

高等学校教材試用本

地球化学

曹 添 於崇文 张本仁 等編



中国工业出版社

前 言

由于各方面的迫切需要,在几年来教学工作的基础上,针对“地质测量及找矿”“金属非金属矿产地质及勘探”等有关专业的教学要求,编写了本教材。其内容侧重于个别地质成矿作用中元素的地球化学行为和集中分散规律的分析,注意加强了地球化学基本原理的阐述,其他部份也作了必要的简明介绍。

本教材由北京地质学院地球化学及地球化学探矿教研室于崇文、张本仁、曹添等部分教师分章编写,张伯行清绘全部图件,曹添负责统一整理。在编写过程中承教研室不少同志协助誊写,并承彭志忠、翟裕生同志审阅,并提出宝贵的意见,特此致谢。

在编写教材的同时,我们都在进行着紧张的教学和野外工作,编完后讨论也不够充分,统一整理的时间又很匆促,更主要的是由于我们思想、业务水平的限制,理论基础不够,教学、科研、生产经验不足,在运用化学、物理化学原理解释地质成矿作用时,错误之处不少。行文用字,也不够妥切流畅。务请同志同学们在试用本教材发现缺点和错误后,来信指正,以便再版时修改补充,不胜感激之至!

曹 添

一九六一年于北京



目 录

前言

绪论 1

- § 1. 自然界的地球化学现象 1
- § 2. 地球化学的定义、研究对象和任务 3
- § 3. 地球化学的研究方法 4
- § 4. 地球化学和其他科学的关系 6
- § 5. 地球化学的实际意义 7
- § 6. 地球化学发展简史 7

第一章 元素在地壳中的分布和分配

- 配 11
- § 7. 元素的克拉克值 12
- § 8. 元素在地壳中的分布规律 18
- § 9. 地球各圈的化学成分特点 21
- § 10. 元素在岩石圈中的分配 23

第二章 元素的结合规律和存在形式

- 式 26
- § 11. 元素的结合规律 26
- § 12. 元素的存在形式 38
- § 13. 元素的地球化学分类 48

第三章 地球化学作用与元素的迁移

- 移 52
- § 14. 地球化学作用的条件 52
- § 15. 地球化学作用的方向和限度 60
- § 16. 地球化学作用的方式和机理 66

第四章 岩浆作用的地球化学

- § 17. 岩浆作用的条件 75
- § 18. 岩浆中元素的存在形式 77
- § 19. 岩浆作用中元素的地球化学行为 79
- § 20. 岩浆同化混染作用的地球化学特点 80

第五章 伟晶作用的地球化学

- § 21. 伟晶作用的条件 92
- § 22. 伟晶作用各阶段元素的地球化学行为 93
- § 23. 伟晶作用演化的一般规律 100

第六章 热液作用的地球化学

- § 24. 热液作用的条件 104
- § 25. 元素在热液中的迁移方式 106

§ 26. 热液作用中的元素的地球化学行为 109

第七章 风化作用的地球化学 118

- § 27. 风化作用的条件 118
- § 28. 岩石风化壳的地球化学 119
- § 29. 硫化矿床氧化带的地球化学 126

第八章 沉积作用的地球化学 135

- § 30. 沉积作用的条件 135
- § 31. 元素的沉积分异 137
- § 32. 成岩作用的化学机理 138
- § 33. 沉积地球化学相 140
- § 34. 各种气候带的沉积地球化学 141

第九章 变质作用的地球化学 146

- § 35. 变质作用的条件 146
- § 36. 元素的变质分异 147
- § 37. 接触交代作用的地球化学 150
- § 38. 区域变质作用的地球化学 158

第十章 生物地球化学 163

- § 39. 生物圈 163
- § 40. 生物体的化学成分 164
- § 41. 生物的地球化学作用及其意义 165

第十一章 个别元素地球化学 171

- § 42. 个别元素地球化学的任务和内容 171
- § 43. 个别元素地球化学举例 171

第十二章 同位素地球化学 179

- § 44. 地壳中同位素的分异 179
- § 45. 同位素地球化学实例 181
- § 46. 同位素地球化学的意义 182

第十三章 地球化学的研究方法 185

- § 47. 研究元素分配和存在形式的方法 185
- § 48. 研究地球化学作用条件的方法 188
- § 49. 研究元素迁移和地球化学演化的方法 193

结束语 196

- § 50. 国内外地球化学的概况 196
- § 51. 地球化学的发展趋势 197

参考文献 200

- (一) 主要参考文献 200
- (二) 个别章节补充文献 200

緒 論

作为祖国的找矿勘探工作者，我們满怀热情，千方百计地为社会主义建設，多快好省地找寻着急需的稀有、分散、特种金属和非金属矿藏。我們观察了不少地质现象，总结了很多事实规律，但也常常为一些现象所困惑，积累了不少问题；为如何迅速有效地掌握成矿规律，找到可靠的找矿标志而焦急；迫切要求从物质运动和化学变化等方面，阐明成矿作用的实质，从大量纷扰的事实中，总结成为有理論根据的规律，来指导实际生产。

§ 1 自然界的地球化学现象

我們在工作中观察和遇到的很多自然事物和现象，从表面上看来，有的似乎变幻无穷，不可思議，有的又似乎井然有序，按律可寻。例如：Au在岩石中的含量，才万万分之一，Hg才千万分之六，人人却都见到过金黄的砂金和鮮紅的辰砂。但是即使很多矿物学家，也沒有见到过Rb的独立矿物，而Rb却是无线电传质、电视、人造电照工业必須的原料，在地壳中含量达到万分之一至三，储量实际上为Au、Hg的几千倍。地壳中Au、Hg贫而可高度集中成矿，Rb较富却极为分散，甚至不能成为独立矿物。元素在地壳中的分配何其不均匀如此！

根据大量岩石及次生晕样品分析可知，橄欖岩、輝岩中Cr、Ni、Co的含量，为花岗岩、流紋岩中的数十倍到数百倍。而Li、K、Na、Rb、Cs等碱金属元素在花岗岩中的含量，反为橄欖岩中的数十至百倍以上。元素在各种类型岩石中的分配，真是贫富悬殊。

事实表明，不同的地质作用有不同的矿物及元素組合，而相同的作用，其組合亦大体相似。伟晶岩的主体是微斜长石、石英和云母，矽卡岩则主要是輝石和石榴石类矿物，岩浆岩多为硅酸盐矿物，热液矿脉中硫化物却占了上风；氧化带以氧盐和氧化物为主，而在沉积水盆中却变成了氧化物、氢氧化物和卤化物的堆积。不同地质作用常常有其专属性的成矿元素：如超基性岩的Cr、Ni、Co、Pt；酸性岩的W、Sn；伟晶岩的Li、Be、Nb、Ta；黑色頁岩的Mo、U、V等等。

