

# 地球化学基础原理

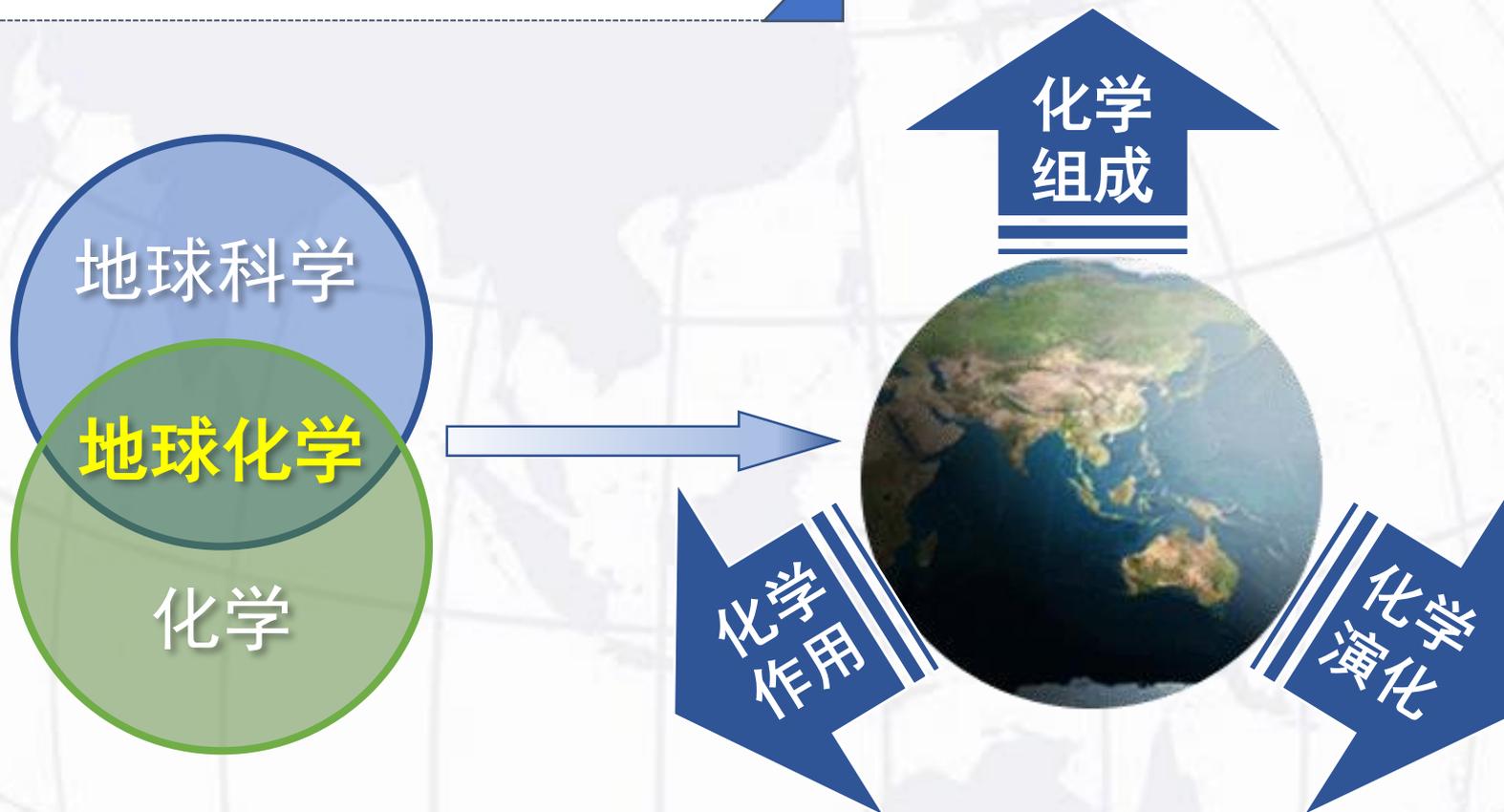
王水炯

中国地质大学北京，科学研究院

邮箱：wsj@cugb.edu.cn

- ④ **地球化学的定义和基本问题**
- ④ **地球化学的研究内容**
- ④ **地球化学的基本思想**
- ④ **地球化学的研究方法**

# 什么是地球化学?



- 地球化学是研究地球及部分天体的**化学组成**(composition)、**化学作用**(process)和**化学演化**(evolution)的学科。

——涂光炽 (1985)

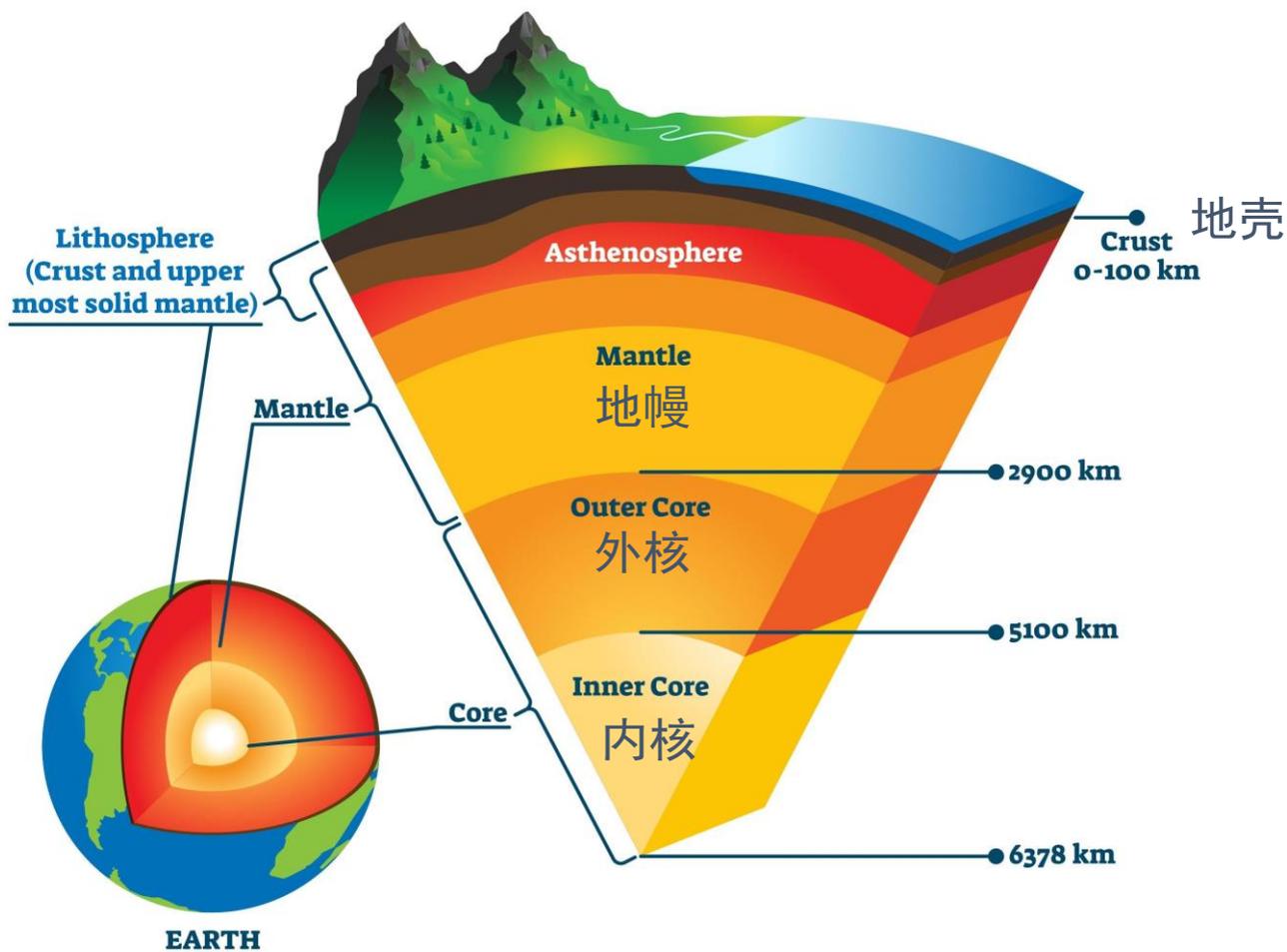
# 地球化学研究的基本问题

- 元素（同位素）在地球及各子系统**中的组成**
- 元素的**共生组合和存在形式**
- 元素（同位素）的**迁移**
- 元素（同位素）示踪**地球演化**

