



地球化学专辑

第 2 辑

地质出版社

地球化学专辑

第 2 辑

著 者	A. П. 維諾格拉多夫 等
譯 者	於 崇 文 等
出版者	地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号

北京市書刊出版業營業許可證出字第050号

發行者	新 華 書 店
印刷者	地 質 印 刷 厂

北京廣安門內教子胡同甲35号

印数(京) 1—2,000册	1957年12月北京第1版
开本 $31'' \times 43''^{1/2}$	1957年12月第1次印刷
字数190,000	印張 $8^{12/25}$
定价(10) 1.10元	

目 錄

地球化学發展的道路.....	A.П.維諾格拉多夫 (3)
元素在地球各帶中的分配和原子容積	A.Ф.卡普斯琴斯基 (23)
化学元素在地壳中分布的規律性.....	A.П.維諾格拉多夫 (39)
地圈和原子的化学性質.....	A.Ф.卡普斯琴斯基 (102)
元素的对数正常分布.....	L.H.阿倫斯 (114)
晶体化学的現狀与發展的道路.....	B.C.索波列夫 (141)
晶格能及其在地球化学中的作用.....	A.A.薩烏科夫 (153)
类質同象和稀有元素在岩石中的分布	Л.В.达烏松 (194)
由于氧化还原作用的結果元素在地壳 中的濃集和分散.....	B.B.謝爾賓納 (209)



地球化学發展的道路

A. П. 維諾格拉多夫

在地球化学中發生了在現代知識的許多其他的边界領域中（即在晶体化学，地球物理，生物化学等之中）也發生了的情況。由于一个科学領域对其他科学領域的影响，就產生了自己的解决科学上老問題的新的更完全的方法，如我們所看到的，我們知識的中心也轉移到它們这方面來。

地球化学在其存在的短短的40—50年的过程中，轉变成了独立的知識領域。

在确定這門新科学的内容及任务时至少在兩個方向上曾進行过斗争。其中之一系克拉克所提出的。在1908年，首先出現了他的書籍《The data of geochemistry》^①。在這一部書中，他搜集了許多岩石、礦物、水等等的化学成分方面的数字資料，在此基礎上計算了地壳和岩石等的平均化学成分。总之，他做了一个人所能作到的一切事情。克拉克虽然搜集了这些資料，但是未能提出任何独立的地球化学任务。总的來說，他認為地質学中整个的化学都屬於地球化学。

В. И. 維爾納茨基寫道：“作为地球的原子歷史科学的地球化学这一概念是在新的原子科学、新的化学与物理学的背景上產生的，并且与1890—1911年間在莫斯科大学所提出的礦物学上的那些概念緊密地联系着”。同时，維爾納茨基不僅提出了新科学的任务，而且

①最后一次出版在1924年，稍迟各國出現了岩石分析的新的彙報：苏联——“俄罗斯火成岩与變質岩的分析彙編”，[З. Н. 涅莫娃(Немова)(1930)]；“俄罗斯火成岩与變質岩的分析彙編”[З. А. 斯特魯維(Струве)(1940)]，第二个彙編。

瑞士：—de Quervain F. 及 Fiedlaender G. (1942) 瑞士岩石彙編；

芬蘭：—Lauri Lokka, Bulj. de la Com. Geol. de Fintl. No154. 1950；

西班牙—Fislev 等 (Análisis químicos de rocas españolas, 1954) 西班牙岩石。

还在莫斯科大学提出了Rb, Cs, Li, Tl, In, Ga等分散元素的地球化学的实验研究, 为了这一目的, 第一次利用了在以后地球化学發展中起着巨大作用的光譜分析。維爾納茨基講座的地球化学傳統, 象大家知道的那樣, 为其学生——А. Е. 費爾斯曼、Я. В. 薩摩依洛維(Самойловым)、К. А. 涅納德克維奇(Ненадкевич)等院士所發展。偉大的苏联地球化学学派主要由В. И. 維爾納茨基及А. Е. 費爾斯曼的劳动所創立, 并在苏联獲得了深刻的和独立的發展。