不仅如此，在同一矿床的各个部位上，元素的分配也不均匀，矿物組合因分期分带而異。例如我国的某些鉛鋅矿床，上部以Ag、Pb为主，几乎不見閃鋅矿，中部Pb、Zn并存，下部则多以閃鋅矿为主。錫鉬矿脉中，比重很大的錫石、錫鐵矿反生在上部，到了一定深度以下見到硫化物后，W、Sn矿物就突然減少了。沉积水盆中近岸浅水处为Fe、Mn高价氧化物；离岸中深处Fe、Mn高低价并存；在盆地中心深部，低价Fe、Mn碳酸盐矿物就占主要了。热液鉬矿氧化带中以矿体为中心，鈣鉬云母向外分布最远，銅鉬云母其次，而鉄鉬云母却只有在矿体附近才能找到。原生晕中Hg分布最远离矿体可达数百米，Ag、As其次，Zn、Pb又次之，而Cu、Cd则多在矿体附近呈狭窄的晕带，宽仅十数米。

这种元素组合分配空间上的分带性和地质作用时间上的阶段性，是完全相应的。大而至大地构造上陆台地槽发展演化阶段的不同，而有元素区域范围的分异；小而至晚期矿物从表面上或沿裂隙熔蚀交代早期矿物，而发生反应边缘及残余核心。不同时期集中的元素也不同，热液早期高温为 W、Sn、Mo；中期 Cu、Pb、Zn；晚期低温 As、Sb、Hg；湖盆中 Ca、Mg 碳酸盐先沉淀，Ca、Na 氯化物，硫酸盐其次，最后则为最难沉淀的 K、Mg 氯化物、硫酸盐类。

在同一矿物的各个世代，这种情况也有所体现，热液作用早期高温的深色闪锌矿富含 Fe、Id，而贫 Cd、Ge，中后期浅色闪锌矿则相反。伟晶作用早期绿柱石纯净，中期浅色绿柱石富 Na；而晚期红色绿柱石则富 Li、Cs，这不仅说明了各期元素演化上的差异，也给予我们以很好的找矿标志。

在元素组合方面常常也有很多有趣的现象：Re 寄生于钼矿物中，Hf 寄生于锆矿物中；U 与 Y 族稀土，而 Th 与 Ce 族稀土相杂并代替；K、Ba 乐意聚在一起而 Te、Ta 则彼此回避。Mn 倾向 O；Ni 倾向 S；而 Fe 与 O、S 则均可结合。可见元素都各有特性，彼此结合，并非杂乱无章。

如果观察一下元素在不同作用中的经历，也是极有兴趣的。岩浆作用中 Pb、Zn 不成独立矿物，只在后期含量略增，Zn 在黑云母中代 Mg，Pb 在锆长石中代 K，分散在岩体之中；在热液及交代作用中 Pb、Zn 则高度富集成矿，并经常密切共生；随着氧化作用的加强，Pb、Zn 又再度分家，在氧化带中稳定的铅矾、白铅矿是直接找寻铅矿的标志，而菱锌矿分布量少且远近不定，不能用以预测原生锌矿。又如 K、Na 在酸性、碱性岩浆和伟晶作用中富集，它们同命运、共消长，以硅酸盐的形式密切共生，而一经风化就开始分道扬镳，各奔前程，Na 易于被水迁移直奔湖海，而 K 却大部分滞留在风化壳中为粘土矿物吸附；岩石中 Na、K 原子数差不多，而 1000 个 K 原子却只有两个左右能到海中，998 个都被土壤、淤泥所吸附成为植物生活的必需品，因此海水中 Na 原子个数就增加为 K 的 40 倍。

这样，各种化学元素在地壳中时而集中，时而分散，时而结合，时而分离，在不同的时间和空间中形成了各式各样的矿物组合，所有这些复杂而有趣的现象，说明了整个地壳中，每时每刻各种元素都在运动、迁移、相互作用着，随着地质作用的进行，物理化学条件的转化，不断发生着各种元素的集中分散，结合分离，循环和演化。仿佛是寂静的地球，实际上无处不充满着各种元素生活的喧嚣，海水和空气中分子永不疲倦地进行着曲折而复杂的运动，流星和陨石时刻跌落到地壳中来，而 H、He 等气体不断向星际扩散逃逸，放射性元素日夜在爆裂、蜕变，新的元素在不断生成，大气圈和岩石圈的成分也在不断改变。

一切都在变化，各种元素都在地壳中不停地运动着，运动的形式也是多种多样，应有尽有，除机械运动，分子运动，生物运动外，同时也存在着化学运动。这些运动有时进行得很迅速，有时却很缓慢，要经过长期才能观察到变动的结果，而一个人的生命比之于这些作用，却不知要短促几千万倍！

这种在地壳中，元素之间的相互作用和变化，他们在时间、空间中的化学运动，都是地质作用的有机组成，是复杂的高级的地质运动的一部分。在地质作用中，所发生的一切化学变化，元素的化合分离、集中分散、在时空中的分布分配和共生组合、循环迁

移等一切現象，都是地球化學現象，是我們生活中時刻接觸到的一部分自然現象。

§2 地球化學的定義、研究對象和任務

(一) 定義

這種研究地殼（地球）中一切地球化學現象和本質，也就是研究地殼中物質的化學運動形式和歷史的科學，就稱之為地球化學。

更具體地講，地球化學是研究地殼（可能條件下為整個地球）中各種元素（和同位素），在不断變化的物理化學、熱力學條件下，隨著地質作用的進行，以各種運動形式（特別是化學運動形式），在時間空間中分布分配、集中分散、共生組合、相互作用和遷移循環的全部規律、原因與演化歷史的科學。簡單扼要地講，就是地殼的化學。因此地球化學是地質學和化學相互結合的邊際科學。

地球化學的科學定義，經歷了歷史的演變，並且還在繼續發展和不斷完善中。

1922年В.И. 維爾納斯基(Вернадский)認為：「地球化學是科學地研究化學元素，也就是研究地殼中原子，他研究這些元素的歷史以及它們在空間和時間上的分配和運動，其次也研究它們在地球上的相互成因關係」。維氏第一個明確而全面地規定了地球化學的研究對象和任務。1933年А.Е. 費爾斯曼(Ферсман)認為：「地球化學研究地殼中元素——原子的歷史，以及其在自然界各種不同熱力學和物理化學條件下的行為。」補充並指出了外界條件的重要意義。1954年А.П. 維諾格拉多夫(Виноградов)簡明地概括為：「地球化學是研究地球的化學成分和化學元素的分布、分配、組合和遷移規律的科學。」他們的定義奠定了近代地球化學的基礎。

