

高等院校地学研究生教学用书

成矿作用地球化学

*Geochemistry of
Ore-Forming Processes*

● 张德会 编著

地质出版社

中国地质大学（北京）研究生教材基金资助（No: 2015001）
国土资源部公益性行业科研专项资助（项目编号：201411024）

成矿作用地球化学

Geochemistry of Ore-Forming Processes

张德会 编著



地质出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书是作者在多年教学和科研基础上,参阅了大量国内外最新文献资料编著而成。编写原则是以地球化学元素为出发点,以元素的量(丰度)和质(地球化学性质和行为)为理论基础,试图阐明以元素为内因,以地质作用为外因,以地质分异演化过程中元素分配为联系纽带的成矿作用过程。全书共分九章,包括元素丰度研究的成矿学意义,元素的地球化学亲和性,成矿元素在地质过程中的分配与富集,挥发组分在金属成矿中的作用,成矿元素在热水溶液中的迁移形式,岩浆液态分离过程中元素的分配与富集,金属的热液成矿作用地球化学,成矿流体中金属沉淀富集的机理,以及花岗岩类与金属成矿作用等。

本书的读者对象为具有地质类本科地球化学和矿床学基础的研究生,也可供相关学科研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

成矿作用地球化学/张德会编著. —北京:地质出版社, 2015. 12

ISBN 978-7-116-09270-9

I. ①成… II. ①张… III. ①成矿作用—地球化学
IV. ①P59

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 112474 号

CHENGKUANG ZUOYONG DIQIU HUAXUE

责任编辑:白 铁 李 佳 李 华

责任校对:张 冬

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京市海淀区学院路 31 号, 100083

电 话:(010) 66554643 (邮购部); (010) 66554625 (编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

传 真:(010) 66554686

印 刷:北京地大天成印务有限公司

开 本:889 mm × 1194 mm ¹/₁₆

印 张:31

字 数:950 千字

版 次:2015 年 12 月北京第 1 版

印 次:2015 年 12 月北京第 1 次印刷

定 价:80.00 元

书 号:ISBN 978-7-116-09270-9

(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)

序 一

20 世纪以来,地质学与地球化学及地球物理学已经发展成为固体地球科学的三门支柱学科,三者相结合自然就演变为研究地球科学的综合方法。

矿床是一种复杂的地质系统,而成矿作用则是一种复杂的过程。从其内涵和性质来看,这种过程是地质学、地球化学和地球物理学三者兼容并包,其中包括地质学过程、地球化学过程和地球物理学过程,是一种综合性过程。在研究方法上,可以根据研究的目的,见仁见智,各有侧重,分别应用不同的学科,着重研究其相应的侧面,例如应用地球化学学科来研究成矿作用的地球化学过程这一个侧面。本书内容大体上包括以下几个方面:

1) 地球物质的基本地球化学概念。其中包括化学元素的主要存在形式(如原子、分子、离子和同位素等)和元素的迁移形式(如配合物等),元素的丰度以及元素的地球化学亲和性等。

2) 地球化学过程。其中包括影响元素在成矿作用中分散与富集的各种地球化学过程:①化学元素在不同组分或不同物理化学相之间的分配;②化学元素的迁移;③化学物种的溶解和沉淀;④化学组成的分馏;⑤流体的沸腾及挥发组分在成矿中的作用;⑥液态的混溶与不混溶;⑦结晶分离和分异作用;⑧热液蚀变等。

3) 其他。包括花岗岩类与成矿的关系,伟晶岩成矿作用和热液成矿作用等。本书内容除了与成矿作用有关的各种地球化学过程以外,还涉及关于内生成矿作用等其他方面的讨论,从而拓宽了它的内涵。

本书视野宽阔,涉及领域广泛,内容丰富,资料新颖,探讨细致深入,对有志进一步深入研究成矿作用地球化学的读者,开卷有益,是一本很好的参考书。

最后提一点对于今后工作的建议。矿床是一种复杂系统,而成矿作用则是一种动力学过程。动力学是成矿作用的核心。动力学的含义是某种作用(或某种物质运动)的速率、机制和过程。这里所谓“机制”是泛指物质运动过程中所经历的具体途径和步骤。可以说矿床成因的基本问题归根结底是成矿作用的动力学问题。从地球化学角度来看,研究矿床的成因可以从综合各种有关的地球化学过程着手,并且将其上升到成矿作用动力学高度进行考察和探讨。这是本人学习与工作中的一点体会,供读者参考。

中国科学院院士



2015 年 11 月

序 二

矿床学是研究矿床成因并服务于矿产勘查的一门学科,进入 21 世纪后,它面临着指导深部和隐伏区探矿的挑战,又有以地球系统作为广阔平台的机遇。是否可以说,理论与实践紧密结合的矿床学又进入一个新的发展阶段,而系统地运用地球化学的理论与方法来深化矿产成因研究,就是这个新阶段的一个标志。

成矿作用的本质是地球化学元素在特定地质作用下高度富集的过程和机理。因此,探索化学元素的质、量和地球化学行为已经成为研究成矿作用的基础内容,由此而形成的矿床地球化学这一交叉学科一直引起重视研究,近年来在这方面又有丰富的研究成果,张德会教授为研究生教学编著的《成矿作用地球化学》一书就是其中的代表作。

该书是作者在多年教学和科研的基础上,参阅大量国内外最新文献资料编写而成。主要章节有:化学元素的性质、丰度和地球化学亲和性,挥发分在成矿中的作用,元素在不同相中(主要是岩浆和热水溶液)的分配与迁移,成矿流体中金属沉淀和富集机理(温度和压力变化、流体不混溶、沸腾、流体混合、热液蚀变等),以及花岗岩类与金属成矿作用,内容丰富,重点突出。