В. М. 戈尔德施密特基于其所發現的晶体化学規律, 并發展研究原子在地球的作用中的歷史的这一思想, 他把地球化学的任务規定得更為精確, 他認為地球化学的基本任务是研究化学元素在自然界中的行为, 这行为决定于原子和离子的構造, 因而也就决定于它們的性質。

确定Causa su 原理。

如果我們現在看一看有关地球化学的所有浩繁的著作, 看一看現代的世界的地球化学思想, 那么我們便可以深信: 第二个方向——В. И. 維爾納茨基, А. Е. 費爾斯曼及戈尔德施密特的方向是勝利了。

現在, 在地球化学面前擺着更廣泛的任务, 地球化学研究地球、地壳、岩石、礦物的平均化学成分, 也研究化学元素的分布、分配、結合及迁移的規律。如我們現在所知, 化学元素及同位素的分布决定于化学元素的核的形成規律, 这就把地球化学和宇宙化学联系起來了, 而化学元素在岩石及礦物等中的分配决定于元素的电子壳的構造, 这也就把地球化学与晶体化学緊密的联系了起來。現在我們來看看, 地球化学走过怎樣的道路, 在过去10—15年^①中这门科学中有过那些

① 在此以前, 也許應該極簡短地說一說, 在何處以及誰在進行地球化学工作。

地球化学工作在苏联、美國及斯堪的那維亞半島上的諸國中進行得最多, 最近在英国也出現了有意义的工作, 但在这以前英國对于地球化学是不信任的。

在这些國家的許多大學中設有教研室講授一般地球化学和局部的地球化学, 地球化学實驗室也在進行工作, 地球化学家被吸引到地質工作中來了, 地球化学研究, 除了地質学外, 对于化学工業学(礦物原料加工)、冶金学、農業等等均具有实际意义。地球化学工作中的一个有趣的方面就是吸收物理学家、化学家等来解决任务。

近年来, 出版了一些地球化学方面的專著, 一般說这些著作对所進行的工作的規模作了全面的介紹。

進展。我們只將討論其中最主要的。

I

原子能的發現影响到所有我們的知識，在地球化学中这一个發現，首先就影响到宇宙化学观念的加強，影响到隕石学方面的研究的發展，大大地提高了岩石及礦物的放射性方面的工作，最后，引向完全新的領域——岩石和礦物的同位素分析的建立，这是为了解决地球化学的任务，特别是为了确定岩石和礦物的絕對地質学年齡。

化学元素在宇宙中以及地球的各个圈層中之分布是地球化学的基本問題之一，至今尚无复雜核的形成的科学理論——化学元素的成因。現有的假說或者是假定复雜的核在热力平衡的条件下（例如在星体内部分）形成，或者假定复雜的核在不平衡的介質中由輕的核形成。宇宙的分布曲綫具有两个分支，最初曲綫急剧下降直至Z50，而后（在重元素区域中）变为傾斜的；位于曲綫的急剧下降的分支上的輕核的分布，用第一个假說来解釋較好，其中它的某些特点（例如輕元素Li, Be, B, C, N的顯著的缺乏，可以用这些元素的核之参与星体中的热核子（термонуклеарная реакция）反应來解釋。重核的形成更为复雜。

同样的热核子作用过程，顯然，導至同位素之不同比率 C^{12}/C^{13} , H/D等（見于星体中）。

宇宙体的成分不同（例如地球及大行星的化学成分）。化学元素在个别宇宙体上，特别是在行星上的分布，可以說是由于与行星的形成与發展相关的作用的結果而再次地發生。

例如，稀有气体（Ne, Kr, Xe）在地球上的虧損（дефицитность）也可以用这些再次的作用來解釋，这种虧損是与这些气体在地球形成过程的丧失有关，而輕气体H, He則現在还在繼續离开地球。不僅如此，化学元素在行星上的原始的宇宙分布也發生了破坏，这是由于放射性轉变而出現新原子的結果，例如，在U及Th進行放射性分解时或在發生 $K^{40} \rightarrow Ar^{40}O$, $Rb^{87} \rightarrow Sr^{87}$, $Sm^{147} \rightarrow Nd^{143}$ 等的反应时，U及Th核

