

微量元素地理学

〔苏〕B. B. 多布罗沃利斯基 著



科学出版社

微量元素地理学

〔苏〕 B. B. 多布罗沃利斯基 著

朱颜明 译

戴国良 校

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书主要探讨当今自然科学中最迫切的问题之一——地球各地理圈中的微量元素地球化学。作者首先尽可能地综合了地壳微量元素含量方面可能得到的资料,从全球的观点较准确地评价了地球表面各圈层中微量元素的含量,以及它们之间物质交换、循环过程的相互关系。同时从景观地球化学角度,真实地揭示了元素的迁移过程,把自然界各个组成部分联成一个自调的稳定系统。最后从研究环境地球化学出发,对化学元素自然迁移与人为扩散作用的规模进行了评价。

本书可供从事地理学、地球化学、环境科学、土壤学、生物学方面工作的研究和教学人员以及这方面科学领域的大学生参考。

В. В. Добровольский
ГЕОГРАФИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Глобальное Рассеяние
《Мысль》, Москва, 1983

微量元素地理学

〔苏〕 В. В. 多布罗沃利斯基 著

朱颜明 译

戴国良 校

责任编辑 刘卓澄

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年9月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1987年9月第一次印刷 印张: 7 1/2

印数: 0001—1,900 字数: 195,000

统一书号: 13031·3655

本社书号: 4117·13-13

定 价: 2.15 元

译 者 的 话

虽然稀有元素、分散元素以及微量元素在不同自然体中的含量总共只占万分之一或十万分之一，但它们在生命发展过程中的作用却是相当大的。开展微量元素含量分布的研究，是现代自然科学中的一项迫切任务。由于它所涉及的科学领域非常广泛，因此大量的研究资料分散在地球化学、生物地球化学、土壤学、农业化学、生物化学和生理学著作中，至今尚少见到综述性著作。В.В.Добровольский 教授所著的《微量元素地理学》一书，则是对这一研究领域进行较全面的、综合的一部代表性著作。为此，我们将该书译出，供广大读者参考。

作者从两方面考虑问题：首先是全球的角度，这就能够较准确地评价地球表面各圈层中微量元素的含量、它们之间物质交换循环过程的相互关系；其次是景观地球化学角度，这就能够真实地揭示元素的迁移过程，把自然界的各个组成部分（岩石、土壤、植被、水）联成一个自调的稳定系统。最后，作者还通过化学元素自然迁移与人为扩散作用规模的分析对比断定，环境的局部污染是最危险的。本书所讨论的这些问题，对如何合理开发利用自然资源不仅具有理论价值，而且有实际意义。

原书在印刷出版中的一些差错，翻译时已作了纠正。由于本书内容涉及学科较多，加上我们的外语水平不高，译文难免出现错误，敬请读者提出批评指正。

本书翻译过程中得到了黄锡畴教授的帮助。

作者的话

处于分散状态的化学元素，是一种重要的、但又至今尚未得到科学的充分认识的自然现象。开展分散元素研究，这是现代自然科学中的一项迫切任务。这个问题所涉及的科学领域非常广泛，既有地壳惰性物质的研究，又包括生物、土壤、景观、大气和世界海洋的研究。经验证明，分散元素的空间分布规律、不同自然体系——从整个生物圈到个别景观中的存在形式，只有在结晶化学、物理化学、分子生物学成就的基础上才能得到揭示。同时，对上述规律的认识，也只有在现代地理学这门综合性科学的基础上才有可能实现。地理科学的特点是，它力图把分布在地壳中的任何现象以及所有因素的影响都联系起来加以综合研究。

这并不是说，我们在研究分散元素时遇到了特殊的理论问题。但是，没有对这种现象的全面了解，许多实际问题就不能得到解决。化学元素扩散作用的提出，已经成为地球化学找矿方法的基础。在土壤及给动物的植物饲料中自然元素浓度的波动，在农业方面有论述。近几十年来，又有一些问题越来越引起人们的关注。随着生产的日益增长，出现了地球史上从未有过的某些元素的人为扩散，特别是铜、锌、铅、镍、镉以及其他金属的扩散。揭示它们的行为规律是一项特殊的紧迫任务。