# 元素（同位素）在地球及各子系统组成的组成

- 也就是元素（同位素）在地球及各子系统中的**含量**；
- 以及含量在不同空间、时间中的变化；
- **这一问题是地球化学研究的出发点和基础资料**

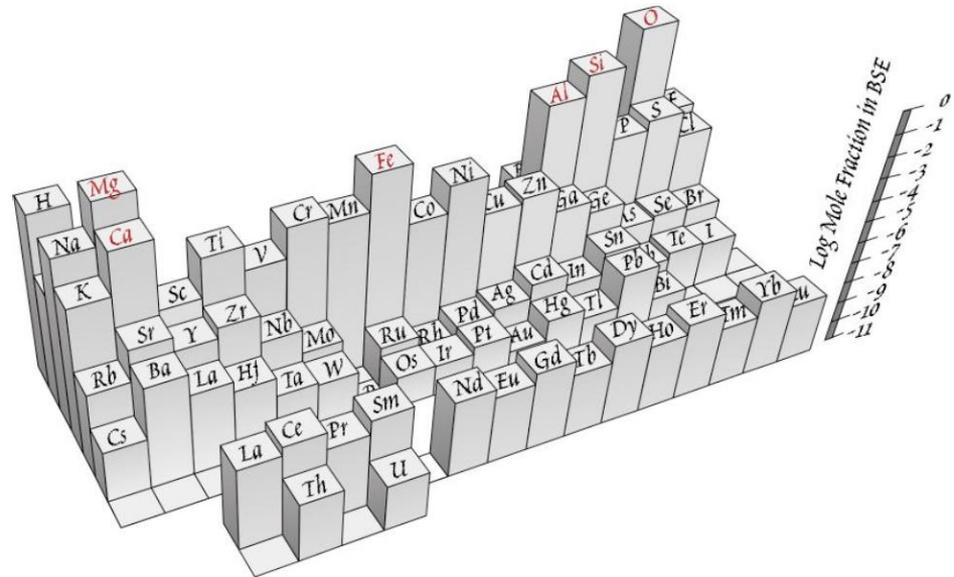
# 1. 地球不同储库的元素（同位素）组成一样吗？



# 1. 地球不同储库的元素（同位素）组成一样吗？

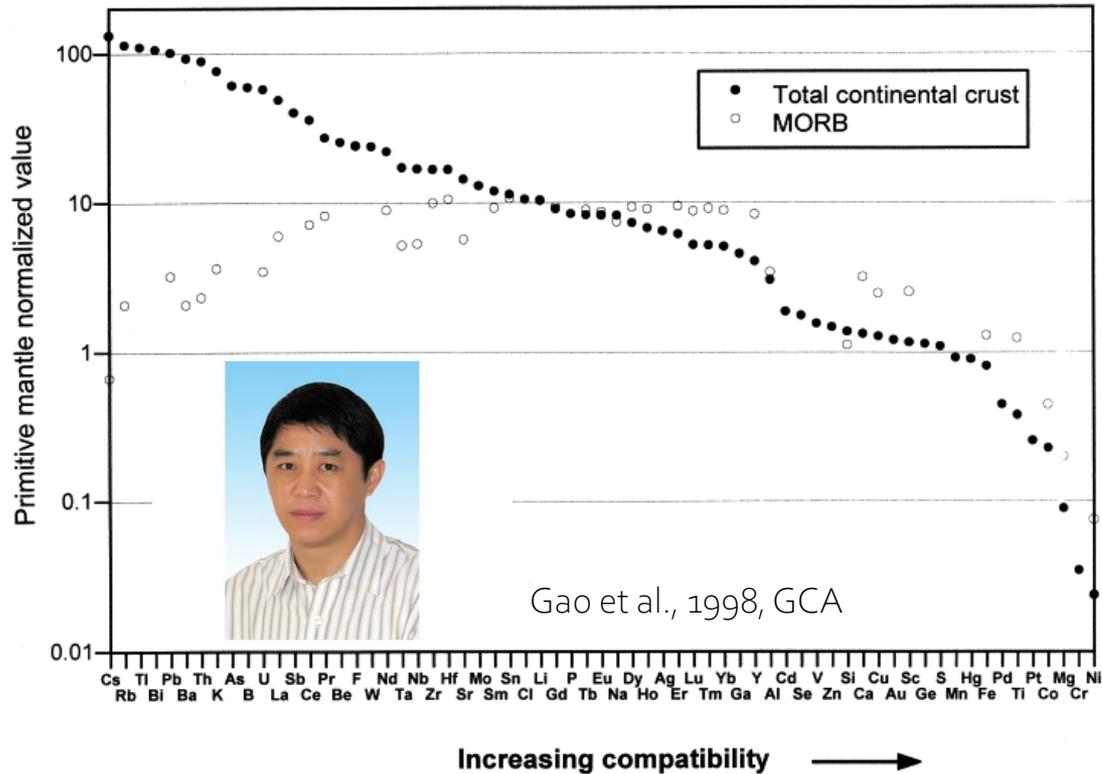
		Group																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1		H 1																	He 2
2		Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3		Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4		K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5		Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6		Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7		Fr 87	Ra 88	Ac 89															
																Rare Earths			
Lantanides	(6)	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64										
Actinides	(7)	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np	Pu												

硅酸盐地球的元素丰度



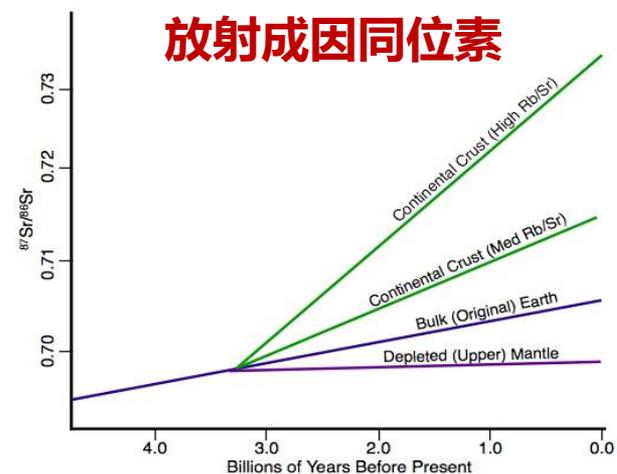
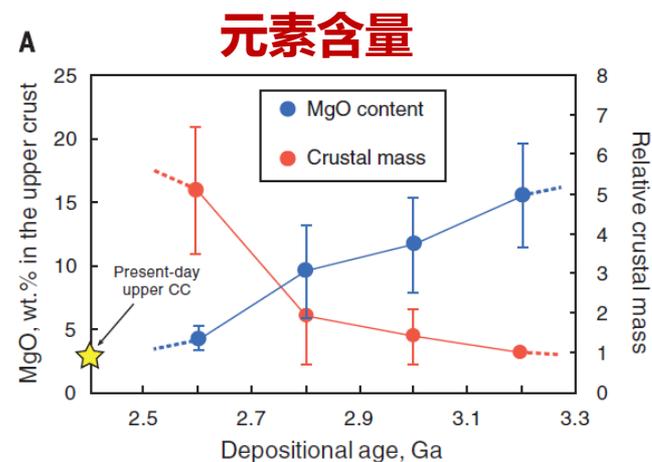
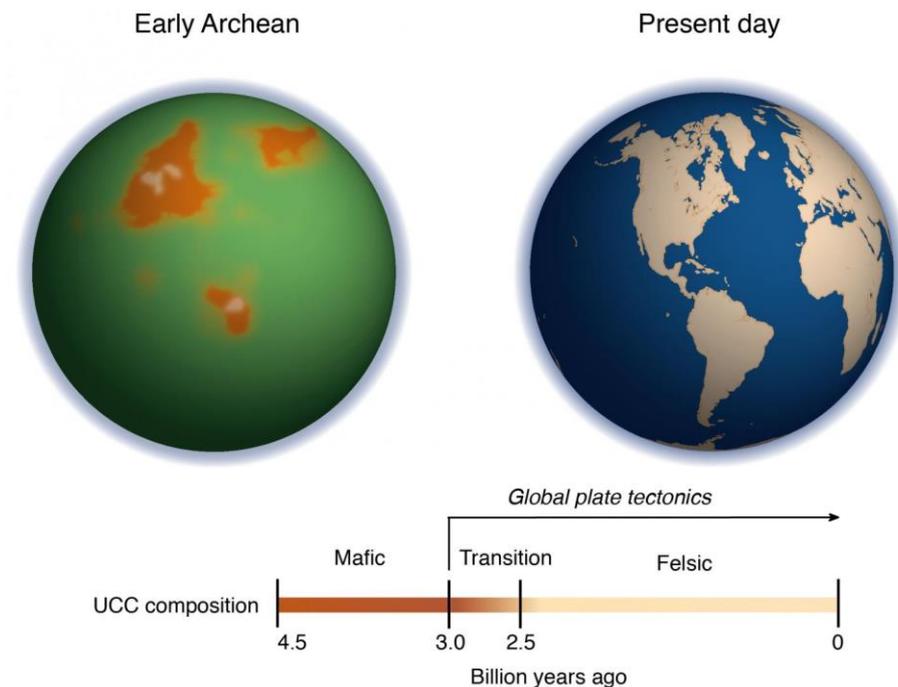
White, 2005