①大气中所有的Ar均由这一作用的結果而產生。

進行自發分離時以及在發生其他類似情況時。由於C, N, O原子與宇宙質點反應的結果在大氣圈中就產生了 H^3 , He^3 , C^{14} 。如果10—15年前我們滿足於90種化學元素分布的概念，則今天在地球化學中我們將涉及到大約有350種自然的穩定的及放射性的同位素在地球上的分布。我們知道許多在關於元素在地球上分布的經驗規律（例如， P 及 n° 等之奇數-偶數等）。很顯然我們對於同位素分布的規律性探究得愈深，則我們也更接近於其他基本問題——地球起源問題的解決。

因而，現在我們明白了，化學元素在地球上的分布只是接近於化學元素的原始的宇宙分布，而在化學上，地球的同位素成分隨時間而改變。

所有現代關於地球起源的概念，歸納為兩個主要的基本假說。一部分學者承認地球是熾熱的太陽物質中的物質經凝聚方式而“熾熱地”步驟而形成的，另一部分學者則認為地球是細小的宇宙體（планетезимель），灰塵及氣體的堆積而產生的。屬於第一種假說中者應有戈爾德史密斯的關於分出液態熔體的原始氣態物體的假說，上述熔體又分離為三個有限混融的相——鐵的熔體，硫化物熔體及矽酸鹽熔體〔這一作用與硫化物-銅礦石熔融時分離為金屬、硫化物半冶煉金屬（сульфидный штейн）與矽酸鹽熔渣相類似〕，這一假說有力的一面是化學元素在隕石中鐵相與矽酸鹽相之間的被觀察到的規律的分配，這種規律的分配在高溫時的冶金過程（例如Fe, Ni, Co, Pt等之富集）中是大家都知道的。現在我們對於化學元素在物質從蒸汽相中凝聚時發生化學元素的分配可以這麼來判斷，在這裡尚少實驗資料。

“熾熱”假說中的其他極端觀點是關於物質的分異凝聚的概念，分異的順序決定於化學元素及其化合物之蒸汽壓力：碳化物 $\rightarrow$ Fe $\rightarrow$ 氧化物及矽酸鹽等^①。地球的這種形成方式直接就導至地球的層狀構造，導至層殼的不同成分，因而在顯著程度上借助於地球物質的凝聚及擴散而越過了地殼上地球的複雜的分異問題。

① Eucken (1936) 第一次假定鐵核與矽酸鹽表層的分別形成。

地球形成的“冷”說之捍衛者（O. Ю. 施密特）現在承認在重力或放射性或二者同時的影響下行星隨後燃燄的必要性。

根據尤銳（Urey）及其他人的概念，原始的塵埃物質是均勻的（Fe的氧化物+矽酸鹽），若累集作用在物理-化學基礎上，得到充分澈底的分析，則從物理化學觀點來看地殼上地球物質按地圈的分異機構尚未完全提到。

根據“冷”說，最冷的地球之燃燄在相當程度上使這些假說接近於“熾熱”說（在任何情況下，在行星冷卻的全部時間內）。

大多數研究者認為地球物質在化學上是不均勻的，且並不處於熱力學平衡之中，而地殼上的分異作用以及甚至地核之析出也在地質時間內繼續着，這不均勻性可能是地質作用中能量的來源。

關於地核及地圈的成分的概念，曾一度遭到改變，曾出現關於地心中存在有壓縮的“原始”氣體—— H_2 ，矽的氧化物的概念，但它們沒有成功，僅而對於Fe—Ni核的舊觀念比較有利。可以算出地球的金屬相只約佔45%，最近對於地球整體的化學成分，未經多少批判性的研究，學者們寧肯依賴舊的根據與隕石成分的定性的類比。

隕石的物理性質和化學性質以及它們的年齡的研究，最近具有很大的規模，我國A. H. 查瓦里茨基進行了隕石的岩石學研究，指出了它們與地球上的岩石的所有差別。由於進行的許多工作，得出了稀有元素在隕石的鐵相，六方硫鐵礦（тройлит）相及矽酸鹽相間之分配的圖綫。隕石的平均成分曾經被再度審查^①。