本书的特点是,以元素的量(丰度)、质(地球化学性质)和行为理论为基础,以地质作用过程中元素在不同物相之间的分配与富集为重点,以成矿流体最终的沉淀作用能否富集成矿为关键,深入研究了成矿作用的地球化学机理,为全面认识成矿规律提供了理论和方法基础。学术思路清晰,论述系统全面,善于吸纳当代相关研究的成果,并加以适当的概括和提炼,其中也不乏作者自己的新认识。这样基础性和系统性都比较强的教材不仅适用于地质类研究生的学习,也可供有关的研究人员和勘查人员参考。

由于成矿作用地球化学涉及面广,其学科体系和理论基础正在构建中。本书的作用在于弥补了这一领域教材的短缺,起到了开拓性作用。期望在今后的教学、科研中进一步丰富和发展,使这一重要学科的理论和方法体系日臻完善,为培养新一代矿床学和地球化学专家发挥更大作用。

中国科学院院士

翟裕生

2015 年 6 月

引言

20 世纪 70 年代到 21 世纪初，古老的地球科学取得了快速的发展，地球科学从描述性科学走向精确性科学，从定性研究走向定量研究，从分类学研究走向复杂性科学研究。

地球科学的根本任务在于客观地认识人类生活的地球及其有关天体；科学和可持续地利用地球上的有用资源；有效地预测自然灾害；积极地协调人地关系，为解决社会发展和经济建设所面临的实际问题提供理论依据和技术对策。地球科学的发展趋势具有四个明显特点：

1) 地球科学向全球化、深部化和整体化发展。20 世纪 80 年代末提出的“地球物质科学”方向，强调了地球物理和地球化学相结合研究地球内部的物质演化（谢宏森等，1991）。

2) 现代地球科学将动力学、非线性和复杂性思维引入地学研究中，发展了地球动力学和地球化学动力学的方向。把地质作用的热源、物源及其转化机制与控制关系作为认识地质作用的核心，强调作用的过程、速率及其机制研究，从动态上认识地球和地质过程的演化，提高了地球科学的科学性和理论性（於崇文，2003a，2003b）。

3) 地球科学由定性描述走向定量研究，由简略化走向精确化。现代观测技术和信息科学的引入使地球科学得到高新技术的武装，三维定量、动态模拟、模型化、参数化的研究思路提高了地球科学的预见性。

4) 地球科学积极关注社会问题，面向社会和经济发展的需求，解决人类所面临的人口、资源、环境和灾害等重大问题。

在地球科学巨大进展中，地球化学异军突起，发展最快，已经成为地球科学三大支柱学科之一和地球物质学科的主干学科。地球化学诞生于 20 世纪 20 年代，起步于 20 世纪 50 年代，是一门年轻的地球科学学科。但是由于其特有的边缘和交叉学科优势，在短短的历史中就取得了突飞猛进的发展，已经进入 160 年前瑞士化学家申拜因所说“没有地球化学就没有真正地球科学”的时代。事实上，地球化学以及由此衍生的众多分支学科，不仅极大地推动了地球科学在理论上的巨大进步，而且在矿产资源勘查、环境监测保护、自然灾害预测、农业和医学、工程地质、材料科学及核废料处理等众多领域，都在发挥着不可替代的作用。地球化学现在已经发展出几十个分支学科，成矿作用地球化学就是其中之一。

地球化学主要研究内容包括地球化学原理、地球化学方法、各种地质作用过程的地球化学以及地球化学应用四个部分。一般地球化学教材以地球化学原理和地球化学方法的讲授为主，以地球化学作用和地球化学应用为辅。相比之下以针对各种地质作用过程展开的地质作用地球化学，包括岩浆作用地球化学、沉积作用地球化学、表生作用地球化学等领域的研究尚有待加强。成矿作用地球化学即是从元素地球化学性质和行为视角出发，应用地球化学的原理和方法研究元素的富集成矿过程，深刻揭示元素富集形成矿床的地球化学作用和机理。

作者以为，我们所熟知的矿床地球化学（Geochemistry of Ore Deposits），严格说是矿床化学，或者说是从化学的角度描述矿床，亦或是矿床的地球化学特征。在分类学上更靠近矿床地质学或矿床学。成矿作用地球化学，英文为 Geochemistry of Ore-Forming Processes，是从地球化学或化学的角度去研究矿床的形成作用和过程，分类上更靠近地球化学或化学。成矿作用地球化学一定程度上可以与地质学早期的矿床成因论进行类比，侧重于研究矿床的形成亦即成矿作用的化学机理问题，与成矿学（metallogeny）类似，亦可以称其为成矿地球化学（Geochemistry for Metallogeny）或者化学成矿学（Chemical Metallogeny）。矿床地球化学侧重于从矿床地质特征、矿床地球化学特征、同位素地球化

学、流体包裹体地球化学特征等方面对矿床进行全面系统地描述,最终讨论矿床成因,厘定矿床类型,直接指导找矿勘查。成矿作用地球化学不仅要研究矿床的化学组成和化学特征,还要研究成矿作用的化学作用(过程)、成矿作用的化学演化和化学机理。特别注重矿床的形成过程和形成作用的机理。它以矿床地球化学特征为研究基础,以成矿作用过程中元素的化学制约、化学演化及化学包壳动力学为主要研究内容,以阐明成矿作用的发生(onset)和成矿元素的富集机理(mechanisms)为最终目的。如果说矿床地球化学研究的主要是“what”,即“是什么”和“where”,即“在哪里”的问题,那么成矿作用地球化学则主要回答“why”,即“为什么”和“how”,即“怎样形成”的问题。