除了同意上述意見外，我們認為必須將地殼或各種地質體作為統一的物理化學體系，來重點研究其中所有元素群體和個體，整體或局部的化學運動，也就是主要研究地質作用中的化學反應變化。

(二) 研究對象

地球化學研究對象的特點，從物質方面看是全部化學元素和同位素；從運動方面看，主要是化學運動的形式及其過程；從空間方面看，首先為地殼，可能條件下才是整個地球和部分宇宙，大大超出了實驗室的範圍；從時間方面看，包括整個地殼演化和地質作用時期；就個別元素或個別作用來講，要研究它們不斷發生、發展、轉化和螺旋式循環演化的歷史。

地球化學和礦物學、岩石學、礦床學不同，它著重研究礦物、岩石、礦床及其它地質體形成和破壞過程的化學作用，研究各種元素在成礦作用和成岩作用中的遷移演化和相互制約，找尋其集中分散、化合分解的規律。它透過各種具體地質體的形成和破壞，來研究元素的全部化學運動歷史，而並非以這些地質體作為最終的研究對象。

地球化學和化學也不同，它的研究對象是地殼中，而不是實驗室中的元素。一方面由於地深的高溫和超高壓，漫長的地質時期和物質成分的高度複雜性，可以引起很多實驗室條件下不能發生的化學反應。另一方面自然界也不能象實驗室一樣，任意調節濃度，純化雜質，控制pH、Eh條件，因此自然化合物的種數有限。

這一切都顯示了地球化學研究對象的特點。

(三) 基本任務

地球化学的基本任务，是随生产和科学技术发展的需要而逐步提出的。一方面由于化学分析技术方法的提高和矿业的发展，积累了大量矿物、岩石和矿石的化学成分分析数据，需要整理提高；另一方面生产上需要元素在地壳中平均含量的数值，作为找矿和评价矿床时的根据；再加上地壳的平均化学成分，已成为自然科学必要的基本常识，因此计算元素在地壳中的平均分布量便成为地球化学的第一个基本任务。从 F.W. 克拉克 (Clarke) 起，这个任务便开始为大家重视了。

当然这不能满足生产和科学进一步的要求，经验规律需要总结，不能停留于数字统计的水平。各种现象更需要解释和阐明，从事实的描述，提高到理论水平。所以仅仅了解元素的分布量，是不够用了，必须了解它们分布的状态、原因和条件，以及它们的共生组合。因此研究元素在地壳中迁移演化的规律和原因，便成为地球化学第二个基本任务。二三十年来，很多学者如 B.M. 维尔纳斯基、V.M. 哥尔德斯密特 (Goldschmidt) 和 A.E. 费尔斯曼等，都为此作了很大的贡献。

但是生产的要求，超出了说明和解释自然的高度，即使将一切归结于半径大小，能量高低，找出了统一的共生顺序，对实际生产的具体指导，也还很不够用。因此，研究具体区域、具体矿床中元素迁移集散、相互作用的化学过程，和个别元素（特别是稀散元素）演化循环的具体规律，建立找矿预测的地球化学标志就成了第三个基本任务。

此外随着放射性和同位素的广泛利用，人造卫星、宇宙和地质火箭的已经和将要应用，研究宇宙和地球的化学成分和演化，元素的形成和循环等更深更广的基本理论问题，已经显得愈来愈重要了！

总结起来，地球化学的基本任务是：

(1) 研究元素（同位素）在地壳（或地球）中的平均分布量，和在地壳各部分及各地质体中量的分配，以及分布分配的阶段性和分带性规律。

(2) 研究元素（同位素）在各种热动力学条件下，搬运和沉淀的方式、共生组合、集中分散等迁移演化的全部规律。建立地球化学找矿及成因标志。

(3) 对个别元素（同位素），（特别是稀散及急需矿种）、个别地区、个别矿床、个别作用的地球化学演化过程，进行具体的专题研究。

(4) 各种地球化学基础理论的提高。同位素，物理化学实验的应用。

§ 3 地球化学的研究方法

完成上述任务，除了借用已有的地质、矿物、物理化学方法外，地球化学还有自己特有的方法。

由于地球化学主要研究地质作用中元素的化学反应变化，因此决定了必须应用化学及物理化学的原理和方法，来解决地质上的问题。地球化学作用过程难以直接观察与实验，就必须对比作用各阶段产物的物理和化学特征，同时尽可能地结合自然条件，进行模拟性的物理化学实验，来追溯元素的演化历史，使地球化学作用“再造”。

地球化学的研究方法，必须以辩证唯物主义思想为指导，从实际事实出发进行具体分析。要将整个地质体或地质作用，看做一个有机的整体，以地质环境为背景，对各种元素在不同阶段和地带中相互作用、对立斗争和统一转化的具体过程，影响的内外因素

以及形成的产物和表露的现象，用运动发展的观点来进行研究。

(一) 获得地球化学实际资料的方法

(1) 系统全面的野外地质地球化学观察，是以后一切研究工作的前提。要在地质测量、矿床、矿体研究编录的基础上，对皮石堆、采坑、氧化带、蚀变带、槽井、坑道、岩芯等一切天然与人工露头进行详细的观察研究和素描。观察侵入体、围岩、水流时要注意介质的来源和去路；研究接触关系、裂隙系统时，要追踪元素活动的途径和场所；在注意矿物共生组合、岩石矿石结构构造时，要抓住地球化学作用的特征和标志，搜集有关元素迁移活动的事实根据。

(2) 精密灵敏的化学分析和仪器分析，取得元素在各种地质体中含量的数值，乃是研究元素在地壳中分布，各地质体中分配，同时也是进一步研究元素共生迁移等一切问题的事实根据。这种分析，既要适合于野外工作条件，和短期分析大量样品的要求，需要灵敏而快速，又要比一般岩矿分析更加准确精密。地球化学不仅研究元素的集中，而且也同时研究元素的分散，要进行微量、超微量的分析。如岩矿分析到0.01%的含量即可满意，而地球化学研究，则要求分析到 10^{-6} — 10^{-8} %或更低。

这方面的具体方法有：化学分析（常量及微量、超微量分析），光谱、荧光光谱、极谱分析，放射性测量，放射化学分析、活化分析、发光分析、质谱分析以及磁性光学分析等。

(3) 深入细致的岩矿、物相鉴定，是解决元素存在形式、化合和分离方式、找到矿物地球化学找矿和成因标志的手段。除鉴定矿物岩石和化合物种类外，还要特别注意其相互关系，成分（特别是微量元素）和性质的变化，附属矿物和包裹体的数量、种类，矿物的标型特征（颜色、形状、成分、性质、杂质等），矿物的共生组合、生成顺序和分期世代。