# 1. 地球不同储库的元素（同位素）组成一样吗？



**元素的相容性  $D = \text{phase1} / \text{phase2}$**

## 2. 同一储库不同时间的元素（同位素）组成一样吗

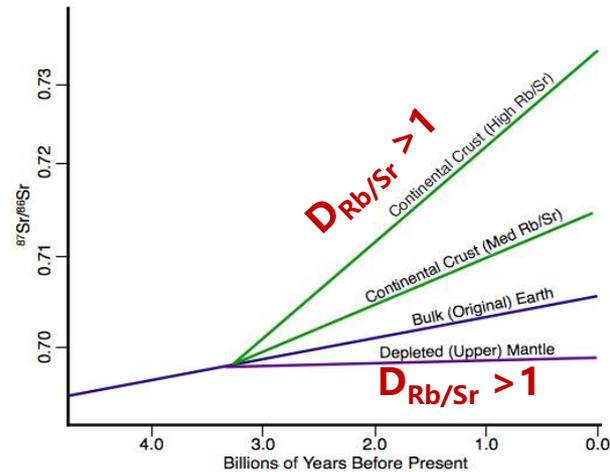


Tang et al., 2016

## 2. 同一储库不同时间的元素（同位素）组成一样吗

### 放射成因同位素

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{initial}} + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$$



Rb比Sr更不相容，随着时间的演化，大陆地壳的Sr同位素比值升高

### 3. 地球的年齡是如何獲得的？

$$R = R_0 + R_{P/D}(e^{\lambda t} - 1) \quad \text{放射成因同位素衰變}$$

$$\begin{aligned} \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} &= \left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{238}t} - 1) \\ \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} &= \left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{235}t} - 1) \\ \frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} &= \left( \frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_0 + \frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_{232}t} - 1) \end{aligned}$$



Clair Patterson

#### Age of meteorites and the earth

CLAIRE PATTERSON  
Division of Geological Sciences  
California Institute of Technology, Pasadena, California

(Received 23 January 1956)

**Abstract**—Within experimental error, meteorites have one age as determined by three independent radiometric methods. The most accurate method ( $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ ) gives an age of  $4.55 \pm 0.07 \times 10^9$  yr. Using certain assumptions which are apparently justified, one can define the isotopic evolution of lead for any meteoritic body. It is found that earth lead meets the requirements of this definition. It is therefore believed that the age for the earth is the same as for meteorites. This is the time since the earth attained its present mass.

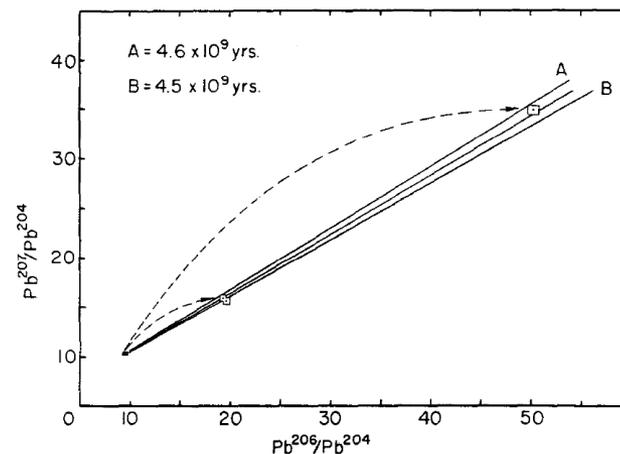
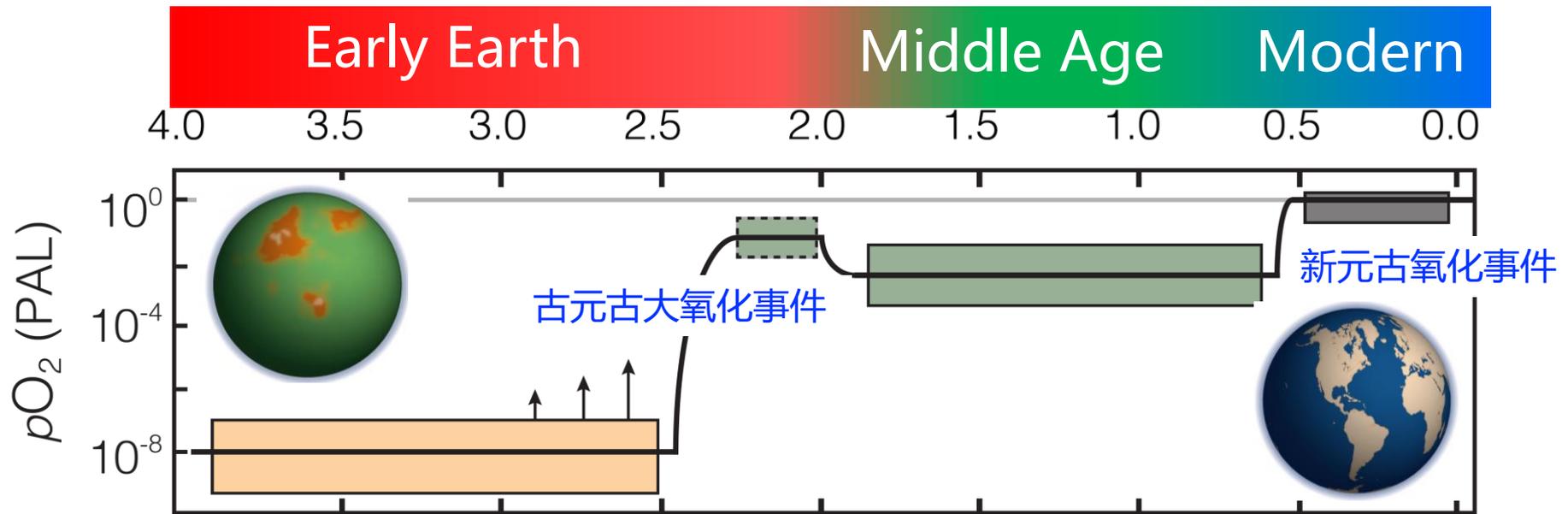


Fig. 1. The lead isochron for meteorites and its estimated limits. The outline around each point indicates measurement error.

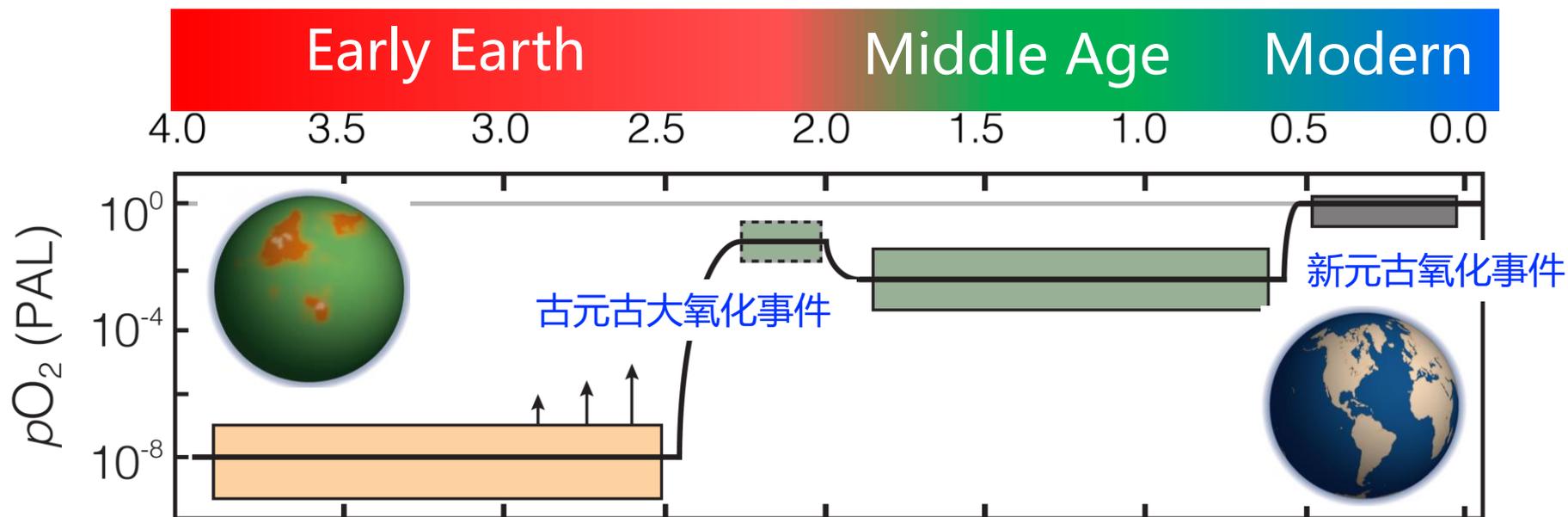
# 元素的共生组合和存在形式

- 这一问题就是研究元素在不同的物理化学条件下的存在形式和结合方式。
- 地质体内部的各种元素（同位素）的结合和存在形式不是任意的、静态的，而是有条件的、变化的；随着地质历史中物理化学状态的变动而变化。
- 是研究地质作用的物理化学条件及变动历史的基础。