这方面,可以地球化学热力学和地球化学动力学作一对比。地球化学作用是一种多组分多相和多变量的复杂体系,地球化学热力学主要关注在给定物理化学条件下哪些反应能够发生和进行,哪些反应不可能发生和进行,关注的是过程的起始和终点问题,即过程总体演化的方向和产物如何。此外研究的是平衡体系,静态环境。动力学关注的则是过程,是非平衡体系、动态过程和非线性作用,过程中加入了时间因子,研究过程进行的速率。研究表明,成矿过程远比成矿源区更为重要,同样的成矿源区,同样的成矿空间,一些过程或作用形成了矿床,更多的则没有形成矿床,形成矿床的只是一小概率事件。因此,成矿作用地球化学完全不同于矿床地球化学。

早期,美国的 Lindgren, Emmons 和苏联的别捷赫琴都对成矿作用地球化学作出了贡献。20 世纪 50 年代初,苏联学者萨乌科夫和我国学者侯德封等在他们的研究工作中将矿床的形成与 Hg, Mn 等成矿元素的地球化学行为结合起来,作为统一的成矿过程加以考虑,这就是矿床地球化学思想的萌芽(中国科学院矿床地球化学开放研究实验室,1997)。

20 世纪 70 年代以美国的 Skinner, Barton, Barnes 等为代表,在热液矿床地球化学方面作出了卓越贡献。1967 年出版了《热液矿床地球化学》(Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits)第一版,1979 年出第二版,1997 年第三版问世,代表了西方热液矿床地球化学研究的现状和发展趋势。1983 年,美国俄亥俄州辛辛那提大学梅纳德出版了《沉积矿床地球化学》。在 Guilbert 和 Park 编著的 *The Geology of Ore Deposits* (1986, 1991), 斯米尔诺夫 B. И 编著的《矿床地质学》(1982, 中文版 1985) 及 Pirajno 编著的 *Hydrothermal Processes and Mineral Systems* (2009), 李志鹄 1987 年编著的《金属矿床地球化学》, 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室 1997 年出版的《矿床地球化学》等著述中, 都包含相当多成矿作用地球化学的内容。2005 年 Robb 编著的 *Introduction to Ore-Forming Processes* 是最贴近成矿作用地球化学的著述。值得指出的是, 至今国内外都还没有一本完全以《成矿作用地球化学》(Geochemistry of Ore-forming Processes) 为书名的著作问世, 本书即是作者所进行的努力和尝试。

本书是作者十余年来在中国地质大学(北京)为研究生开设的《成矿作用地球化学》教学积累, 并在参阅大量国内外经典文献和最新文献基础上的系统总结。全书的指导思想可以表述如下: 与其他地质作用一样, 成矿作用也是一种发生在地球中的地质作用, 它与地球地质历史的发展和演化密切相关, 与大地构造作用、岩浆活动、沉积作用及其他地质作用发展演化密切相关。同时成矿作用又是一种特殊的地质作用, 这种特殊地质作用可以造成有用元素在地质体中富集, 即导致有用元素在地质体中富集至可开采程度矿床的各种地质作用就是成矿作用。元素的富集实质上就是在地质历史发展进程中, 地球和地质体持续不断地分异演化, 元素也持续不断地在不同地质体、不同相、不同流体体系之间发生不均匀和有倾向性的分配, 最终造成元素在某一相中高度富集形成矿床的过程。从学理和术语学角度, 作者认为, 岩石不是矿床, 成岩作用不是成矿作用, 成矿作用的复杂性远远超过成岩作用。成矿作用地球化学就是致力于研究导致有用元素富集到远高于其地壳丰度值而集中的各种地质分异作用和过程, 阐明这些作用和过程对于元素迁移富集的地球化学机理。

Nordstrom 等(1994)提出物理化学三个一般性学科的相互关系, 从研究视野可以分为宏观、微观和超微观三个层次。宏观研究是能量学或热力学(energetics or thermodynamics), 以及流体动力学(fluid dynamics)范畴; 微观研究是微观动力学(kinetics)范畴; 超微观研究则为量子力学(quantum mechanics)范畴, 而研究能量学的化学热力学又可以分为研究平衡态的平衡热力学和研究稳态和

瞬态的不可逆过程热力学。

根据於崇文院士的观点：矿床是一种复杂系统，成矿作用则是一种复杂的动力学过程。在成矿作用地球化学研究中，矿床成因的基本问题是成矿作用动力学，后者的核心则是成矿作用的发生，即矿化向成矿的转化。於崇文提出了成矿作用动力学的研究方向。其基本思路是：①从动态上去研究成矿作用，重视作用的过程和演化阶段。②重视时间变量，将速率引入成矿作用研究中，如流体迁移运动速率、热传导速率、化学反应的速率、元素沉淀的速率、结晶速率等。矿床的形成是多过程、多元素和多种有利条件耦合的结果，也是最佳速率匹配的结果。③动力学研究真正可以促进成矿作用地球化学研究向量化、理论化和精确化发展。以后他又将该方向发展到成矿作用复杂性及矿床在混沌边缘分形生长的认识高度。

本书的研究层次仍然属于常规热力学层次，或者说平衡热力学层次，尚未涉及成矿作用复杂性层次，有兴趣的读者可以阅读於崇文院士的专著（於崇文等，1993，1998；於崇文，2006a，2006b）。即使在平衡热力学层次，还有许多成矿作用地球化学问题没有得到很好解决和系统总结。20 世纪 70 年代至今的近半个世纪，成矿作用地球化学研究文献卷帙浩繁，研究成果硕果量丰，包括热液体系元素迁移的配合物形式、挥发性元素或矿化剂元素的地球化学、元素在溶液/熔体两相之间的分配、岩浆热液成矿作用地球化学、成矿元素沉淀富集机理及花岗岩类成矿作用地球化学等方面。本书立足于国内外特别是国外最新研究进展，试图进行系统总结和归纳，建立成矿作用地球化学研究框架。本书的阐述脉络是基于元素的化学行为和性质，重点放在元素的地球化学亲和性上，系统总结在岩浆部分熔融、分离结晶、熔体液态分离（不混溶）、岩浆热液出溶及热液等作用过程中元素在共存相之间的分配，借此深入讨论元素富集成矿的地球化学机理。