与研究分散状态化学元素有关的科学信息数量是相当大的。不过（或者说正因为这样），仍然存在着不容怀疑的空白。大量的资料分散在地球化学、生物地球化学、土壤学、农业化学、生物化学和生理学著作中；此外，还有一些研究个别自然客体（结晶岩石、土壤、天然水等）分散元素的报告和专著，但至今尚未见到这方面的综述性著作。

本书试图对这个问题进行一次比较全面的探讨。但由于受本书概述问题范围的限制，只能引用必不可少的实际资料。

全面评述以分散状态存在于人类周围自然环境中的各种元素

的地球化学，其中包括两个主要内容：其一是全球性问题，目的在于弄清分散元素在已被地球化学循环联成一个统一整体的地球外壳中的分布和行为。第二个主要内容是景观地球化学问题，其目的是阐明上述元素在森林、草原、荒漠等景观类型中的分布和行为规律。在后一种情况下，分散的化学元素就象微小的指示剂，帮助我们认识物质代谢过程怎样把个别自然综合体联合成能进行自调的、稳定的地理系统。在这样的连贯性中还列举了实际资料，以期引起读者的注意。

作者十分感激苏联土壤微量元素研究的组织者 В.А.Ковда 教授，他对撰写本书的想法给予了热情的支持；还有 А.И.Перельман 教授，他通读了本书的手稿，并提出了宝贵的意见。最后，如果没有 М.К.Добровольская 经常的、忘我的帮助，要写成此书也是不可能的。

目 录

译者的话	i
作者的话	iii
分散元素的一般概念	1
第一章 地壳中的分散元素	6
§ 1 地壳中分散元素的定量比例规律	7
§ 2 地壳是全球地球化学过滤器	12
§ 3 分散元素形成矿物及高度局部富集的能力	14
§ 4 地壳中分散元素的分布及其存在形式	17
第二章 表生作用下分散元素的再分配	26
§ 1 表生作用残余物和水成物中的分散元素	26
§ 2 疏松再沉积的风化物中的分散元素与矿物地球化学省	32
第三章 地球生命物质和土被中的分散元素	40
§ 1 生命物质的克拉克值	40
§ 2 微量元素——生命过程的激活剂	44
§ 3 生物吸收强度	50
§ 4 微量元素在植物中的过高富集问题	58
§ 5 土壤中的微量元素	65
§ 6 生物圈中分散元素含量的空间不均匀性	71
第四章 水圈和大气圈中的分散元素	76
§ 1 世界海洋克拉克值	76
§ 2 分散元素的水迁移问题及其在河水中的地球化学	80
§ 3 河水流向海洋过程中可溶性元素组成的变化	86
§ 4 溶解性分散元素从海洋迁出的过程	89
§ 5 对流层地球化学的新概念	100

§ 6 分散元素在全球迁移循环中的相互联系	108
第五章 温暖气候和寒冷气候森林景观中的分散元素	114
§ 1 森林地带成土母岩中的分散元素	114
§ 2 森林生物群落中分散元素的生物循环	120
§ 3 森林地带土壤中的微量元素	128
§ 4 森林景观中微量元素的水迁移与地球化学共轭的出现	134
第六章 温暖气候草原和荒漠中的分散元素	144
§ 1 干旱区域成土母岩中的分散元素	144
§ 2 干旱景观中分散元素的生物循环	152
§ 3 干旱地带土壤中的微量元素	159
§ 4 干旱景观中分散元素的水迁移	167
第七章 热带的分散元素	172
§ 1 热带景观表生层的分散元素	172
§ 2 热带景观分散元素生物循环的主要特点	182
§ 3 热带土壤中的微量元素	189
§ 4 热带景观分散元素的水迁移	195
第八章 人为扩散作用和环境地球化学	202
§ 1 重金属污染问题	202
§ 2 微量元素人为进入生物圈的总评价	204
§ 3 污染的局部表现——人为地球化学异常	208
§ 4 全球污染与局部污染的关系	219
看不见的物质湍流（代结论）	222
参考文献	226