#### 4. 早期地球什么颜色？ 大概率是绿色的，无氧海洋富 $\text{Fe}^{2+}$



## 5. 地质历史时期土壤和海水Fe/S比值变化吗



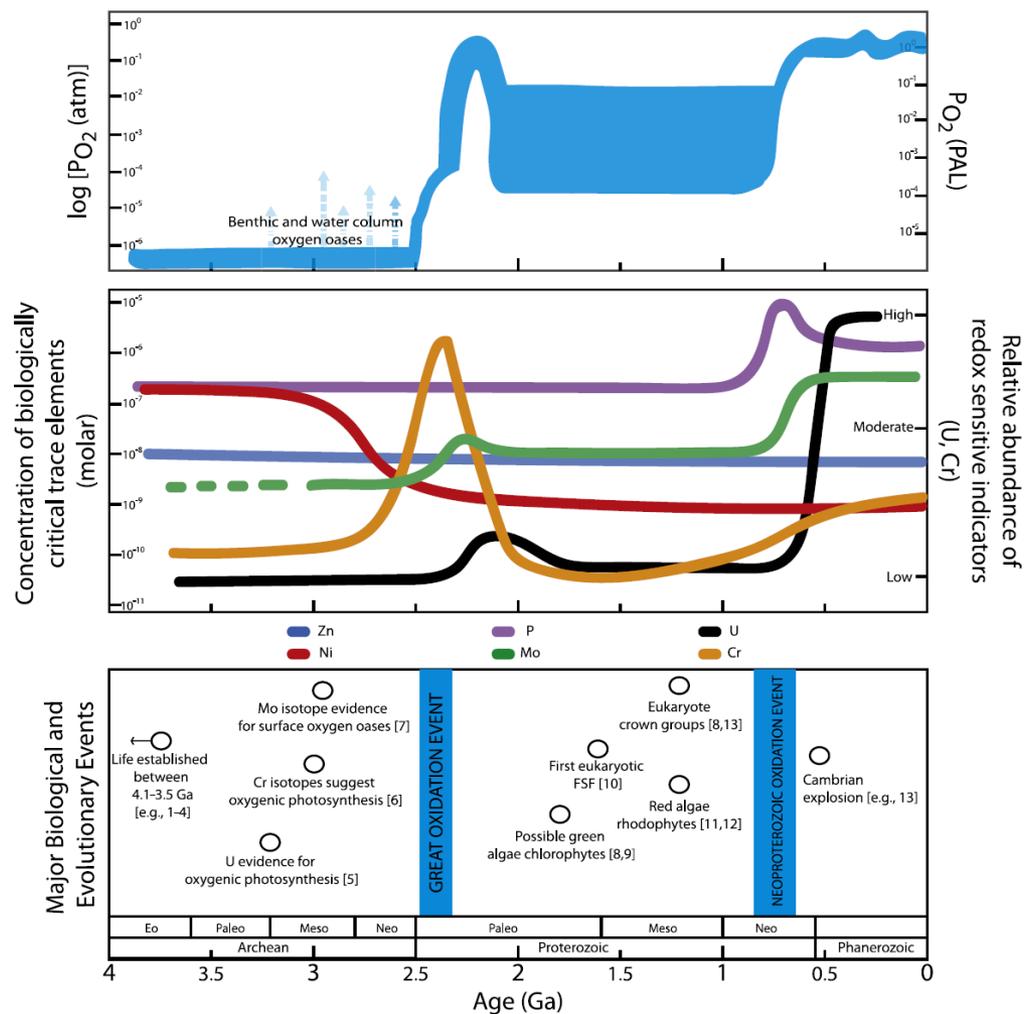
$Fe/S_{\text{土壤}} =$  **低**

$Fe/S_{\text{海洋}} =$  **高**

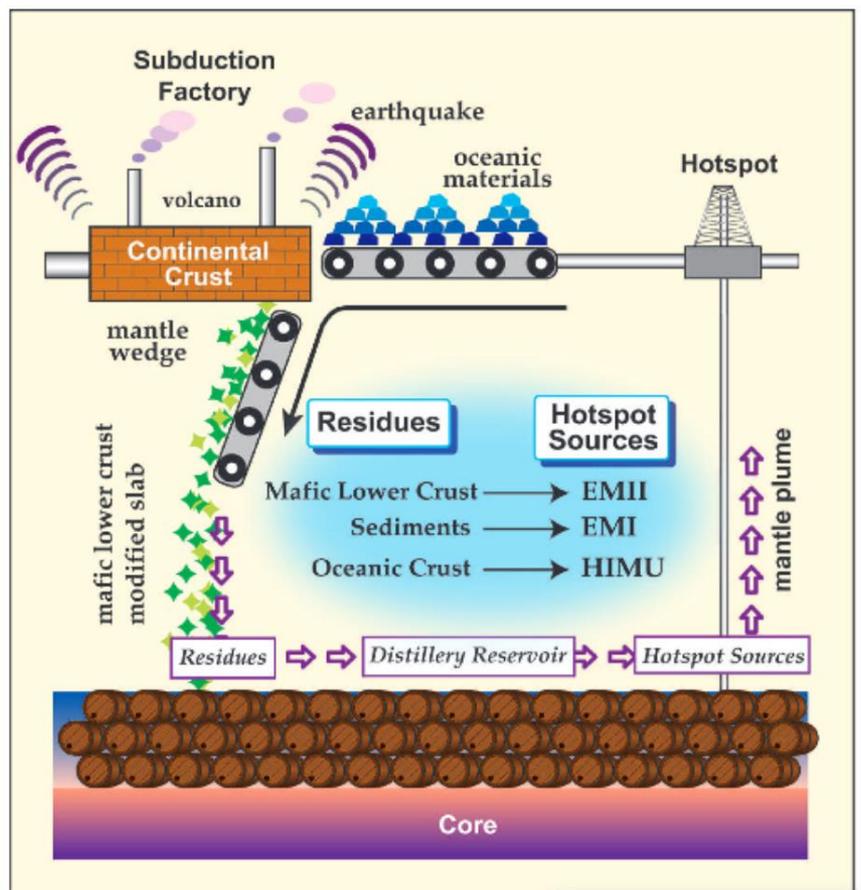
$Fe/S_{\text{土壤}} =$  **高**

$Fe/S_{\text{海洋}} =$  **低**

## 5. 地质历史时期土壤和海水的Fe/S比值变化吗

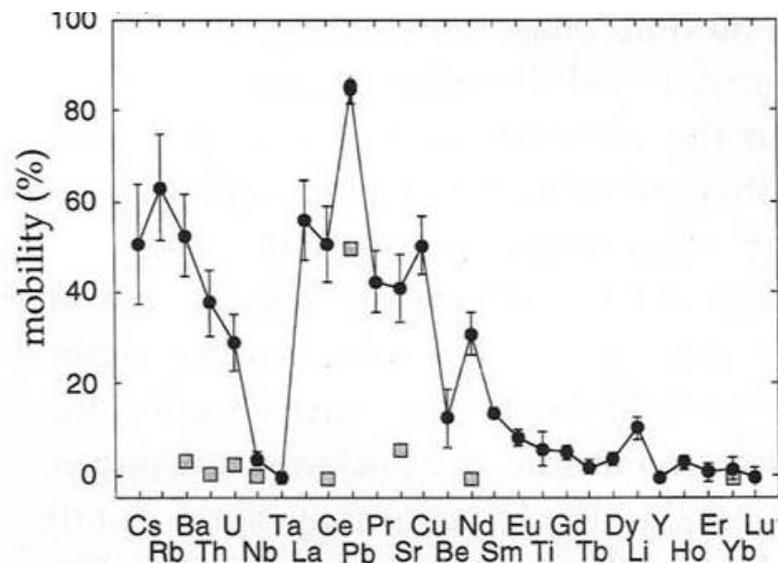


## 6. 知道“俯冲工厂”吗？



Tatsumi, 2005, GSA Today

板块俯冲过程中，发生变质脱水，不同元素的**流体活动性不一样**。



Kogiso et al., 1997, EPSL

质体内部的各种元素（同位素）的结合和存在形式不是任意的、静态的，而是有条件的、变化的；随着地质历史中物理化学状态的变动而变化

TABLE 7.1. Goldschmidt's Classification of the Elements

Siderophile	Chalcophile	Lithophile	Atmophile
Fe*, Co*, Ni*	(Cu), Ag	Li, Na, K, Rb, Cs	(H), N, (O)
Ru, Rh, PdZn, Cd, Hg	Be, Mg, Ca, Sr, Ba	He, Ne, Ar, Kr, Xe	
Os, Ir, Pt	Ga, In, Tl	B, Al, Sc, Y, REE	
Au, Re <sup>†</sup> , Mo <sup>†</sup>	(Ge), (Sn), Pb	Si, Ti, Zr, Hf, Th	
Ge*, Sn*, W <sup>‡</sup>	(As), (Sb), Bi	P, V, Nb, Ta	
C <sup>‡</sup> , Cu*, Ga*	S, Se, Te	O, Cr, U	
Ge*, As <sup>†</sup> , Sb <sup>†</sup>	(Fe), Mo, (Os)	H, F, Cl, Br, I	
	(Ru), (Rh), (Pd)	(Fe), Mn, (Zn), (Ga)	