本书是基于作者十余年讲授研究生课程《成矿作用地球化学》的学习积累。学术思想受到於崇文院士成矿作用动力学和成矿作用复杂性学术思想的熏陶，也得到翟裕生院士区域成矿学和成矿系统学术思想的启迪。本书成稿付梓之前，承蒙两位先生对书稿进行了认真的审阅，并热情为本书写了序，在给予高度评价的同时也提出了宝贵的修改意见和进一步工作的建议。作者前期在学习赵仑山教授讲授《成矿作用地球化学》课程中进行过一定深度的思索，主讲该课程后又继续学习不断为讲稿增添新的内容，对一些重要科学问题进行更为深入的思考。近年来在开展危机矿山科研项目和国土资源部公益性行业科研专项研究中又对该书的体系和内容做了进一步总结提炼。书稿得到国土资源部找矿突破战略行动专家技术指导组组长、中国地质大学兼职教授、博士生导师叶天竺先生的热情肯定和大力推崇。叶天竺教授和赵仑山教授认真仔细通读了本书初稿，为作者申请研究生教材基金写出了评审意见，对本书的学术水平、创新性以及对成矿研究的指导意义都给予了高度评价。作者还得到中国地质调查局发展研究中心严光生、陈仁义、吕志成、庞振山等领导和专家的大力支持，得到参与国土资源部公益性行业科研专项包括李胜荣、刘家军、王英滨、韦昌山、陈正乐、范宏瑞、秦克章、祝新友和王玉往等多位教授专家的热情帮助，包括多位研究生的协助。在此谨向上述院士、教授、专家、领导和同学表示最诚挚的感谢！

本书出版得到中国地质大学（北京）研究生教材基金（No. 2015001）和国土资源部公益性行业科研专项（项目编号：201411024）经费的资助。

符号注释

a 化学活度

(aq) 反应中的水溶离子

C 热容

D, K_D 分配系数

f 逸度

f, l, m, v/g, s (热液) 流体, 液体, 熔体, 气体, 结晶固相 (矿物)

G 吉布斯自由能

G/V, L, S 气相, 液相, 固相

H 热焓

I 离子强度

K 反应平衡常数

K 开尔文温度单位

m 质量摩尔浓度, 单位: mol/kg 溶剂 (水) 或 mol · kg⁻¹

n_i 组分 i 物质的量

P 压力

R 气体常数

S 熵

T 温度

V 体积

r 离子半径

z 离子电荷 (化合价)

X_i 组分 i 的摩尔分数

β_x 平衡常数的乘积, $K_1 K_2 \cdots K_x$

γ 活度系数

ϵ 介电常数

μ 化学位

ν_i 化学反应计量数

π 离子电位

ρ 密度

χ 电负性

η 化学硬度

Σ 总和

Δ 参数的改变

上标

° 热力学标准状态

[†] 总和

— 摩尔质量

下标

i, j, k 组成, 溶液中的物种

目 录

引 言

1 元素丰度值研究的成矿学意义	(1)
1.1 地球和地壳中元素分布的一般规律	(1)
1.2 元素克拉克值与矿物	(11)
1.3 元素克拉克值与岩石	(20)
1.4 元素克拉克值与元素的富集成矿	(26)
1.5 元素克拉克值与巨型矿床	(48)
1.6 关于矿源层(岩)概念	(51)
本章小结	(51)
2 元素的地球化学亲和性	(53)
2.1 化学亲和性	(53)
2.2 元素的地球化学亲和性	(55)
2.3 离子电位与元素的地球化学亲和性	(65)
2.4 硬软酸碱原理(HSAB)与元素的地球化学亲和性	(80)
2.5 描述岩浆演化和热液成矿的化学反应参数	(88)
2.6 基于离子电位和 HSAB 的元素地球化学亲和性分类	(96)
本章小结	(100)
3 成矿元素在地质过程中的分配与富集	(101)
3.1 地质作用过程中的分异作用	(101)
3.2 成矿元素的分配系数	(104)
3.3 地球分异过程中元素的分配与富集	(106)
3.4 岩浆部分熔融和分离结晶过程中元素的分配与富集	(117)
3.5 成岩到成矿	(139)
本章小结	(146)
4 挥发组分在金属成矿中的意义	(147)
4.1 挥发性元素	(147)
4.2 H ₂ O	(149)
4.3 CO ₂	(165)
4.4 F	(173)
4.5 Cl	(181)
4.6 S	(187)
4.7 岩浆熔体挥发分溶解度及其出溶顺序	(197)
本章小结	(200)