分散元素的一般概念

在上个世纪的后半叶，开始了自然环境化学组成的定向研究。在这100年的时间内，已经查明了不同类型的岩石、土壤、天然水和大气组成规律。而且发现，可以直接进行研究的地球外壳、各个自然系统和生物，99%以上只由10—15种化学元素组成，就是说，差不多整个自然环境物质都是由15种以下的化学元素构成的。它们理所当然地被称为主要元素。那么排在门捷列夫周期表中的其余70多种元素的地位怎么样呢？

众所周知，在自然界中绝对纯的生成体是不存在的。任何自然体都含有大量的化学元素，这些元素并不是这种物体的构成者，但却不可避免地存在于这种物体之中。

任何自然体（岩石、土壤、水等等）至少包含两类化学元素：一类是含量较大的元素（0.1%以上），一类是含量较小的元素。主要元素和杂质元素的浓度对比非常悬殊：相差2—3个数量级到10个数量级。

如此巨大的数量差别，造成了两类元素本质上的差异。第一类元素能形成化合物，由它们构成物理上相同的自然体，有细小的，也有巨大的。第二类元素则是高度离散的，它们以分散状态存在于主要元素化合物构成的质体中。

如果要对问题进行深入的探讨，就不能如此简单地把元素划分为两大类，这就连没有经验的读者也能马上明白是怎么回事。问题的复杂性在于，同样是这些元素，却因条件的不同，有时形成独立化合物的颇大堆积体，有时则以无足轻重的杂质形式出现。铜就是众多的实例之一，它在某些矿脉中是主要成分，而在花岗岩中却起分散元素的作用。地壳物质中分散元素（稀有元素）概念的复杂程度在文献中（Щербина, 1952; Таусон, 1961, 等）

已不止一次地指出过。这种复杂性，在生物圈中就进一步扩大了，因为它不仅包括大部分岩石圈，而且包括地球的水圈和大气圈。

在第一类元素中，并不是每种元素都会成为地球整个外壳和生物体的主要元素。例如，氢是大气中的一种微量杂质，但它却占世界海洋质量的10%以上。磷在海水中仅占0.000001%，但这个数字却是它在生物体有机质中的10万倍，尽管有机质中聚积了大量的磷。氮，大部分气圈物质是由它形成的，而在地壳中的数量却不超过0.002%。

与第一类中的代表元素不同，第二类元素无论在地球裸露外壳中，还是在生命物质中均不能充当主要元素的角色，其浓度一般不超过0.1%。这个数值可以作为主要元素和分散元素之间的分界限。分散元素的浓度，通常情况下明显低于0.1%，为0.001%或0.0001%。

发现分散状态化学元素的是二十世纪的著名学者之一——В.И.Вернадский，他于1909年12月在莫斯科举行的俄国自然科学家和医学家第12次代表大会上作报告时，第一次通报了这一发现。他在报告中指出：“随着研究精度的增长，在地球表面上每一滴水和每一物质尘粒中我们会发现越来越新的元素……，在一粒砂子或一滴水中，就好象在微观世界中一样，可以反映出总的宇宙组成。在地球上、在天空中发现的元素，在水滴或砂粒中同样可以找到。它们无所不在，到处可以查出；它们可呈高度分散状态被收集到……”（В.И.Вернадский, 1954, 401页）。

杂质微乎其微并不意味着扩散规模不大，这乍看起来似乎是自相矛盾的，但呈分散状态存在的物质，数量却是相当巨大的。仅仅一个太平洋水中分散的金的数量，就超过世界上所有金矿储量的许多倍。

在植物的年生长量中，所分散的锌含量比世界年工业产量多1倍。还可以举出较小一些的全球性例子。例如，在莫斯科粘土母质层中，分散铜的数量明显超过了英国、德意志联邦共和国