順便我們想注意一下石隕石（即所謂球隕石）的一個構造因素，這一構造因素是非常著名的，但被物理-化學家們遺忘了。我們注意到球隕石是一些小球，有時隕石的90%是由它們所構成，它們的大小通常為1分之几毫米。關於鐵質隕石形成的一切觀念均是由在還原條件下鐵從這些石質隕石中熔化出來的概念出發，完全忽略隕石球粒之命運，而這些隕石球粒則顯然在這些條件下消失了，熔融並再結晶。我們設想：隕石球粒乃是液態矽酸鹽（通常為橄欖石，頑火輝石）的

① 其中鐵相中Pb— $10^{-3}\%$ 這數字有錯誤，根據我們的資料，要比這數字小几十倍。

已凝固的小滴，其熔化溫度約為 1500°C 。它們近乎同樣的大小，以及在所有隕石中相近的化學成分（ Mg 矽酸鹽），在我們看來，是指出了在隕石形成過程中存在有物質的特殊相的狀態，即由具有大蒸汽壓力的液態矽酸鹽中而來之霧的小滴，此蒸汽並不匯合成一借再凝聚方式而遭受“淨化”的液滴。從此觀點出發，混合的隕石，例如鐵石質隕石，並不是在其中“熔出”作用或鐵從原始地均勻的鐵 矽酸鹽物質中之分離作用都沒有結束的隕石。相反，它們是由矽酸鹽及鐵的小滴經累積作用而生成之隕石。

結果可以說：目前關於地球成因問題的探討的有利特徵就是物理化學和熱力學計算以及實驗的研究（求得高沸點金屬氧化物的蒸汽壓力的常數，化合物的揮發性等之常數），我們可以找到在 $3-4$ 千度溫度下建立化學的証據，最後，我們可以毫不誇張的說：當原子彈和氫彈試驗性的爆炸時核作用及轉變產物之研究，無疑地可提供大批材料，以此不但可以判斷元素的核之形成方式，而且并可判斷地球及隕石之形成方式。

U 及 Th 的地球化學方面的研究已獲得了巨大的發展，這是與它們（尤其是 U ）被用作為原子核的燃料有關。我們已獲得關於放射性元素在岩石和礦物中分配方面的很多材料，它們在酸性岩石中的含量 $3-4$ 倍於基性岩中之含量，而 Th 之含量永遠 $3-4$ 倍於 U ，超基性岩石中它們的含量最少。但岩石圈上部——花崗岩—— U 和 Th 富集的原因（與其他岩石相比）被確定得當不得當。曾見到岩基中放射性向上的轉移。偉晶岩像一般知道的那樣，經常有 U 的富集。但 UO_2^{2+} 在表生帶中呈碳酸鹽絡合物等進行遷移的研究是最有趣的，這些碳酸鹽綜合體在已知 pH 條件下與 Ca ， Pb ， Cu ， PO_4^{3-} ， VO_4^{3-} 等離子產生不溶化合物，而這些化合物本身就形成了次生的 U 礦床。曾經描述了新的 U 礦物，可以說，今天 U 的地球化學要比 Mn 或 Nb 的地球化學研究得更多，在岩石的放射性方面的廣泛的研究（尤其是用飛機研究（如在美國））顯然使我們可以得出大區域之放射性圖，並可以把此圖與這些區域的地溫圖相對比。由於精確的確定 U ， Th ， K^{40} 的放射性常數，於是地球的热平衡重新引起人們的注意和估計來自地球表面的熱流的

企圖等。好像是笑話，但可以回想一下來自單位洋底表面的熱流的確定，它實際上與古陸的熱流相同。同時有趣的是，在太平洋（馬紹爾群島）的環礁上打鑽時，花崗岩未出現而巖漿進入橄欖岩中。