5 成矿元素在热水溶液中的迁移形式	(201)
5.1 元素在水溶相中的迁移	(201)
5.2 配合物的分类	(208)
5.3 配合物的稳定性与水溶液中的配合作用	(211)
5.4 过渡金属元素的配合行为	(213)
5.5 热液流体中元素配合物稳定性的影响因素	(215)
5.6 热液流体中元素的配合物形式	(225)
5.7 热液流体中成矿元素的主要配合物	(238)
本章小结	(243)
6 岩浆液态分离过程中元素的分配与富集	(244)
6.1 液态分离(不混溶)作用	(244)
6.2 硅酸盐与硅酸盐的液态不混溶	(246)
6.3 硅酸盐与氧化物的液态不混溶	(248)
6.4 硅酸盐与碳酸盐的液态不混溶	(256)
6.5 硅酸盐与硫化物的液态不混溶	(260)
6.6 液态不混溶在伟晶岩形成中的作用	(269)
6.7 液态不混溶作用产生的化学结构基础	(277)
6.8 元素在不混溶的硅酸盐和硅酸盐(氧化物)之间的分配	(280)
6.9 液态不混溶作用的鉴别及其研究意义	(285)
本章小结	(287)
7 金属的热液成矿作用地球化学	(288)
7.1 地壳中的流体	(289)
7.2 地壳中流体的分类	(295)
7.3 成矿流体	(301)
7.4 成矿元素在热液和硅酸盐熔体之间分配的实验研究	(311)
7.5 成矿元素在气相中的迁移	(325)
7.6 成矿元素在热液流体和熔体之间的分配系数	(334)
7.7 岩浆含水量、侵位深度与元素分配系数及其与成矿的关系	(339)
本章小结	(342)
8 成矿流体中金属沉淀富集的机理	(343)
8.1 矿物沉淀的地球化学环境	(344)
8.2 温度的金属沉淀富集效应	(345)
8.3 压力的金属沉淀富集效应	(350)
8.4 缓冲效应与金属的沉淀富集	(354)
8.5 相分离——流体不混溶与沸腾的金属沉淀效应	(356)
8.6 流体混合的金属沉淀富集效应	(370)
8.7 流体沸腾与混合作用的鉴别	(377)
8.8 热液蚀变与金属沉淀富集的关系	(379)
8.9 讨论与结论	(388)
本章小结	(393)

9 花岗岩类与金属成矿作用	(394)
9.1 为什么要研究花岗岩类?	(395)
9.2 为什么花岗岩类岩石与金属成矿关系密切?	(401)
9.3 什么样的花岗岩有可能成矿?	(412)
9.4 花岗岩有无成矿专属性? 兼论金属成矿的偏爱性	(425)
9.5 花岗岩类含矿性评价	(426)
本章小结	(439)
结 语	(440)
参考文献	(442)

1 元素丰度值研究的成矿学意义

克拉克值——该术语是由费尔斯曼, A. E. 在 1923 年提出的 (Beus, 1977), 指一个元素在一个地球化学体系中的平均百分比, 如在地球中 (Govett G J S, 1983)。费尔斯曼 1923 年建议用克拉克值术语表示地壳中化学元素的平均含量, 可以用于整个地球的任何一部分, 也可以用于行星或其他宇宙客体 (别列雷曼, 1981)。我们可以说, 世界大洋的克拉克值、生物的克拉克值、月球的克拉克值等。1983 年, Rickwood P C 指出, 元素的克拉克值就是该元素在岩石圈中的丰度。据 Smith 等 (1999), 克拉克值指的是特别元素在岩石圈中的平均丰度。作者又指出, 克拉克值也是地壳元素丰度的同义词。西方国家的教科书中, 鲜见克拉克值这一术语, 在 Marshall 等 (1999) 主编的《地球化学百科全书》(Encyclopedia of Geochemistry) 未见克拉克值术语, 只出现了元素丰度的术语。据 1993 年中国大百科全书出版社出版的《中国大百科全书—地质学卷》, 为了表彰克拉克在元素地球化学分布研究方面的卓越贡献, 国际地质学会将地壳元素丰度命名为“克拉克值”。

克拉克值的严谨定义: 元素在地壳中的丰度值称为元素的克拉克值。

1.1 地球和地壳中元素分布的一般规律

1.1.1 元素无处不有定律和元素普存定律

元素无处不有定律, 又称克拉克 - 维尔纳茨基定律: 地面上每一滴水或每一微粒尘埃, 无一不是宇宙总成分的反映。在宏观总成分反映出来的, 在微观上也是如此。凡是人们在地球上能观察到的元素, 在微观世界也都能找得到。到处都有元素, 应有尽有。不能使用某地质体中“元素不存在”或“元素偶见”之类的错误术语, 使用“元素未被发现”比较正确。这是由于分析灵敏度障碍所为 (克维亚特科夫斯基, 1977)。

元素普存定律: 由诺达克 (Noddack I) 夫妇提出, 是指元素在所有矿物中出现的最低浓度, 普存定律即一切元素存在于一切矿物中 (山县登, 1987)。图 1.1 为矿物中微量元素浓度与含该浓度矿物种数的累积频数之间关系图, 由图可见, 铁在矿物中含量与含铁量不同矿物的种数构成相关曲线。随矿物中 Fe 丰度减少, 形成矿物的数目增加。含铁 $>0.1\%$ 的矿物数有 1400 种, 占已知 1800 种矿物的 78%。Os 是克拉克值最小的元素 (Rudnick et al., 2003) —暗示所有元素都有这样的丰度/矿物种数相关曲线。

由图 1.1 也可获得其他元素在矿物中含量与不同含量矿物种数的相关曲线。大多数元素在矿物中的含量与其矿物数量呈反比。含量从高向低、曲线从某点 (拐点) 开始呈平行纵坐标的直线, 该点为元素分散于所有矿物中的点, 称为分散点。所有元素含量与矿物数目分散点的连线为矿物的普存浓度。即以 1800 种矿物数为准, 元素在所有矿物中都能出现的最低浓度。元素在任何矿