这样的工业发达国家的年需求量。类似的例子还可以举出很多。

近来的事实证明分散现象的复杂性。处于这种状态的元素具有不同的形态，但是它们却有一个共同的特征——浓度极低。

建立在原子水平基础上的物质的辩证关系，明显地表现在元素的不同行为取决于它们在介质中的浓度大小上。浓度极微的分散元素，不受那些决定这些元素在高含量情况下行为的规律的支配。不同自然系统和自然环境中分散状态的化学元素，其自身表现是不同的，在特定的条件下可以具有很高的地球化学活性。这在生物圈中表现尤为突出，生物圈中的分散元素在自然环境要素与生物之间的相互关系中起着重要的作用。这类元素的行为以及它们在景观中的分布规律的强烈变化取决于具体的地理条件。这里还有许多情况没有弄清，但是上述关系在自然地理学、生态学、土壤学及其他自然科学中的重要意义已经十分清楚地显示出来。

作为特殊自然现象的相互关系的全面研究，常常处在地质-地理学、生物学和化学等一系列学科的相交边缘。这是二十世纪重大的、综合性的科学问题之一。

在呈分散状态存在的化学元素的研究中，分散元素的定量测定方法起着极其重要的作用。采用十九世纪使用的化学分析手段是不可能发现浓度微小的元素的。分散元素的最初研究就象分散现象的发现一样，离不开新的、比较灵敏的方法——光谱分析的应用。

研究工作的进一步发展，与整个自然科学的进步有着密切关系。分析技术的不断完善，使所获得的科学信息越来越准确，而且数量上也从四十年代末开始急剧增长。已经发现，分散作用几乎遍布于整个自然界，元素迁移具有各种不同途径和不同形式；其中的某些元素对于植物、动物和人类具有确定无疑的生理学意义。宇宙客体同位素组成的研究，使我们对太阳系分散物质的演化和地球外壳形成体中分散元素作用的认识更趋接近。

目前，世界上许多国家已经组成了不少专家组，从事不同目的

的分散元素的研究工作。在较短的时间内，这类问题已经有大量的科学文献进行专门探讨，并且举行了几百次大型的 科学 讨论会。

在开展这类研究过程中，分散状态化学元素的概念也有某些演变。在研究工作的最初几个阶段，由于分析方法灵敏度不高，某些化学元素没能在每一种样品中都得以发现。因此，在地球化学中便产生了这样的术语：“稀有元素”、“少量分布元素”。同时，相应地出现了“分布率”乃至“频率”（德语为 die Häufigkeit）这类词汇。实际上，在分析过程中确实有不真实的元素稀有性或少见率，而元素在被研究客体中的低浓度，往往由于分析方法很不灵敏，需要费很大气力才能测出，而且测不出也是常事。

这是不足为怪的常情，在不同的学派中，也各自确立了自己的词汇术语。在苏联的文献中，最常使用的术语是В.И.Вернадский的“分散元素”，稀有元素、少量元素或杂质元素较为少见。在西欧的文献中，其后是北美、澳大利亚和日本的文献中，确认的是早在三十年代挪威著名地球化学家 V. M. Goldschmidt 和他的同事采用的术语——“痕量元素”（die Spurelemente——德语；trace elements——英语；des elements traces——法语），以及“稀有元素”（die seltene Elemente——德语；rare elements——英语）和“少量元素”（minor——英语）。在本世纪下半叶，除上述术语外，已经开始广泛使用各种语言通用的术语——微量元素。

在不同的学派中，适应不同对象分散元素浓度的计量单位同样是不一致的。В.И.Вернадский 和 V. M. Goldschmidt 的继承者采用的是百分含量单位，在主要是讲英语的国家中，常用 ppm 值（part per million——英语百万分之一），即 $1 \times 10^{-4}\%$ 。在测定土壤和生物体中分散元素时，采用每 1 公斤被研究物质的元素毫克值表示。毫克/公斤（或微克/克）值相当于 ppm 和