属于这方面的具体方法有：晶体光学的方法（弗氏台、油浸法、矿相法），各种物性物相测定，晶体化学方法、晶体结构分析、差热分析、电子显微镜等。

(4) 模拟地球化学作用过程，进行物理化学实验，来和野外实际观察相对比，是从根本上了解作用的化学机理和影响因素，彻底检验假说正确程度的重要途径，也是进一步掌握自然作用的规律，以利用自然，改造自然的开端。在这方面有测定热力学（热化学、电化学、胶体化学和生物化学）条件的各种方法，相平衡实验和各种相图的制作，物理化学常数如氧化还原电位、酸碱度等的测定，络离子测定，化学反应式的决定等。

(二) 实际资料的地球化学分析研究方法

以大量可靠的有代表性的事实资料为基础，地球化学还要运用自己特有的理论及图解分析方法来总结规律。

(1) 周期表法：在周期表上标出某些地区（或作用）中的所有元素，根据其相对重要性和地球化学性质，以周期律的理论为指导，研究元素之间的共生组合及相互作用规律，并推测其它可能发现的元素。

(2) 各种地球化学图解法：用各种图解表示各成矿阶段，不同时间空间的物理化学条件变化和矿物、元素组合的改变，从而分析元素的迁移分离规律。

(3) 各种元素的含量测量图：在地质图和剖面图的基础上作出各种元素的等值线

图,或元素含量变化曲线图,用以了解元素的分散和迁移规律,进行找矿预测和定量计算。在决定了各该地区的元素背景值以后,圈出元素的地球化学异常带。

(4) 地球化学编录法和对比法:对各种地质体中元素种类和含量的系统测定编录,可以决定成矿前后的构造、岩浆岩分期相、接触带元素的进出损益,并可对地层(特别是亚地层)进行详细地划分和对比。

总之地球化学方法是在辩证唯物主义和地球化学理论指导下,上述各种分析、鉴定和研究方法的有机结合。

§4 地球化学和其他科学的关系

由上可知,地球化学必须大量应用其它科学的理论和方法,因此和很多科学有十分密切的相互关系。

(1) 地球化学作用和规律的本身,就是辩证发展的过程,因此地球化学的哲学基础,必须是辩证唯物主义。

(2) 研究地壳物质成分的科学(结晶学、矿物学、岩石学、矿床学)是建成地球化学最重要的基础之一。由于元素以矿物、岩石、矿石为其存在形式,因之地球化学必须广泛利用上述学科的研究成果和部分研究方法。地球化学透过晶体、矿物、岩石及矿床的形成与破坏,来研究地质作用的化学过程和元素在地质作用中的迁移运动规律,因之能从本质上揭示上述科学若干经验规律的原因。特别是矿物学、晶体化学和地球化学的关系尤为密切。晶体化学规律的阐明,晶体构造分析方法的发展,不仅在历史上对地球化学的建立起了重大的奠基作用,而且晶体化学的理论及方法已经成为研究元素存在形式、共生组合、迁移规律必不可少的基础。

(3) 地壳中物质的化学运动,必须以地质构造运动为前提,元素演化必须要以构造及地质发展史为背景。因此地球化学和研究地球历史的科学也有联系。同时,地球化学反过来又从元素化学运动的本质方面,来阐明部分地壳运动的根本原因,并且帮助解决了古气候,古地理,绝对年龄的直接测定等问题。目前古生物化学,元素地层学等新兴分支已经开始形成。

(4) 地球化学的另一支最重要的基础,是化学、物理学、物理化学、和原子核物理学等基础理论科学。

这些是地球化学最根本的理论基础,要研究地质作用的化学机理、物理化学和热力学条件、能量变化的规律,要模拟自然条件进行实验,要进行定性定量分析、物相测定和同位素测定,都必须大量而广泛地运用这些科学的理论及方法。反过来地球化学也以自己的成就,不断丰富和促进了这些科学的进一步发展。

(5) 地球化学的实际应用很广,特别是以地球化学理论为指导的地球化学找矿勘探方法,更为有效。是综合找矿勘探不可缺少的重要组成部分。此外,对矿石加工、土壤施肥、区域疾病防治等应用科学也提供了解决问题新的可能途径。

总之,地球化学是一门边缘科学,它和其它很多科学相互促进而不断发展,彼此有着千丝万缕的连系。它又是一门年轻的科学,因此在各方面的实际应用,有着无限广阔的领域,等待着开辟和发展。

§5 地球化学的实际意义

除了对于宇宙、地球、地圈的起源和演化,地球能量循环,古地理、古气候的变迁等重大问题,地球化学有其应有的作用外,对于矿物、岩石、矿床的形成规律及原因,能从最本质上来加以阐明。此外,在国民经济各方面,地球化学也有着愈来愈大的实际意义。国民经济的高速度发展,提出了很多新的要求:①需要多快好省地找出更多、更富、更全的矿产,因而发展综合快速普查勘探方法的任务异常迫切。②地表找到矿体露头的可能性愈来愈少,盲矿体、盲矿床的找寻,具有愈来愈大的重要性。③对稀有、分散、放射性及特种金属元素的需要更为迫切,而这些元素集中分散的规律和大量常见元素有所不同。④农业大发展,需要解决肥源、土壤改良和植物、牲畜防护等问题。在这些方面,地球化学都有独特的作用。

(1) 在区域成矿预测和普查方面:研究元素在区域中集中分散、分期分带的规律,它们在各种地质体、构造层中的分布分配迁移和循环,研究区域克拉克值和浓度克拉克。利用微量元素和副矿物研究岩浆岩的成矿专属性,研究接触带和围岩蚀变带元素的进出、集散和交代分带。在大范围内找寻残积、堆积层和水系的地球化学异常等等,地球化学有着不可缺少的指导意义。

(2) 在找矿勘探方面:化探已成为综合找矿勘探强有力的组成部分,能有效地找寻 Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Mo、Sn、Hg、U、石油等矿床。利用原生晕方法和生物地球化学方法找盲矿,找富矿,利用地球化学标志,找稀有分散矿床,更有成效,特别是稀散元素的找矿评价和勘探工作,本身已经和地球化学研究相融合。根据沉积地球化学相和元素分布的分散性规律,也能有效地找到沉积矿床。此外在阐明矿床成因,进行深部矿床评价,判断断裂与成矿的关系,进行岩浆岩及脉岩的分期分相,进行矿地层的对比方面,地球化学的理论和方法也有独到的效果。