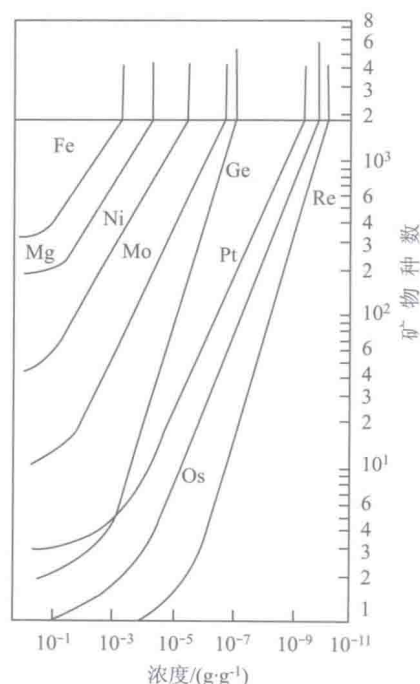


图 1.1 矿物中微量元素浓度与含该浓度矿物种数的累积频数之间关系图

物中含量均在此浓度之上，如铁的普存浓度 $>250 \times 10^{-6}$ 。

普存浓度与元素的克拉克值呈正比。表 1.1 为一些微量元素的普存浓度 (g/g)，以 Pb 为例，在所有矿物中， $w(\text{Pb}) > 15 \times 10^{-6}$ ， $w(\text{Pt}) > 0.28 \times 10^{-6}$ 。诺达克夫妇认为有更多的元素（计有 25 种）都是这样。如果从岩石是由矿物组成这一点考虑，普存定律也适用于岩石。此外，也可能适用于以岩石为母体产生的土壤及整个生物圈。推而广之，可以认为一切自然物中都含有所有的元素。

表 1.1 元素普存浓度和克拉克值 ($\times 10^{-6}$)

元素	普存浓度	克拉克值	元素	普存浓度	克拉克值	元素	普存浓度	克拉克值
Fe	250	52260	Ni	1.7	88	Pt	0.00028	0.0027
O	200		Mo	0.1	0.6	Os	0.0001	0.00005
Si	65	284820	Ge	0.066	1.3	Re	0.00007	0.00018
Mg	27	28200	Sn	0.015	1.7			
Al	15	84270	In	0.008	0.05			

注：普存浓度据 Noddack I.；克拉克值据 Rudnick et al., 2003。

普存浓度小于或远小于其克拉克值，差值达 1~4 个数量级。由于普存浓度是在所有矿物中存在的最低浓度，暗示元素在不同矿物中的含量差异非常之大。表 1.2 表示了元素的克拉克值与普存浓度之比，该值愈大，形成独立矿物的能力愈强。A, C, D, E 意义见表 1.3。即元素的克拉克值愈低，其普存浓度也愈低。

因此，所有元素存在于所有矿物中，所有矿物含有所有的元素，亦即元素无处不在。

表 1.2 元素普存浓度与克拉克值之比

元素	克拉克值/普存浓度	元素	克拉克值/普存浓度	元素	克拉克值/普存浓度
Fe	209 - A	Ni	52 - C	In	6.3 - E
Si	4382 - A	Mo	6 - D	Pt	9.6 - D
Mg	1175 - A	Ge	19.7 - D	Os	0.5 - D
Al	5618 - A	Sn	113 - C	Re	2.1 - D

(据 Noddack, 1987)

表 1.3 元素按生成矿物种数的分类

	矿物种数	化学元素与矿床种数
生成大量矿物种的元素 (A)	I > 300	O (1538), H (1024), Si (499), Ca (441), S (418), Fe (346), Al (344)
	II > 500	O (2239), H (1604), Si (751), Ca (719), Fe (687), S (605), Al (580)
主要形成矿物种的元素 (B)	I 300 ~ 100	Na (256), Mg (220), Cu (220), Pb (199), As (196), Mn (196), P (188), B (128), C (127), K (115), Cl (111), U (110)
	II 500 ~ 150	Mg (446), Na (445), Cu (335), Mn (323), P (315), As (309), Pb (289), C (234), K (216), F (194), Cl (171), U (164), B (157)
次要形成矿物种的元素 (C)	I 100 ~ 30	F (97), Sb (95), Ti (76), Zn (72), Ba (71), V (68), Bi (66), Ag (63), Ni (56), Be (55), Te (44), Se (43), Ce (38), N (32), Y (31), Co (31), Sr (30), Sn (30)
	II 150 ~ 50	Ti (147), Sb (147), Zn (127), Ni (122), Bi (120), Ba (111), V (101), Te (95), Ag (92), Ce (89), Nb (87), Se (70), Y (65), Sr (57), Li (55), Be (54), Ta (53), N (52), Sn (52), Co (51)

	矿物种数	化学元素与矿床种数
形成矿物种很少的元素 (D)	I 30 ~ 5	Li (27), Nb (24), Cr (23), Zr (23), Ta (20), Hg (18), Mo (16), Pd (15), W (13), Au (13), Th (12), Tl (11), La (10), Pt (9), Ge (8), I (8), Cd (5), Zn (5)
	II 50 ~ 10	Pd (47), Zr (41), Hg (41), Cr (40), La (36), Th (33), Pt (30), Te (29), W (27), Mo (25), Au (18), Ge (13), Ru (12), Ir (12), I (11), Cd (10)
极少或不形成矿物的元素 (E)	I < 5	Sc (3), Ir (3), Cs (3), Ga (2), Br (1), Ru (1), Rh (1), Os (1), Rb, 绝大部稀土元素, Hf, 原子序数 > 24 的自然放射性元素, 惰性气体
	II < 10	Os (9), Hf (6), In (6), Cs (6), Rh (5), Sc (5), Rb (5), Br (3), Re (3), Ga (2), 惰性气体

注：I. 波瓦连内 (1972)；II. 蒂申道尔夫 (1985)。后者的总矿物种数为 2841 种，生成矿物种的元素指矿物中该元素含量 $\geq 1\%$ 。
(据李志鹄, 1987)

因此，自然地球化学体系是由周期表上 90 种元素、270 种稳定核素和约 2500 种不稳定核素参与的体系，是一多组成体系。借用 18 世纪英国浪漫派诗人 William Blake 的一首诗：一沙一世界，一花一天堂；握无穷于掌心，窥永恒于一瞬。自然体系中的各元素（同位素）以各自丰度决定的量比参加化学反应，与实验室以高纯试剂、有限组分按理论量比设计的化学反应完全不同。