$1 \times 10^{-4} \%$ *。评价水中元素浓度采用微克每升值（微克/升），空气中元素浓度采用微克每立方米值（微克/米³）。

* 应为 $1 \times 10^{-4} \%$ ，原文有误——译者。

第一章 地壳中的分散元素

如果把分散元素已经完成的全部分析数据合起来的话,那么所得的总数大概要用上亿数来表示。这个巨大数字大部分来自地壳——矿物和岩石样品。尽管分析资料如此丰富,但地壳中分散元素许多分布规律的揭示还仅仅是开始。单凭这一点就足以证明研究这个问题的难度之大。

二十世纪初,В.И.Вернадский领导的莫斯科大学矿物学教研室在通过试验确定地壳中分散元素含量的道路上迈出了第一步。根据矿物和岩石中铯、铷、铊、铟、铋、钽的光谱测定结果,В.И.Вернадский建立了化学元素分散状态即特殊存在形式的概念。其研究成果的大量论文,多数在俄国科学院的出版物中发表,部分在法国出版。

挪威京都大学在10—20年代,V.M. Goldschmidt领导下的德国格廷根大学地球化学研究所则从1929年开始,在分散元素研究方面完成了许多经典著作。

与此同时,美国地质调查所的首席化学家F.W. Clarke在致力于现有资料的归纳和总结的基础上,从十九世纪末开始从事自然环境平均化学组成测定方面的研究工作。为了纪念这位科学家,根据А.Е.Ферсман的提议,把地球化学或宇宙化学系统(世界海洋、岩石圈、整个地球或者整个银河系)中化学元素平均含量值命名为克拉克。元素的平均含量(克拉克值)是一个重要的地球化学指标。对比各个系统中(例如地球外壳)某种化学元素克拉克值,就可以客观地判断这个元素在外壳形成过程中的再分配情况。通常采用的重量克拉克,以百分重量(克/吨或微克/克)表示。为了专门的目的,有时也采用原子克拉克(占原子量的百分比)和体积克拉克(以单位体积占原子静电场百分比)表示。

§ 1 地壳中分散元素的定量比例规律

测定痕量分散元素的方法和手段是揭示地壳中分散元素含量和分布规律的基础。尚在二十世纪的20—30年代,通过实验工作选定了下列途径作为测定地壳中分散元素含量的方法。

第一种途径是建立超感度分析方法,以测定微量杂质、完全纯净的天然化合物(即矿物)的数量极少的痕迹元素。拥护这种途径的有 V.M.Goldschmidt (1938),他有意避开需要大量材料的方法,因为不那样就不可能保障被分析矿物的纯度,也不可能排除其中大量的机械混杂物。

第二种途径是建立某些手段,预先富集所研究的元素,从而准确测定浓缩产物中该元素的含量。这种方法常常为著名化学家 I.Noddack 和 W.Noddack 所广泛采用。通过第一种或第二种途径测定出各种矿物中的元素含量,并知道岩石中这些矿物的含量,就可以计算出地壳主要类型岩石中被研究元素的浓度。

第三种途径与前两种途径有根本的区别。如果人工混合物中各种岩石的比例与地壳中相同,那么地壳中元素的平均含量就有可能通过人工混合物测定出来。这样,就不必研究众多矿物的大量试样并把结果换算成为平均含量。这种方式主要为匈牙利地球化学家 G.Hevesy 所采用。他用大致相同数量的约300份岩石(133个花岗岩样、9个石英闪长岩样、35个闪长岩样、82个辉长岩和苏长岩样、23个超基性岩样)配制成混合物,从中选取样品进行分析。I.Noddack 和 W.Noddack 也进行过类似的研究,他们用110份岩石样品配成混合物。以后,这个办法卓有成效地为其他地球化学家所利用。

为补充上述几种研究地壳中元素含量的方法,近几十年来开始采用地球化学标准。例如,从美国罗德艾兰州维斯特尔里露天采石场选取的花岗岩制备成的样品已作为花岗岩标准,而辉绿岩则以采自弗吉尼亚州森特尔维尔的相应岩石作为标准。这些样品

均经过粉碎并通过孔径大约0.15毫米的筛子。用得到的材料制成大约2000个试样，这些试样分发到世界各地的许多实验室，采用各种各样的方法作分析。标准的建立减少了不同的方法和手段对最终分析结果的影响。