\*Chalcophile and lithophile in the earth's crust

<sup>†</sup>Chalcophile in the earth's crust

<sup>‡</sup>Lithophile in the earth's crust

亲铁元素、亲铜元素、亲石元素  
 流体活动元素、流体不活动元素  
 易挥发元素、难挥发元素

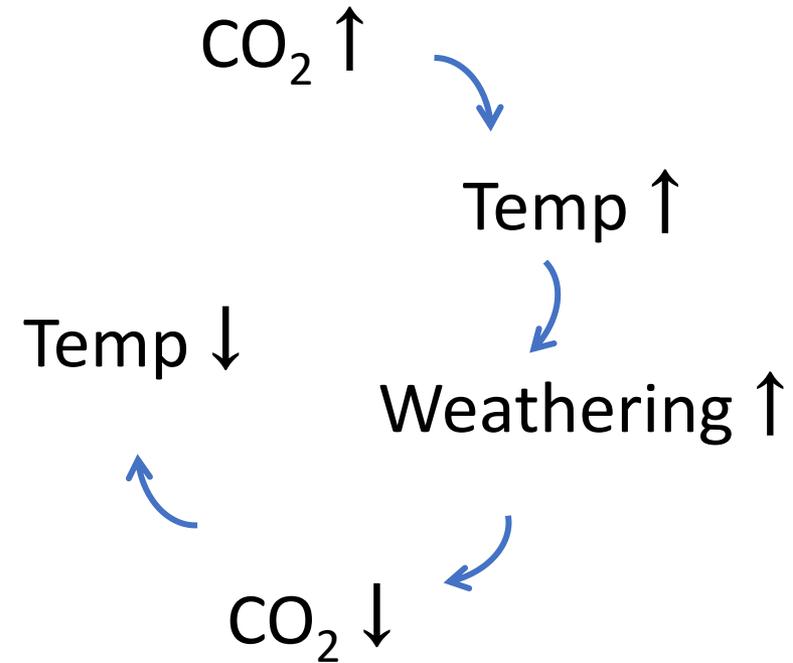
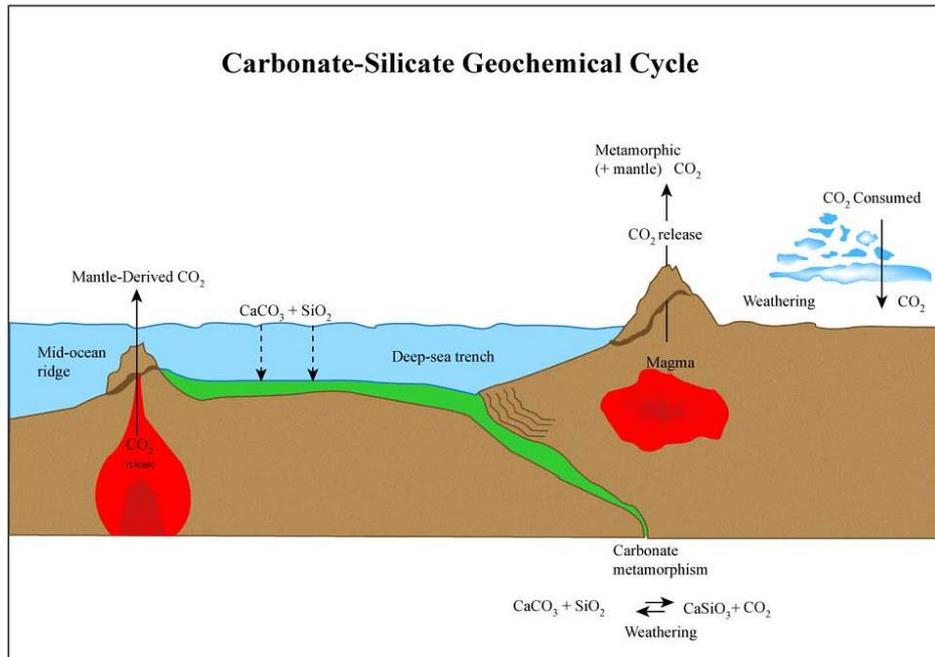
。 。 。

From White, 2006

# 元素（同位素）的迁移

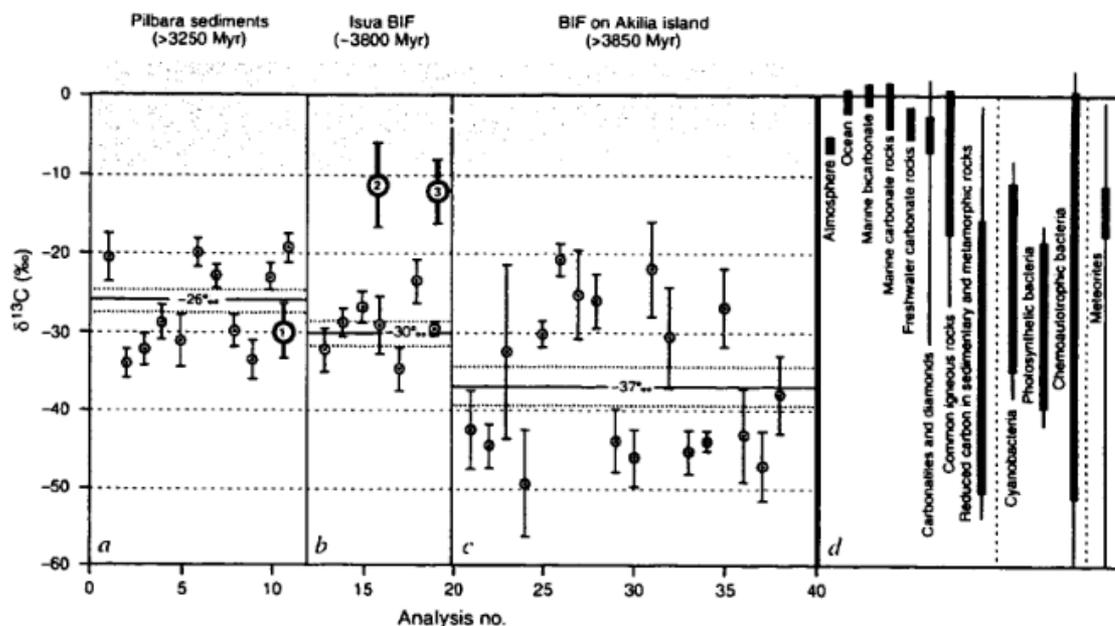
- 指元素(同位素)因其性质不同，在自然界各种外界条件影响下，不断结合和分离的运动。
- 元素（同位素）迁移是地球化学研究的核心问题。

## 7. Urey reaction: $\text{CO}_2 + \text{CaSiO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$



## 8. 没有宏体化石，如何示踪早期地球可能存在的生命活动

- 地幔碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为：-5
- 有机碳富集 $^{12}\text{C}$ ，和无机碳之间存在一个固定的差值：about 30 per mil



Mojzsis et al., 1996

# 稳定同位素 (isotope) 和同位素分馏 (isotope fractionation)



# 元素（同位素）示踪地球演化

- 地球的历史是一个由大量地质事件构成的漫长时间序列。
- 元素和同位素的迁移伴随于地质作用之中，并有可能越过后期叠加作用而被保留。
- 因此，化学元素（同位素）对地球（天体）演化具有示踪作用。