(3) 在矿石加工和综合利用方面:研究矿石中元素的存在形式,富集原因,各种微量元素的地球化学特性(类质同象,氧化还原与 O、S 结合等)和可能的共生组合,对于发现新矿石类型,综合利用可能利用的元素(例如从煤炭中提取氧化铝和回收 V、Sc、Ge、Ga;从铁矿石中提取 Ti、V、Co、Ge;从多金属矿石中提取 Se、Te、In、Bi、Re、Mo、Co、Cd、Au、Ag 等)和去除有害成分,拟订选矿与加工方案和设计与有很大意义。在这方面地球化学起着相当重要的作用。

(4) 在农业方面,研究微量元素在水、土中的过剩或不足,对于农作物和牲畜的成长和防病、保健有很大意义。如 Cu 不足,谷物不易成熟,Se、Mo 过剩,会使牲畜发病等。对土壤中微量元素含量的分析,可以指导土壤改良和选择性施肥。目前在这方面的应用还是开始,有很大的需要和发展前途。

此外在公共卫生方面,区域性疾病的防治,疗养基地的选择和建造,甚至区域国民经济的规划,也要对元素区域克拉克值和地球化学特点有所了解。

总之,地球化学在很多部门都有其应用的远景,特别在工、农业建设方面更为需要。

§6 地球化学发展简史

地球化学产生于20世纪初期,是一门年轻的地质科学。但是有关元素的概念,矿物

的化学成分，以及找寻和开发矿床时利用地球化学标志的思想，在很久以前就早已产生了。

(一) 地球化学思想萌芽时期

随着封建社会的崩溃，资本主义的兴起，生产力迅速增长，工矿、冶金、化学工业的发展，要求更多矿石的供应。到了18世纪，化学、物理学已经成为理论科学，地质学也已奠定了基础。实际生产和科学发展的需要，必然反映到地质矿物学和化学的领域中，因而产生了地球化学思想的萌芽。

M. B. 罗蒙诺索夫 (Ломоносов 1711—1765) 当时已经看清用数学、物理学和化学来解决地质问题的必要性。1763年他在《论地层》中写道：「应该注意这些矿脉的位置、颜色和轻重都不相同，所以应该运用数学上、化学上和物理学上的见解来加以思考。」从那时起有关地球化学的问题，常常在化学和地质矿物学著作中出现。B. M. 谢尔维金 (Севергин) 1798年提出了「矿物邻近性」(смежность) 的问题，1849年德国 J. F. A. 布莱绍普特 (Breithaupt) 明确地发展了这一概念作为矿物共生组合的规律性。这时由于各种矿床的开发，积累了不少矿物和化学分析的资料，需要加以总结提高，成为经验规律。因此「矿物共生阶段」的到来乃是发展的必然结果。

这种情况，反映当时在地质学中已经有了发展地球化学的需要，1838年瑞士化学家 C. F. 许拜恩 (Schönbein 1799—1868) 第一次提出了地球化学这个名词。1842年他预言：「一定要有地球化学，才能有真正的地质科学。显然，地质学一定要注意研究构成地球那些物质的化学本质及其成因，至少也要研究地球上各种形成物及埋藏于其中古生物化石的相对年代。可以断言，未来的地质学家不会永远追随现代那些学者所走的路，地质学需要扩大范围。一旦化石不能充分满足需要，势必另找新的辅助手段。毫无疑问，那时必然要将矿物、化学的研究方法导入地质学中。这个时候已经不是这么遥远了」。

(二) 地球化学资料积累时期

地球化学这一名词虽已提出，但是由于缺乏近代化学、结晶学和原子科学的理论基础，地球化学还不可能成为独立的学科，仅仅处于积累资料的阶段。

十九世纪后期，工业和自然科学都有很大的发展：1859年德国化学家 G. 考契尔夫 (Kirchhoff) 和 R. 本生 (Bunsen) 发明了光谱分析；1861年俄国 A. M. 布特列洛夫 (Бутлеров) 建立了化学结构理论；特别是 Д. И. 门捷列也夫 (Менделеев) 1869年发现了元素周期律，第一次对自然界已有和将被发现元素的本质和内在规律，作了系统的阐述和预测，对地球化学的形成和发展，有着极为深远的影响，从此使系统研究元素在自然条件下的结合，有了可能：

接着1880年克鲁克斯 (Kruks) 发现了电子流；1895年莱根 (Reontgen) 发现了 X 射线；1895年 A. H. 贝克勒 (Becquerel) 发现了元素的放射性；E. C. 费多罗夫 (Федоров) 计算了晶体构造的230种空间群，使得人们对晶体和物质结构有了初步了解，这些都为地球化学的建立奠定了基础。但是，由于缺乏对于原子结构的理论，在元素性质和原子及晶体结构之间的关系，以及元素在地壳中的分布等方面，都还需要积累大量资料，因此地球化学当时还不可能建立。那时矿物的化学方向已经巩固，也开始企图用物理化学来阐明矿物的共生问题。如吉布斯 (Gibbs) 相律，范特霍夫 (Vanthoff) - 伏

格特 (Vogt) 共結法則, 鮑溫 (Bowen) 及列文生-列星格 (Левинсон-Лессинг) 半經驗反應系列等的应用等等。可以說, 当时地球化学正处于「物理化学阶段」的胚胎时期。

20世紀初期生产的高度和最新科学技术的成就, 大大促进了地球化学的建立。

在对岩石、矿物、土壤和天然水的大量分析基础上, 美国分析化学家 F.W. 克拉克 (Clarke) 和 H.S. 华盛顿 (Washington) 总结了三四十年来的 5159 个样品分析数据, 1889 年第一次提出了元素在地壳中的平均含量数值, 1924 年写成了《地球化学资料》一书。虽然正如維爾納斯基所评价:「这本书的确是今后地球化学进一步综合工作的依据。」但是克拉克仅仅停留在資料經驗統計的水平上, 并没有将他的資料作为研究整个地球化学作用过程的根据。

1911 年 E. 卢瑟福 (Rutherford) 发现了原子核; 1913 年 N. 波尔 (Bohr) 提出了原子结构模型, 加上 1916 年 W. 科塞尔 (Kossel) 关于离子键的学说, G.N. 路易斯 (Lewis) 关于共价键的学说, 使得应用原子结构来理解元素的地球化学性质, 有了可能。

这时由于 (1) 生产发展和技术进步, 已經到达高度水平; (2) 物理化学, 晶体和原子的理論基础已經建立; (3) 矿物共生、化学分析的实验資料已大量积累, 再加上 (4) 原子不可分割观念的被打破, 解除了形而上学唯心主义的束縛; 建立地球化学的条件已趋成熟。正如維爾納斯基所說:「地球化学是研究地球上元素的科学, 它只能在原子和元素新的概念清楚之后才能产生, 它只能产生在我們的时代。」因而这一任务, 自然而然地落到了当时一些伟大学者的肩上了。