研究者着手研究分散元素的时候，由于认为这类元素绝对稀少，因而不自觉地降低了它们的平均含量值。已往所应用的分析方法灵敏度不足也是造成这种情况的原因之一。随着实际资料的积累，许多“稀少”元素的克拉克值逐渐增高。其中镓就属于这种情况。1924年，F.W.Clarke 和 H.S.Washington 估计地壳中这种元素的平均含量为 $0.5 \times 10^{-4} \%$ ，稍后10年，1934年，I.Noddack 和 W.Noddack 确定这个数值为 $4.5 \times 10^{-4} \%$ ，此后的十多年期间，1949年E.Сэнделл 确定镓的克拉克为 $15 \times 10^{-4} \%$ ，而再过十年，D.Shaw 通过大量分析获得其值为 $19 \times 10^{-4} \%$ ，这个数值至今仍作为克拉克值使用。有关其他分散元素克拉克的报道变化还要大。

尽管某些学者和科研机关进行了大量的工作，客观评价地壳中分散元素的含量仍很困难。人们可以准确地测定出各种岩石中元素的含量，但是，如果岩石重量的比例关系存有误差，结算出来的地壳中元素含量值将是不准确的。

第二次世界大战前夕，最有根据的分散元素平均含量值在 V.M.Goldschmidt(1938)和 A.E.Ферсман (1934—1939) 的报告中有过报道。二十世纪后半叶，由于地壳构造领域里的成就，新的分析资料的总结工作得以继续进行。在苏联，最著名的是 A.П.Виноградов (1962) 的报告，其中采用的花岗岩和玄武岩的比例为 2 : 1。在其他国家则广泛使用 S.R.Taylor (1964) 的资料。他计算了大陆壳的组成，其中采用的花岗岩和玄武岩的比例为 1 : 1。后两位作者提供的数据列于表 1。对于评价地球表面分散元素再分配过程有意义的，与其说是它们在整个地壳中的含量，毋宁说是它们在大陆壳的上部，在花岗岩层的含量。因此，与其相应的资料也列于表 1，其中使用的数值取自 A.A.Бейс，

表1 地壳中分散元素的克拉克值

(按大陆花岗岩层中数值减小的顺序排列)

元 素	原 子 序 数	元素平均含量 ($1 \times 10^{-4}\%$)			元 素	原 子 序 数	元素平均含量 ($1 \times 10^{-4}\%$)		
		整个地壳		花岗岩层			整个地壳		花岗岩层
		据 Виноградов, 1962	据 Taylor, 1964				据 Виноградов, 1962	据 Taylor, 1964	
Ti	22	4500	5700	3300	Pb	82	16	12.5	16
F	9	660	625	720	Tn	90	13	9.6	14
Mn	25	1000	950	700	Sc	21	10	22	11
Ba	56	650	425	680	B	5	12	10	10
Sr	38	340	375	230	Sm	62	8.0	6.0	9.0
Rb	37	150	90	180	Gd	64	8.0	5.4	9.0
Zr	40	170	165	170	Pr	59	9.0	8.2	7.9
Ce	58	70	70	83	Co	27	18.0	25.0	7.3
V	23	90	135	76	Dy	66	5.0	3.0	6.5
Zn	30	83	70	51	Cs	55	3.7	3.0	3.8
La	57	29	30	46	Er	68	3.3	2.8	3.6
Y	39	29	33	36	Yb	70	0.3	0.3	3.6
Cr	24	83	100	34	Hf	72	1.0	3.0	3.5
Nd	60	37	28	33	Sn	50	2.5	2.0	2.7
Li	3	32	20	30	U	92	2.5	2.7	2.6
Ni	28	58	75	26	Be	4	3.8	2.8	2.5
Cu	29	47	55	22	Br	35	2.1	2.5	2.2
Nb	41	21	20	20	Ta	73	2.5	2.0	2.1
Ga	31	19	15	19	As	33	1.7	1.8	1.9