# 9. 没有碳循环，地球还宜居吗？

*"Carbon cycle keeps Earth from fate of Venus, Mars"*

-Davide F. Coppedge



**金星**

CO<sub>2</sub>: 96%  
温度: +420°C



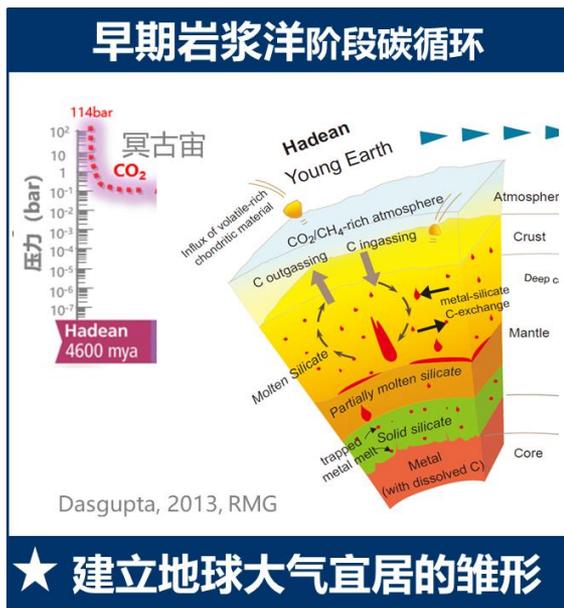
**地球**

CO<sub>2</sub>: 0.03%  
温度: +15°C



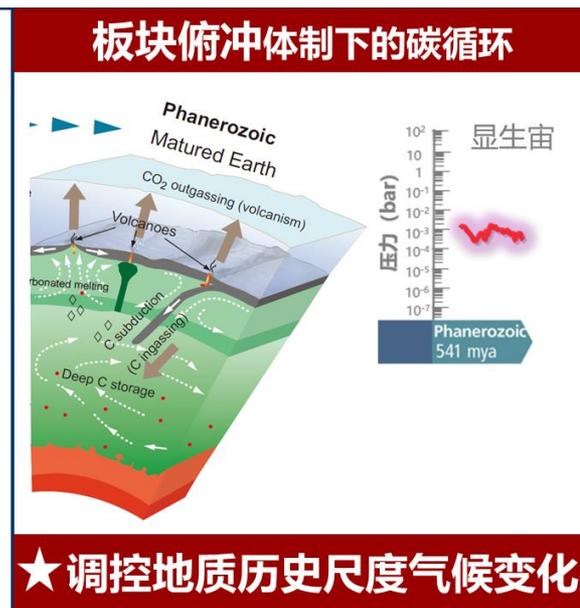
**火星**

CO<sub>2</sub>: ~0  
温度: -50°C



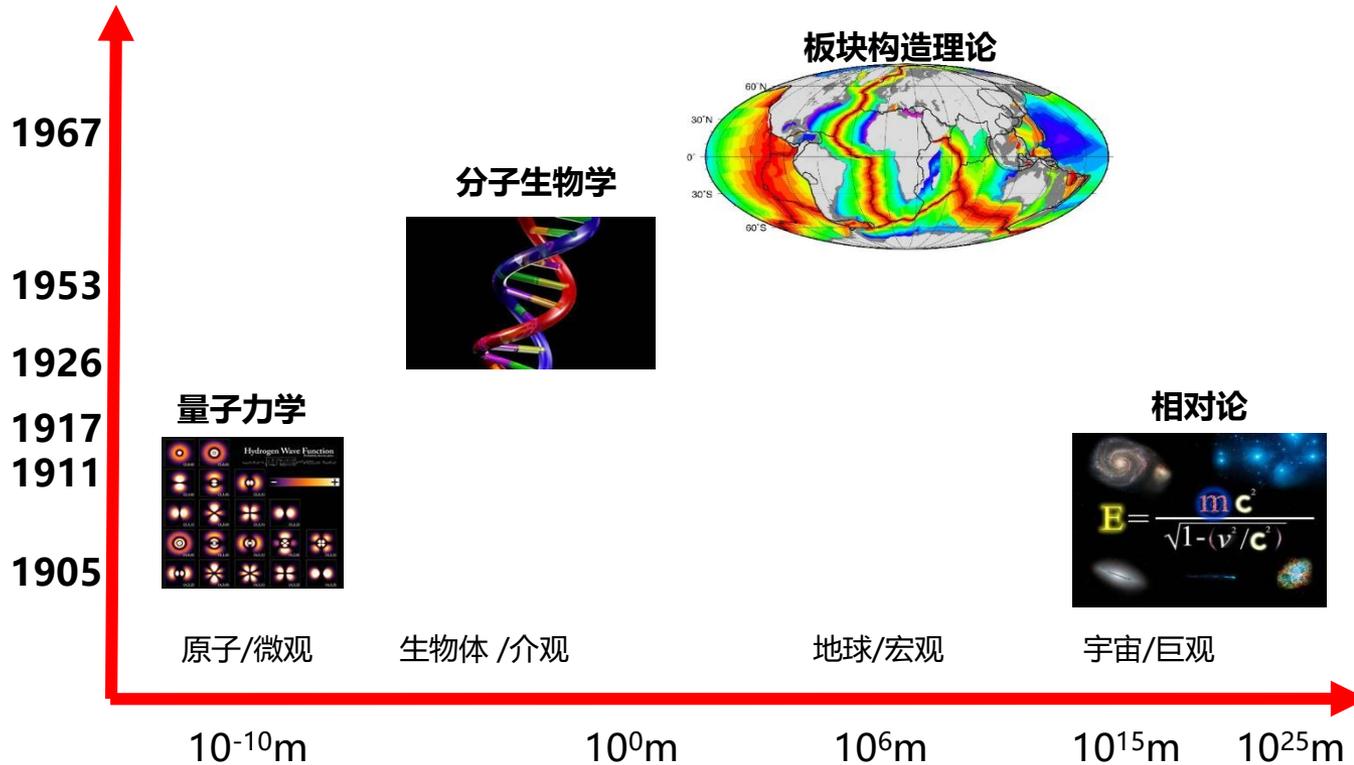
★ 建立地球大气宜居的雏形

两类碳循环



★ 调控地质历史尺度气候变化

# 10. 板块构造理论和物质循环



# 小结：不同尺度地质体的地球化学研究层次：



# 地球化学研究内容

- 天体、地球和地质体中元素丰度
- 元素地球化学亲和性、共生组合和赋存形式
- 地球化学热力学和地球化学动力学
- 元素的地球化学迁移
- 微量元素地球化学
- 放射性同位素地球化学
- 稳定同位素地球化学
- 有机地球化学
- 。 。 。

# 地球化学基本思想

掌握地球化学的**基本原理**，**基本知识和基本技能**。学会将**地球科学问题转换为地球化学问题**，使用地球化学的思维方法和方法技术将地球化学中的感性推断转变为理性理解，见微知著，然后返回地质学研究，站在新的科学高度**理解地质学问题**。

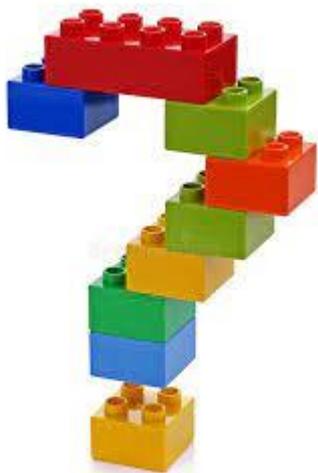
**核心**：各类地质体的化学物相、元素和同位素组成、物相反应关系及相应参数记录了地质事件发生的时间、地点、和过程等。

# 地球化学的研究方法

科学问题

样品采集

样品分析



# 样品分析



- 检测限(**detection limit**):测试方法能够测试的最低含量, 是背景噪音相对于元素信号的函数;
- 精度(**precision**): 分析数据的重现率; 用相对标准偏差即标准差被平均值除 (**重复样**)
- 准确度(**accuracy**): 测试含量值与真实含量值接近的程度 (**标样**)

# 样品分析

- 精确灵敏的测试方法

- EPMA、ICP-MS、MC-ICP-MS、TIMS、SIMS...



EPMA



MC-ICP-MS

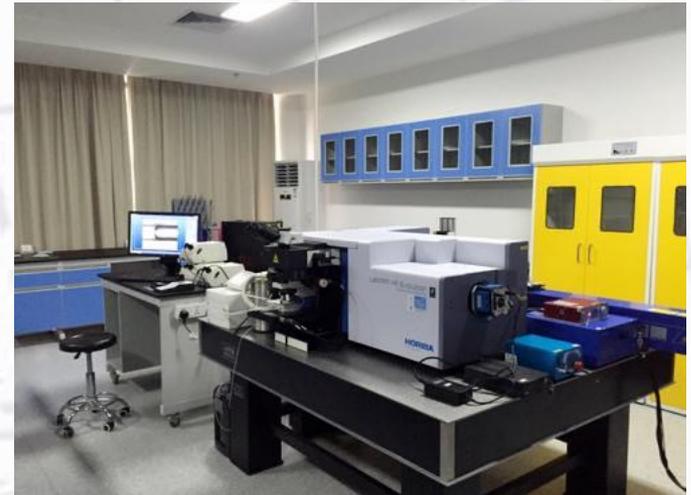


SIMS

- 研究元素的结合形式和赋存状态
  - SEM、Raman spectrometer...



SEM



Raman Sepectrometer

# 地质作用过程的物理化学条件测定

- 直接测定、计算

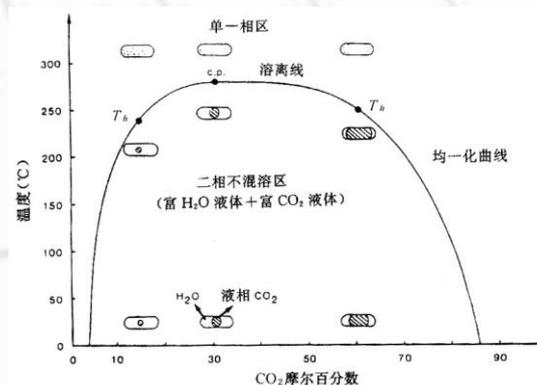
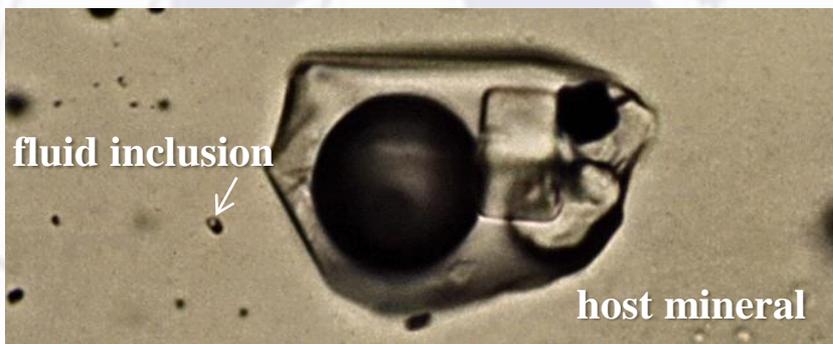
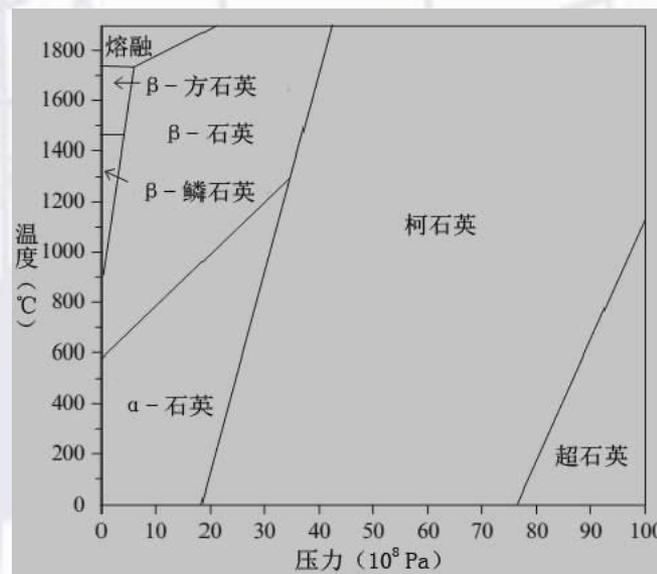