(三) 地球化学的建立时期

这一任务, 通过維爾納斯基, 哥尔德史密斯, 和費爾斯曼三位伟大学者多年的劳动而完成了:

B. H. 維爾納斯基 (1863—1945) 发展了矿物成因和历史的观点, 认为研究矿物学必须具有地壳中元素分布和迁移的知識。1922 年第一次提出了科学的地球化学定义和任务。他对元素共生、迁移做了研究, 创立了生物地球化学和放射性地球化学等分支, 对不少个原子的地球化学循环作了研究。1924 年出版了专著《地球化学概論》。

V. M. 哥尔德史密斯 (1888—1947) 早期 (1911 年) 运用物理化学理論和方法研究接触交代作用, 建立了矿物相律。其后 1933 年提出了晶体化学第一定律, 并将晶体化学法則广泛用以解决地球化学問題, 成功地应用了原子离子半径和极化效应来解释元素的共生組合和类质同象, 并进行了元素的地球化学分类。此外对地球化学的发展奠定了坚实的晶体化学理論基础, 他还大量运用了光谱和极微光谱分析, 并对許多稀有元素进行了系統的研究。

A. E. 費爾斯曼 (1883—1948) 对当时的地球化学系統全面地进行了理論的总结, 进一步确定了地球化学的定义和任务, 建立了地球化学完整的体系。他在当时原子学说和物理化学、热力学成就的基础上, 企图将两者联系起来, 提出了地球化学的能量分析原理和方法。費氏对伟晶作用的地球化学和区域地球化学有深入的研究。他特别注意地球化学和生产实践的密切結合, 广泛应用地球化学知識来研究矿物原料工艺, 他特别提倡用地球化学方法找矿, 并写成了专门的小册子, 对地球化学探矿方法的广泛应用与发展, 起了相当大的促进作用。1934—1939 年間, 費氏把所有这些工作总结起来, 写成了

著名的巨著《地球化学》四卷集。

经过了他们三人的巨大综合研究工作，地球化学从此形成了一门独立的科学，它经历了矿物共生、物理化学、经验统计、晶体化学和能量分析等不同阶段，迅速地发展起来，在世界范围内各个生产科学部门中起着愈来愈大的作用。

战后15年来，由于原子能、同位素、人造卫星、宇宙火箭等技术科学的发展，以及对稀有分散、放射性原料的迫切需求，促使地球化学更加迅速地发展起来，和工农业生产实践的关系更为密切。同位素地球化学、实验地球化学、生物地球化学、区域地球化学、景观地球化学、个别元素和个别作用地球化学以及地球化学找矿法等新的分支，开始纷纷建立起来了。可以看出在地球化学的发展史上，一个崭新的更高的发展阶段，已经到来了。

(四) 我国的地球化学

我国历史悠久，文化发达，早在远古以来，已经随着矿业的发展，开始有了地球化学思想的萌芽。

公元前400多年前，《山海经》中已经有了矿物共生的概念。战国时代已经有了元素共生分带和地球化学找矿标志的概念。如《管子》、《地镜经》中记载：「上有铅，下有银」；「上有丹砂，下有黄金」；「山上有赭（褐铁矿）其下有铁；上有慈石（磁铁矿）下有铜金」。唐代颜真卿，段式成的著作中，也有了生物地球化学找矿的概念：如「山上有葱，下必有银；山上有韭，下必有金；山有藟，下必有锡」。明朝时已经试图找寻矿物性质和产地之间的关系，初步孕育着区域地球化学的概念：如《本草纲目》上说：「东南金色深，西南淡；赤铜出川、广、云、贵诸山中，白铜出云南，青铜出西番」等等。足见我国劳动人民具有无穷智慧，在16世纪以前已经在生产实践中逐渐形成了片断的地球化学思想。

但是和祖国的其它科学一样，由于长期封建制度的束缚，现代生产力和文化科学的发展受到严重障碍，帝国主义的侵略，官僚资本的统治使祖国的地球化学得不到发展。尽管如此，我国一些优秀学者还是作出了贡献，1924年李四光，舒文博在河南武安县创造性地运用地球化学方法，对闪长岩体进行了研究，最早用 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 CaO 的含量，作出了岩体氧化物等量线图，成为后来地球化学找矿方法的基本原理，在苏联某些著作中得到了很高的评价，而在国内却没有得到应有的发展和推广。

一直到了解放以后，在党的正确领导下，我国的地球化学才迅速地建立和发展了起来。在苏联地球化学理论的指导和苏联专家的具体帮助下，中国科学院成立了专门地球化学研究室，某些高等院校也先后建立了地球化学和地球化学探矿专业，生产部门广泛开展了矿床的地球化学研究，地球化学探矿方法得到了很大的发展，获得了良好的效果。我国新兴的地球化学，正在社会主义建设中日益发挥着作用，不断地向前发展着！

第一章 元素在地壳中的分布和分配

各种元素在地壳中分布和分配的研究，是地球化学基本任务之一，也是地球化学研究最可靠的事实根据。

元素的分布 (распространенность) 和分配 (распределение)，都是有关元素含量的概念，两者既有联系又有区别。分布指元素在各种宇宙体或地质体中 (太阳、行星、陨石、地球、地圈、地壳) 整体的总含量；而分配则指元素在各该宇宙体或地质体内部，各个部分或区段中的含量。根据以上的概念，可以看出元素在地壳中的分布，也就是在地球中分配的具体表现，而元素在岩浆岩、沉积岩中的分布，则又是在地壳中分配的表现。

在地圈分化、地壳形成的时期，元素在地壳中的分布，已经有了定型，也就是地壳的原始化学成分。其后随着地球和宇宙间不断地质物质交换，以及元素本身的蜕变和转化，其分布量也在不断变化；但和地壳原始组成的质量比较起来，这种变化并不足以掩盖原始成分的基本面貌，只有在漫长的天文或地质年代中，才能稍有表现。由此看来，元素在地壳中的原始分布量和元素的起源、元素的质量、原子核的结构和性质，以及地球演化过程中的热核反应有着密切的联系。

地壳中元素的分配和分布却不同，是地壳既成之后，随着它的演化发展，造山造陆运动的更替，元素在地壳各个不同部位和各种地质体中具体的平均含量。这是元素在地壳各部分不同物理化学条件下，不断迁移集散的表现。元素不断迁移就引起在不同地段中的含量变化，即分配量的改变。地壳中元素分配的变化较分布的变化显著，可以在较短的地质时期中表现出来。由此可见，元素的分配和分布不同，主要与地质作用中元素的迁移、元素间的化学运动、元素电子壳层的结构及其地球化学性质有关。总的看来，地壳中元素分布和分配的性质和决定因素虽各有不同，但却是相互影响彼此连系的。而在目前的地球化学文献中，分布和分配二词的使用也并不严格，常有通用或混用的情况。