1.1.2 地球和地壳中元素分布的不均匀性

元素在太阳系和地球及地壳中的分布极不均匀，丰度变化可达 10 余个数量级（图 1.2 ~ 图 1.4）。太阳系元素分布的规律：①绝大部分由 H 和 He 组成；②随原子序数增加，元素丰度呈现大幅度下降的趋势；③重元素（ $Z > 40$ ）的丰度比较恒定；④Li, Be, B 丰度低，Fe, O 丰度高；⑤元素丰度的

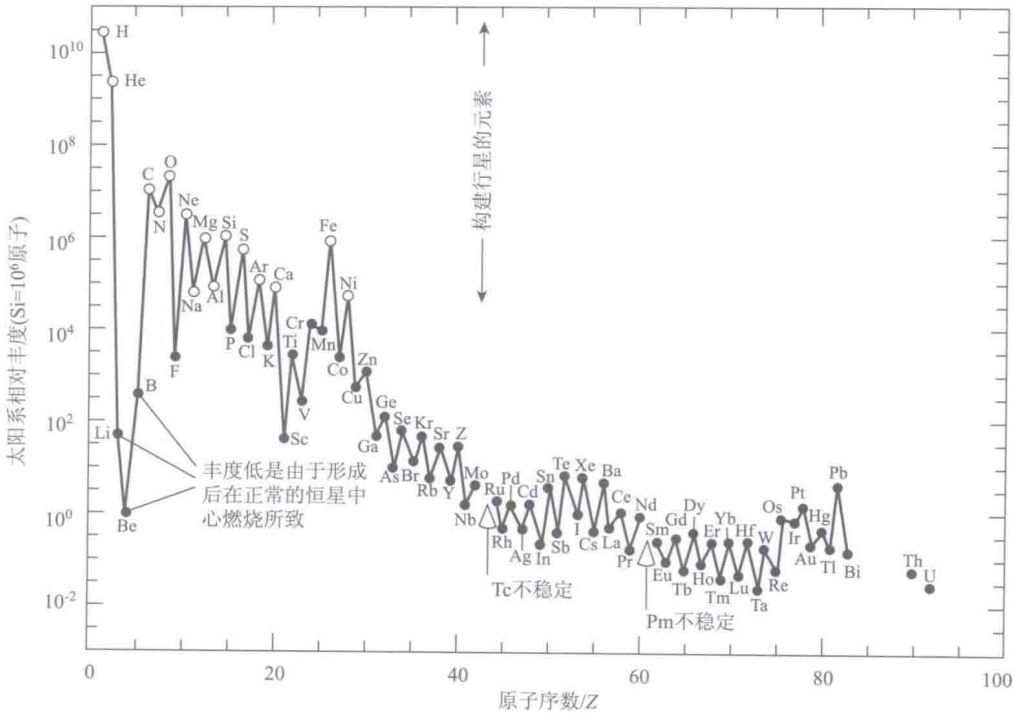


图 1.2 作为原子核质子数的函数，相对于 10^6 硅原子，元素的太阳系丰度
(据 Walther, 2009)

变化呈现奇偶规律，即 Oddo-Harkins 效应；⑥四倍规律：原子序数为 4 倍数的核素/同位素丰度高，包括 ^4He ， ^{16}O ， ^{40}Ca ， ^{56}Fe ， ^{140}Ce 。太阳系中元素的分布即丰度变化规律主要受原子核结构的控制，与元素的化学性质无关。原子核由中子和质子组成，其间既有核力（结合力）又有库仑斥力。当中子数和质子数比例适当时核稳定。具有稳定核结构的元素分布广，丰度大。

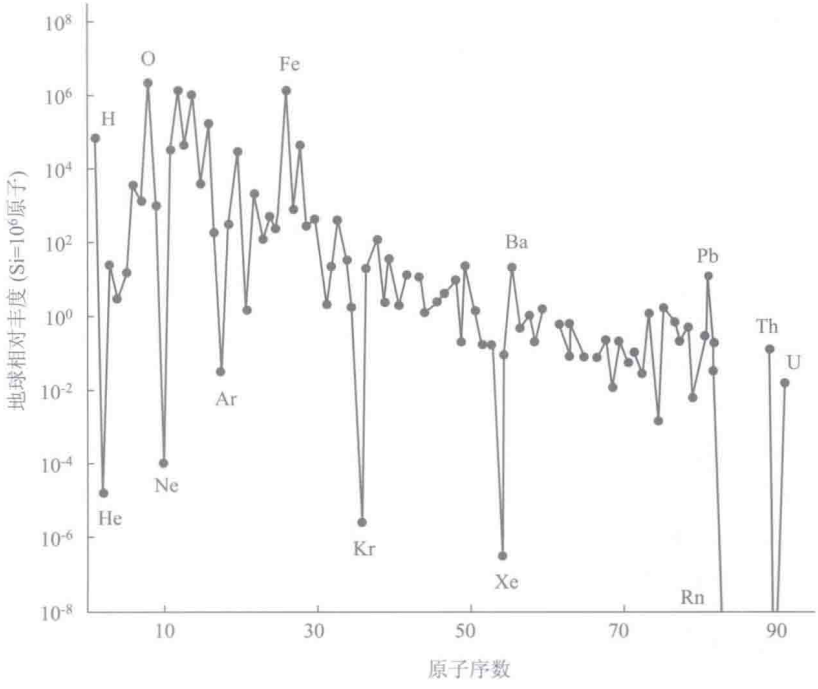


图 1.3 作为原子核质子数的函数，相对于 10^6 硅原子，元素的地球丰度
(据黎彤，1982)