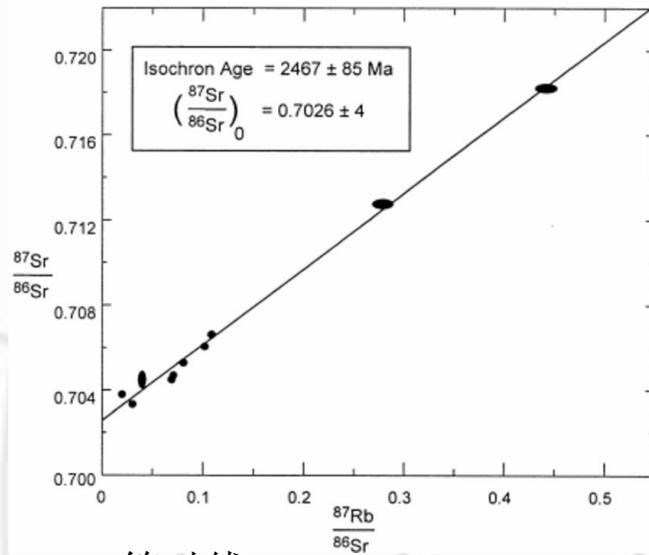
图 3-14 CO<sub>2</sub> 温度-浓度图 (据 Shepherd 等, 1985)