元素在地壳中原始分布量的多少，在很大程度上预决着地质作用过程中元素的集中分散和元素在地壳中的分配。例如，在岩浆作用中，分布量多的元素一般可以形成独立矿物，分别在不同的岩浆岩中集中起来，分布量少的元素则不易形成独立矿物，而以各种形式混入大量元素组成的矿物晶格之中，分别分散在不同的岩浆岩中。同时由于元素在地壳中不同条件下的迁移集散，即元素分配的不断变化，又使得地壳中元素的分布显得十分复杂，往往使人产生关于元素在地壳中分布的假象：例如 Pb、Zn 一般易于集中形成矿床，Ti 则不易集中而矿床少见，结果就使人误认为 Pb、Zn 在地壳中的分布量多于 Ti，并因此将 Ti 列入稀有元素的行列，其实情况恰相反，Ti 的真实分布量却很大，为 Zn 的 1200 倍，Pb 的 9000 倍。

地壳中元素的分布分配问题，与生产的关系很密切，找矿实际上就是寻找元素含量高并在当前技术条件下可能被利用的地段。找寻、勘探、开采和冶炼地壳中分布量大，或集中倾向大的元素，一般较易，技术条件要求也较低，而对分布量少或不易集中

的稀有分散元素，工作就比较困难，一般也需要较高的技术水平。此外，自然科学的发展，也在不断地推动着元素在地壳中分布分配问题的研究；在历史上，这个问题的研究不少是直接与化学家发现新元素的工作相联系的。天文学、天文物理学和宇宙化学，为了研究宇宙物质的组成，天体的演化，以及化学元素的起源，也对地壳中元素的分布问题进行了许多工作。地球化学这门科学的产生与发展在一定程度上也可以说是以元素在地壳中分布分配问题的研究为其起点的。

§7 元素的克拉克值

大量和系统地研究地壳中元素的分布，是从美国分析化学家F.W.克拉克开始的，后来费尔斯曼为了表彰他在这一方面的重大贡献，提议将各个元素在地壳中的分布，即元素在地壳中的相对平均含量，称为各该元素的【克拉克值】。如果以其在地壳总重量中所占的百分数来表示，则称【重量克拉克值】，经过计算由此值可以得出各该元素在地壳中的总重量。例如地壳重量为 2.5×10^{19} 吨，氧的重量克拉克值为49.13%，则在地壳中氧的总重量可达 1.2×10^{19} 吨。铁的重量克拉克值仅 7×10^{-11} ，则在地壳中的总重量就只有 1.7×10^5 吨了。

由于各元素的原子量不同，有了重量百分比的概念，还不能正确地估计元素分布量的相对多少。重量克拉克表中名列前茅的元素有的不仅其分布量大，而且其原子量也较重。费氏认为以各该元素的原子数在地壳中所有元素总的原子数中所占的百分数来表示，更能反映元素分布量的实际情况。因而建议采用【原子克拉克值】。

$$\text{元素的原子克拉克值} = \frac{\text{元素的重量克拉克值}}{\text{元素的原子量}}$$

地壳中元素的平均原子克拉克值为17.25，这说明总的看来地壳中轻元素的分布量还是较重元素为大，将元素的重量克拉克换算为原子克拉克时可以发现，按大小顺序排列，原子量小于17.25的元素，在后表中的名次显著提前，如H在重量克拉克表中名列第九，而在原子克拉克表中，则仅次于O、Si、Al而提前到第四名。

从克拉克开始，经过许多学者的大量集体劳动，目前发表过很多克拉克表。在计算方法 and 精度方面，也有了很大改善和提高。

克拉克1889年发表了第一张克拉克表，1924年及其后他和华盛顿又进行了多次修改和补充（表1—1）。他们根据采自世界各地岩样的5159个全分析数据，按数字平均法得出一哩厚地壳中50种分布较广元素的克拉克值。当时他们假设分析次数大致和岩石的分布面积成比例，而实际上分析次数最多的往往却是学者们难于识别的岩石，分析次数并不能正确地反映各种岩石出露面积的比例。但是他们所得出的元素克拉克值，至今仍未失其意义，以后的计算证明，当时所测定的许多常见元素的数值，还是相当准确的，不准确的只是许多有色金属元素（Cu、Pb、Zn、As、Sb、Sn等）的数值。同时限于当时分析方法的水平和元素发现的历史，在克拉克的表中还未能包括许多稀有和分散元素的数值。

其后，在这方面进行研究的学者主要的有伏格特（Vogt 1895），诺达克夫妇（J. Noddak, W. Noddak 1925），哥德斯密特（1937），赫威希（T. Hevesy）以及雅尔纳茨基，赫洛平（В. Г. Хлопин），费尔斯曼和维诺格拉多夫（А. П. Виноградов等）。伏

格特根据克拉克值已知的元素, 和分布不广的未知元素含量之间的经验统计比例, 来计算未知元素的克拉克值, 例如将 Mn/Fe , Ni/Fe 和 Co/Fe 乘以 Fe 的克拉克值, 则可分别求得 Mn 、 Ni 、 Co 的克拉克值。由于这种比例的不可靠, 因此对很多元素, 特别是有色金属元素并不适用。诺达克利用稟根光谱分析和光谱分析, 确定了 Re 、 Cd 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Cu 、 V 、 As 、 Sb 、 Bi 、 Mo 、 W 、 Ag 、 Au 、 Ru 、 Rh 、 Ir 、 Pd 、 Pt 等稀有和贵金属元素的克拉克值; 提出了将各种岩石按其在地壳中分布量多少的比例, 配制成组合样品进行分析, 而直接得出其元素克拉克值的新方法, 这样就大大节省了研究的时间和精力。哥尔德斯密特与赫威希等分析计算了贵金属、稀有元素及部分放射性元素的克拉克值。苏联有关的科学研究所任维尔纳斯基、费尔斯坦、赫洛平 and 维诺格拉多夫等人的领导下, 研究了放射性元素、惰性气体和许多稀有分散元素的克拉克值。维氏特别注意了水圈、气圈和生物圈中元素的克拉克值, 提出了浓度克拉克值的概念和克拉克值的十进位分级(表1-2)。费尔斯坦综合了大量资料, 1933年发表了当时最可靠的元素克拉克值表(表1-1), 同时第一次计算了元素的原子克拉克值。维诺格拉多夫于1949年发表了地壳元素克拉克值表以后(表1-1), 1956年又发表了《元素在地壳中分布的基本规律》一文, 提出了元素在各种主要类型岩石中的平均含量, 即分配值表(表1-3), 经过计算对比, 他确定除了少数元素外, 两份花岗岩和一份玄武岩的混合平均成分, 大体上等于沉积岩的平均成分, 也可以作为地壳的平均成分, 即元素在地壳中克拉克值的代表。维氏批判地利用了一切前人的资料, 同时补充了苏联大量的新资料, 他非常注意各种资料的可靠程度, 各类岩石在地壳中的分布, 以及元素地球化学行为(如类质同象等)的影响等等, 维氏充分注意了元素分配研究的重要性和分配对分布的影响。

