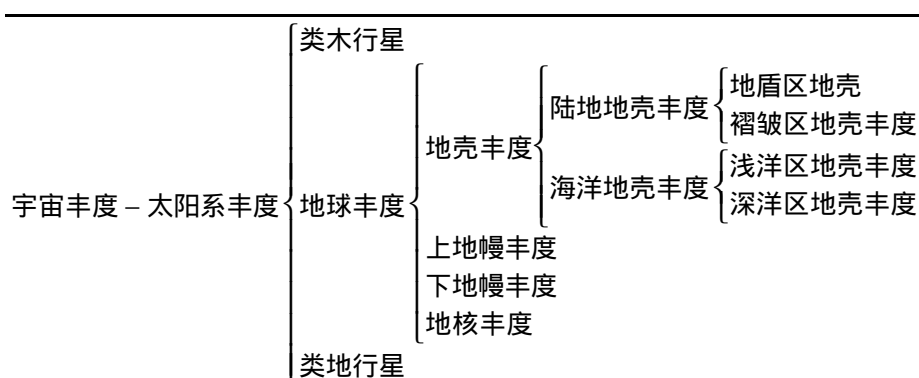
自然界一切物体，如宇宙天体、地质体、生物体等都是由化学元素组成的，一种化学元素在某个自然体中的重量占这个自然体的全部化学元素总重量（即自然体的总重量）的相对份额（如百分数），称为该元素在自然体中的丰度。因此，元素丰度就是化学元素在一定自然体中的相对平均含量。

丰度通常是指元素在较大自然体中的平均含量，如元素的地壳丰度，元素的地球丰度，元素的太阳系丰度等。如果这个自然体占据一个较小的空间位置时，习惯上称为元素的平均含量。如花岗岩中元素的平均含量，某矿区中元素的平均含量等。

无论地球化学的研究领域和对象如何发生变化，研究自然体的化学组成，化学反应和化学演化始终是地球化学的基本任务。其中化学组成又是首当其冲的。因而自然体的元素丰度研究是地球化学领域极为重要的一个组成部分。特别是地球化学发展的早期阶段，世界著名的地球化学家，如克拉克，华盛顿，维尔那茨基，费尔斯曼（A.E. ），以及戈尔德斯密特都曾致力于化学元素丰度的研究。克拉克一生从事丰度研究达 40 余年，前后共发表了五版元素丰度的资料。克拉克被公认为地球化学的最早奠基人之一。

由于条件所限，早期的元素丰度工作主要是指地壳元素丰度，确切地讲是大陆地壳丰度，而且局限在主要元素。由于当时对地壳结构模型的认识还很模糊，地壳元素丰度的计算比较粗糙。随着科学技术的发展，一方面从光谱技术探测太阳系和宇宙体的元素丰度，另一方面矿产资源勘测和地质科研实践，提高了对地球、地壳内部构造的认识，积累了大量有用的资料，使得元素丰度的工作向更大尺度和更小尺度两方面的延伸，通过众多地球化学家的共同努力，目前已建立起比较系统的丰度体系，如表 2.1 所示。

表 2.1 元素丰度体系\*



\* (据黎彤、倪守斌，1990，改编)

在这一领域里值得一提的是我国学者黎彤。他从 60 年代起，针对国外学者计算丰度中存在的问题，重新计算了地壳元素丰度。尔后，又求得元素地

球丰度。及陆地地壳、海洋地壳等次一级构造单元的丰度，并进一步计算中国陆壳元素丰度。

不同层次的元素丰度是互相关联的，小尺度是为大尺度服务的，是建立大尺度丰度的定量基础。反过来，大尺度丰度可以作为小尺度丰度的背景值。丰度体系的建立，有助于研究各自然体系内的化学演化规律，划分各级丰度系数，说明元素在自然体中富集和贫化的状况，使得元素丰度和演化的研究更加定量化、系统化。

关于几个名词的说明：

1. 克拉克值 是地壳中元素重量百分数的丰度值。

这是为了表彰克拉克在这方面所作的卓越贡献，由费尔斯曼提议而命名的。

2. 区域克拉克值 是指地壳以下不同构造单元中元素的丰度值。如地盾区地壳元素丰度值。

3. 丰度系数 是指某一自然体的元素丰度与另一个可作为背景的自然体的元素丰度的比值，因为丰度体系是多层次的，所以丰度系数也是多层次的，如以地球丰度为背景，则地壳中该元素的丰度系数定义为  $K_1 = \text{地壳丰度} / \text{地球丰度}$ 。

如以地壳丰度为背景，则全球陆地地壳的该元素丰度系数定义为  $K_2 = \text{陆地地壳丰度} / \text{地壳丰度}$ 。依次类推。当  $K > 1$  时，称为富集，当  $K < 1$  时，称为贫化。因此，丰度系数可用来指示元素的富集和贫化及其程度。

### 2.1.2 丰度表示法

元素丰度常用三种单位来表示，即重量单位、原子单位和相对原子单位。由于采用单位不同，元素丰度有下列三种名称：

1. 重量丰度，以重量单位表示的元素丰度，常用的级序有三种：重量百分数 (wt%)，用于常量元素；克/吨 (g/t) 或 ppm (parts per million)，用于微量元素；毫克/吨 (mg/t) 或 ppb (parts per billion)，常用于超微量元素。

2. 原子丰度，以原子百分数 (原子%) 表示的某元素在全部元素的原子总数中的分数。

3. 相对丰度，常以原子数/ $10^6$  硅原子为单位。也有采用原子数/ $10^4$  硅原子或原子数/ $10^2$  硅原子为单位的。这种单位是取硅的原子数等于一百万个 ( $10^6$ ) 原子，并以此为基数，求出其他元素相对原子数。所以，这种单位实际上就是各种元素的原子数与一百万个硅原子的比值。常用于宇宙元素丰度，所以又称为宇宙丰度单位，简称 C A.U. (Cosmic abundance unit)。选择硅原子作为对比标准的原因是：1) 硅元素在自然界中分布相当广泛，便于对比各种自然体系的丰度值；2) 硅是形成不挥发的稳定化合物的元素；3) 硅在化学分析和光谱分析中，都是较易精确测定的元素。取硅原子为  $10^6$  时，绝大部分元素的相对原子数介于  $10^6 - 10^{-4}$  之间。

在上述三种不同单位的元素丰度中，重量丰度是基本的，最常用的，原子丰度和相对丰度都可根据重量丰度换算取得。

在岩石化学全分析中，常用氧化物的重量百分数表示。这样，该元素的重量百分数为