相图

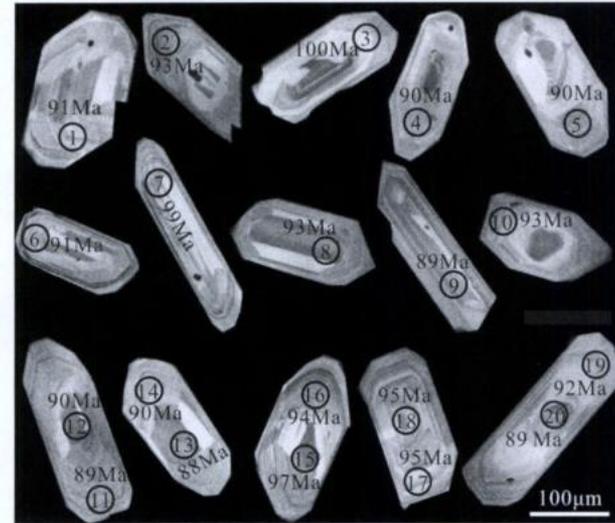


- 自然作用的时间参数

- 同位素年代学

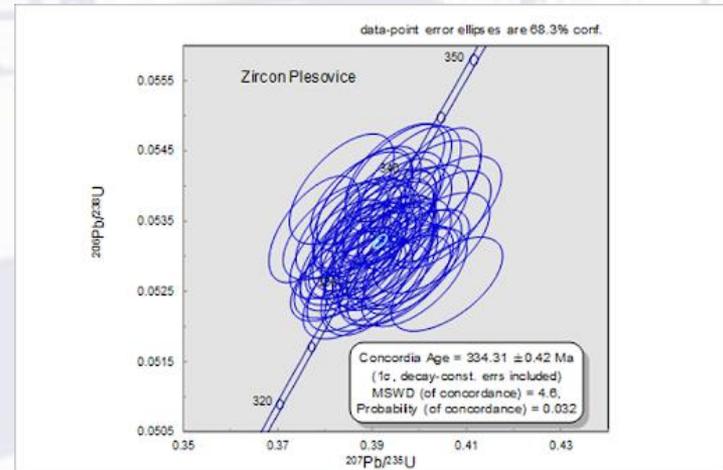


等时线

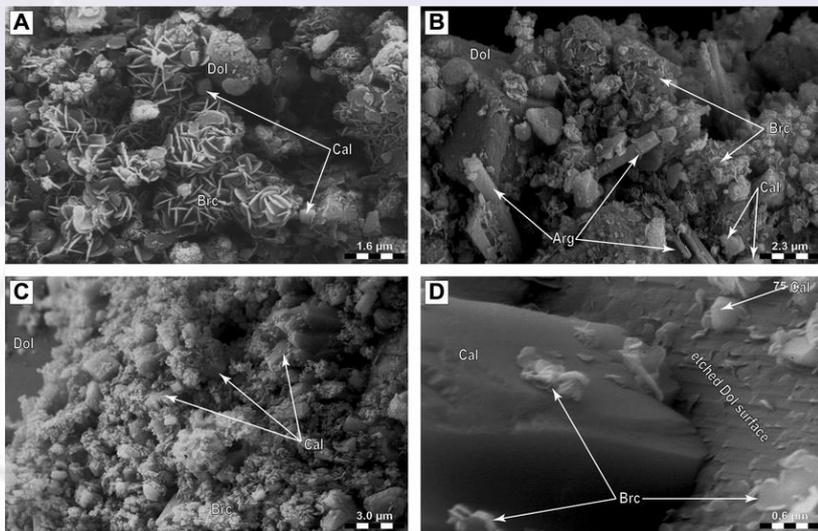


锆石阴极发光图像

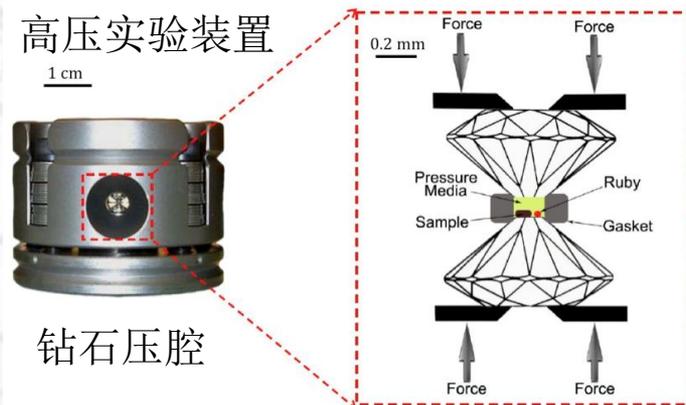
锆石协和年龄



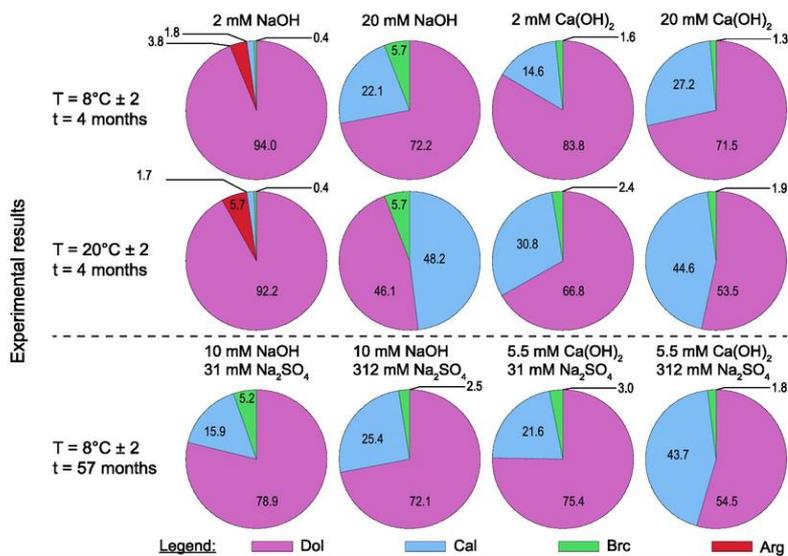
# 实验室模拟自然过程



高压实验装置



钻石压腔

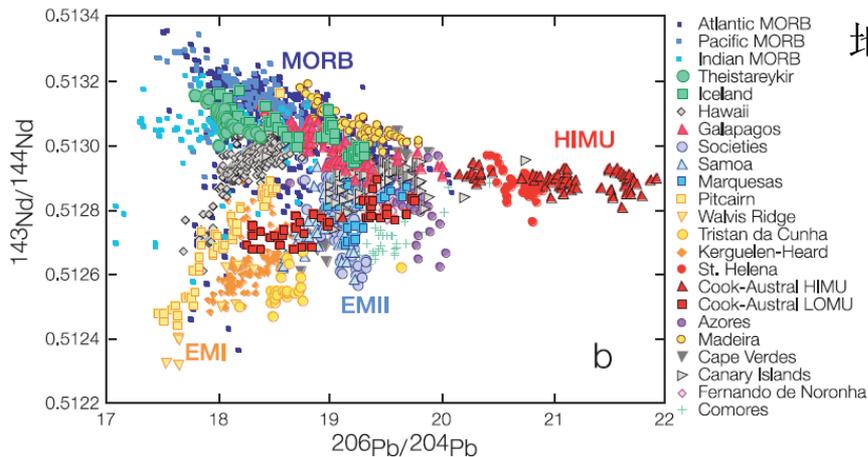


白云岩形成模拟实验



同步辐射实验室

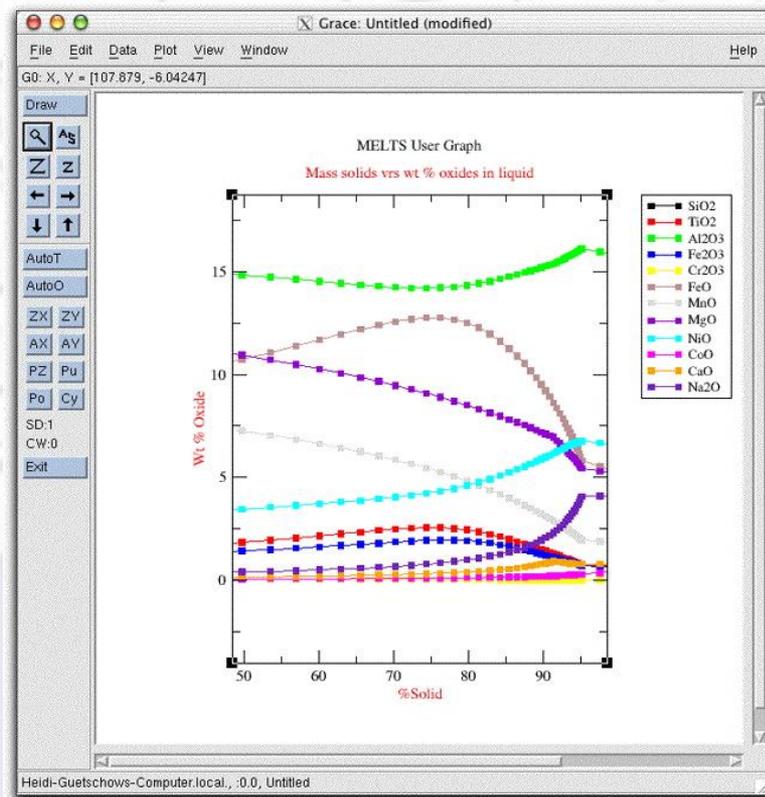
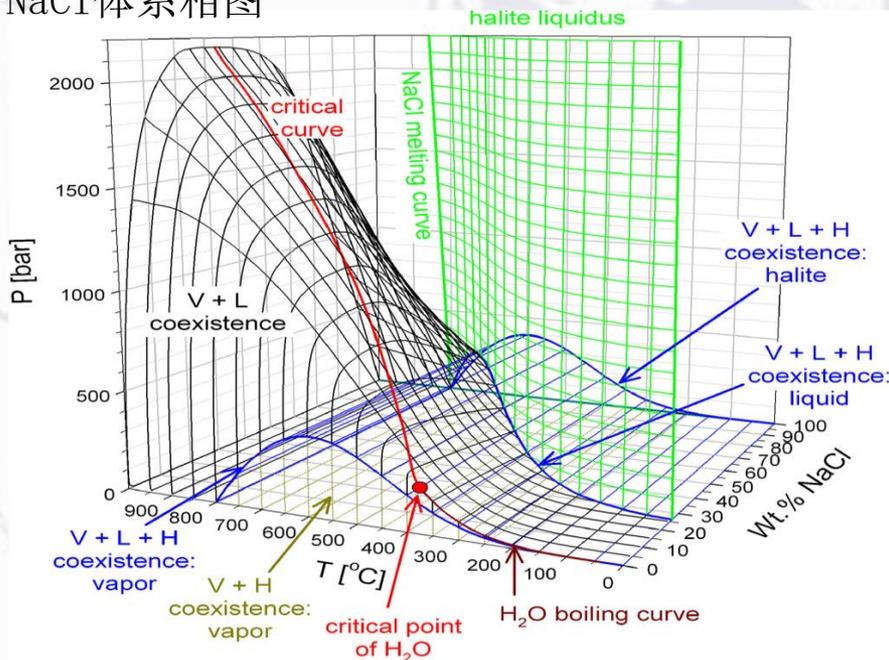
# 多元统计计算和建立数学模型

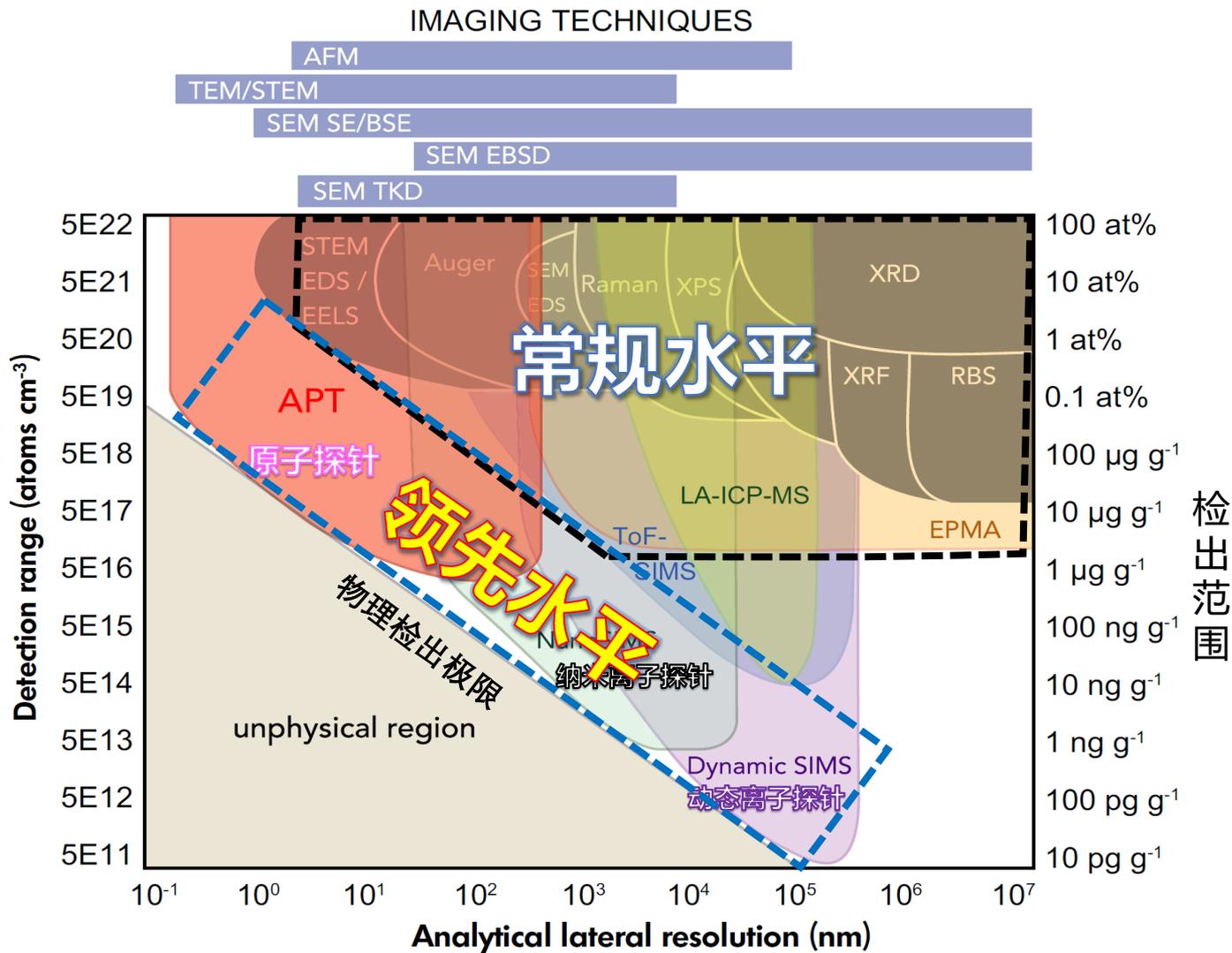


地幔端元划分

MELTS软件界面

H<sub>2</sub>O-NaCl体系相图





A large, dark, irregular ink blot with the text "Thank you" centered inside it. The blot has a textured, splattered appearance with some lighter areas and small droplets around the edges. The text is in a clean, white, sans-serif font.

Thank you