对比所有克拉克表: 费氏和维尔纳斯基计算了整个地壳的平均含量, 除岩石圈外, 也包括了水圈和大气圈。哥氏和维诺格拉多夫则仅仅计算了岩石圈。兹将主要的克拉克表列表对比如后(表1-1, 1-2, 1-3)。

目前所有的克拉克值表中, 分布较广元素的数据, 都没有明显的差别, 而数字相差很大的, 只是那些分布不广, 或在地壳中分配特别不均匀的稀有分散和形成易挥发易溶化合物的元素。

当然随着科学技术水平的提高和计算方法的改进, 新的数值一般比较精确可靠, 但所有这些数值都不是绝对的最后定论, 一定还要不断的修改补充, 使其更加接近于实际情况。

表 1-1 地壳和岩石圈的元素克拉克值对比表

原子序数	元素	Clarke及 Washington (1924年)	А. Е. Ферсман (1933—1939年)		А. П. Виноградов (1949年)	
		重量克拉克%	重量克拉克%	原子克拉克%	重量克拉克%	原子克拉克%
1	H	0.88	1.00	17.25	(0.15)	(3.0)
2	He	—	1×10^{-6}	4×10^{-8}	—	—
3	Li	0.004	5×10^{-3}	0.012	6.5×10^{-3}	0.019
4	Be	0.001	4×10^{-4}	0.001	6×10^{-4}	12×10^{-3}
5	B	0.001	5×10^{-3}	0.007	3×10^{-4}	5×10^{-4}
6	C	0.087	0.35	0.51	0.1	0.15

附表

原子序数	元素	Claire及 Washington (1924年)	A. E. Ферман (1933—1939年)		A. H. Виноградов (1949年)	
		重量克拉克%	重量克拉克%	原子克拉克%	重量克拉克%	原子克拉克%
7	N	0.03	0.04	0.05	0.01	0.025
8	O	49.52	49.13	53.59	47.2	58.0
9	F	0.027	0.03	0.07	0.027	0.023
10	Ne	—	5×10^{-7}	4×10^{-7}	—	—
11	Na	2.64	2.40	1.82	2.64	2.4
12	Mg	1.94	2.35	1.72	2.10	2.0
13	Al	7.51	7.45	4.80	8.80	6.6
14	Si	25.75	26.00	16.11	27.6	20.0
15	P	0.12	0.12	0.07	0.08	0.05
16	S	0.048	0.10	0.05	0.05	0.03
17	Cl	0.19	0.20	0.01	0.045	0.026
18	Ar	—	4×10^{-4}	1.7×10^{-4}	—	—
19	K	2.40	2.35	1.05	2.60	1.4
20	Ca	3.39	3.25	1.41	3.6	2.0
21	Sc	$n \times 10^{-3}$	6×10^{-4}	2.5×10^{-3}	6×10^{-4}	3×10^{-4}
22	Ti	0.58	0.61	0.22	0.6	0.23
23	V	0.016	0.02	7×10^{-3}	0.015	6×10^{-3}
24	Cr	0.033	0.03	9×10^{-3}	0.02	8×10^{-3}
25	Mn	0.08	0.10	0.03	0.09	0.032
26	Fe	4.70	4.20	1.31	5.10	2.0
27	Co	0.01	2×10^{-3}	9×10^{-4}	3×10^{-3}	1.5×10^{-3}
28	Ni	0.018	0.02	6×10^{-3}	8×10^{-3}	3.2×10^{-3}
29	Cu	0.01	0.01	3×10^{-3}	0.01	3.6×10^{-3}
30	Zn	0.004	0.02	5×10^{-3}	5×10^{-3}	1.5×10^{-3}
31	Ga	$n \times 10^{-3}$	1×10^{-4}	2.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	4×10^{-4}
32	Ge	$n \times 10^{-3}$	4×10^{-4}	2.5×10^{-3}	7×10^{-4}	2×10^{-4}
33	As	$n \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1.5×10^{-4}
34	Se	$n \times 10^{-5}$	3×10^{-5}	1.6×10^{-5}	6×10^{-5}	1.5×10^{-5}
35	Br	$n \times 10^{-4}$	1×10^{-3}	2×10^{-4}	1.6×10^{-4}	4×10^{-5}
36	Kr	—	2×10^{-8}	4×10^{-3}	—	—
37	Rb	$n \times 10^{-5}$	8×10^{-3}	2×10^{-3}	0.03	7×10^{-3}
38	Sr	0.017	0.035	7×10^{-3}	0.04	0.01
39	Y	—	5×10^{-3}	1×10^{-3}	2.3×10^{-3}	6×10^{-4}
40	Zr	0.023	0.025	5×10^{-3}	0.02	4×10^{-3}
41	Nb	—	3.2×10^{-5}	6×10^{-6}	1×10^{-3}	2×10^{-4}
42	Mo	$n \times 10^{-4}$	1×10^{-3}	2×10^{-4}	3×10^{-4}	6×10^{-5}
43	Tc	—	1×10^{-7}	1.5×10^{-8}	—	—
44	Ru	$n \times 10^{-3}$	5×10^{-6}	1×10^{-6}	(5×10^{-7})	(1×10^{-7})
45	Rh	$n \times 10^{-3}$	1×10^{-6}	1.5×10^{-7}	1×10^{-7}	1.7×10^{-8}
46	Pd	$n \times 10^{-3}$	5×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1×10^{-6}	1.6×10^{-7}
47	Ag	$n \times 10^{-3}$	1×10^{-5}	1.5×10^{-6}	1×10^{-6}	1.6×10^{-6}
48	Cd	$n \times 10^{-3}$	5×10^{-4}	8×10^{-5}	5×10^{-5}	1.6×10^{-4}
49	In	$n \times 10^{-3}$	1×10^{-5}	1.3×10^{-6}	(1×10^{-6})	(1.5×10^{-6})
50	Sn	$n \times 10^{-4}$	8×10^{-3}	1×10^{-3}	4×10^{-3}	7×10^{-4}