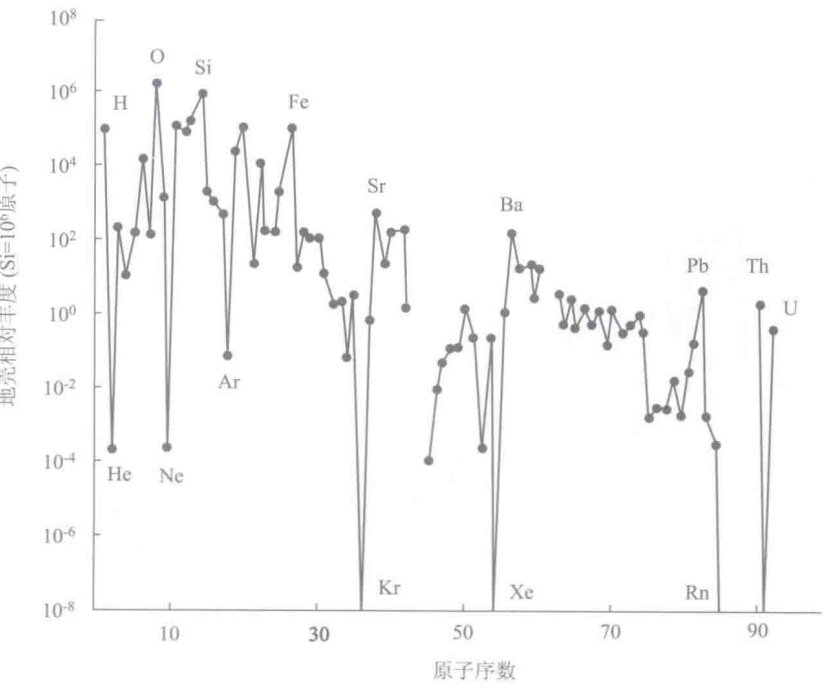


图 1.4 作为原子核质子数的函数，相对于 10^6 硅原子，元素的地壳丰度
(据黎彤，1982)

地球和地壳元素丰度的大小，一方面与元素的核物理性质有关，同时也与元素的化学性质有关。地球和地壳元素丰度受四种因素制约：①热核反应过程中原子核的稳定性和形成几率（奇偶规则）；②太阳系元素丰度和地球元素丰度对地壳元素丰度的制约和影响——继承性；③地球形成过程中原子的稳定性（惰性元素减少）；④地壳形成演化过程中元素的地球化学行为（反奇偶规则）——变异性（黎彤等，1990）。因此说，地球和地壳元素的丰度具有继承性和变异性的双重性。

元素在地球不同层圈之间的分布同样极不均匀。图 1.5 是以质量百分数（%）表示的元素地壳丰度，不同元素的地壳丰度变化幅度达 10^{13} 。表 1.4 是部分元素在地球主要储库中的分布，由表可见，地核中蕴藏有占地球总量 80% 以上的 P，S，Fe，Co 和 Ni，40% 以上的 V，Cr，Cu，构成特征的铁-镍地核。而地幔几乎是所有元素的主要储库。大陆、特别是大洋地壳体积太小不能成为元素的一个主要地球化学储库。然而，高度不相容元素是一个例外，至少有 25% 和 35% ~ 55% 的 K，Rb，Th 和 U 集中在大陆地壳中。Si，Fe 和 O 的丰度在地幔、大洋地壳和大陆地壳大致相等，但大陆地壳中明显亏损 Mg，富集 Ca，Al，Na 和 K。反映出大陆地壳相对于地幔中富 Mg 的硅酸盐矿物，这些元素更倾向于分配进入硅酸盐熔体中。

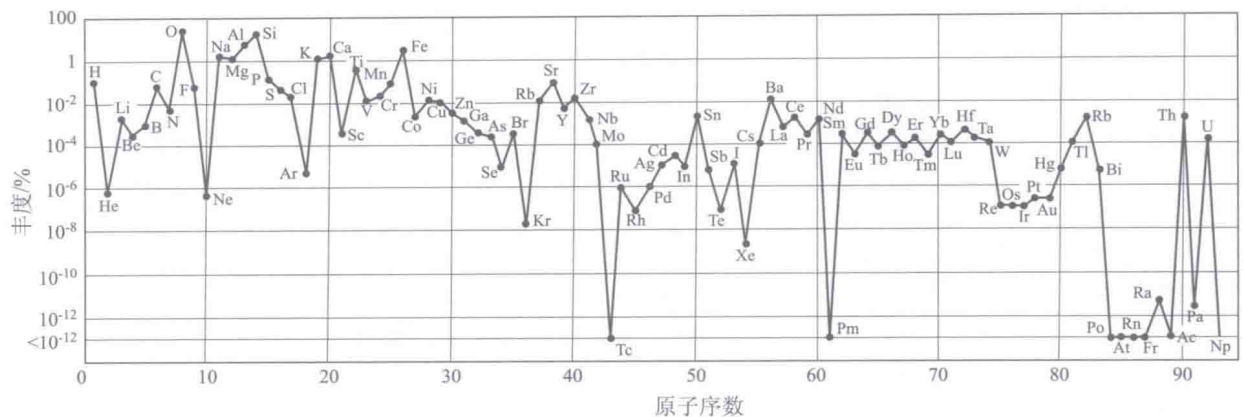


图 1.5 元素的地壳丰度
(据 Mason et al., 1982)

表 1.4 部分元素在地球主要储库中的分布

	地核	大陆地壳	大洋地壳	地幔
主量元素				
O	0	0.62	0.15	99.2
Na	0	5.2	0.97	93.8
Mg	0	0.08	0.04	99.9
Al	0	2.2	0.56	97.2
Si	12	0.67	0.15	87.2
P	91	0.32	0.02	8.7
S	94	?	?	?
K	0	23	0.64	76.4
Ca	0	1.3	0.55	98.2
Ti	0	2.7	0.45	96.8
Mn	2.2	0.79	0.13	96.9
Fe	84	0.09	0.02	15.9