再說几句關於地質學中同位素分析的意義，像我們已經提到過的那樣，有些元素的同位素成分由於放射性作用的結果而被破壞，例如各種不同成因的 Pb 中 Pb^{206} ， Pb^{207} ， Pb^{208} 含量之差別。其他一些元素同位素成分的改變是主要由於同位素的代換，例如，穩定同位素 $\text{O}^{16}/\text{O}^{18}$ ， $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ ， $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ 等。所有這一切使我們可以在兩個主要方向上應用在岩石及礦物中的已知比例：第一，為了擴大岩石與礦物的絕對地質學年齡的可能確定的範圍，第二，為了確定岩石與礦物之形成條件，首先是形成溫度，因為穩定同位素的比率是溫度的函數。

為了確定岩石與礦物之絕對年齡，曾利用了 U 及 Th 礦物中 U/Pb ， Th/Pb 及 U/He 和 Th/He 的比例的所謂的經典方法。最近對於岩石則開始利用了實際上存在於很多岩漿岩中的所謂副礦物，這就擴大了這些方法應用的可能性。為了確定年齡不僅利用了瀝青鈷礦及獨居石，而且也利用了鉍鉍礦，矽鉍鈷礦，鉛英石，褐帘石等。由於質譜儀法之發展，使有可能修正了這些礦物中 Pb 的同位素成分。根據方鉛礦的 Pb 之同位素成分得以估計出地球的年齡等於 5×10^9 年（近似地）。根據 Ar—K 法及 Rb—Sr 法來確定年齡的方法被廣泛應用，根據 Sm—Nb，K—Ca 等以及 U/Io 等來確定年齡的方法亦曾被嘗試過。

現在可以證明：根據這些方法計算出的最古老的陸地的年齡是近似於 3×10^9 年，其次可以肯定：上述兩種不同方法實際上產生相同的結果。這些方法特別在我國獲得廣泛應用，根據 U/He^4 法所確定的鐵質隕石的年齡中必須加以修正，因為現在出現在隕石中的 He^3 的形成反應被發現了，最有趣味的是確定年青形成物的年齡的方法——例如根據 C^{14} 確定 25000 年以內的土壤以及考古學與歷史的文件等；里皮（Libby）曾用此法獲得許多年代數字。

另外一個方向是應用了穩定同位素的同位素比率，（主要是岩石與礦物中的 $\text{O}^{16}/\text{O}^{18}$ ， $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ $\text{S}^{32}/\text{S}^{34}$ ， H^1/H^2 ）來解決這些岩石與礦物的成因問題，在這一方向上已累積了很多經驗，在這裡已無必要再詳

細說明這一問題。石灰岩中 O^{16}/O^{18} 的古溫度計法使我們可以確定它們的形成溫度，並且証明了：自然條件下的 $CaCO_3$ 在其存在時間內不改變 O^{16}/O^{18} 之比率。根據氧的同位素成分得以了解光合作用（在 O_2 的析出機構及空氣的氧之成因這一意義上）。不同岩石中 O^{16}/O^{18} 及 C^{12}/C^{13} 是不同的，而且對於一定類型的岩石是特征的，曾根據 C^{12}/C^{13} 確定沉積物中 C 的有機及無機的特性。同位素在地質學中的利用开辟了巨大的可能性。我們曾想引用 Pb 的同位素來研究成礦作用，對比礦石與岩石中的 Pb 的同位素成分使研究這種作用成為可能。顯然，Si，Mg 及其他元素的同位素也可用於相似的目的，在地球化學的目的中，確定岩石與礦物中同位素比率就是示踪原子方法在科學中的部分應用。

II

高溫及高壓下物質行為，多年來對於地球化學家們說來是研究的禁區，因為現在其中也有著理論上和實驗上的不少的困難。我們首先注意到與岩漿和其他類似過程中作用的分異作用有關的矽酸鹽熔體中之轉變的研究，其次注意到所謂成礦溶液的研究。

在複雜的矽酸鹽系統中的反應的方向性，礦物沉淀的順序主要是大致地用熱力學的方法來加以研究。

大約有 250 個在具有兩種，三種或更多組份的各種不同的矽酸鹽系統中的平衡主要已在鮑溫的實驗（在華盛頓的地球物理實驗室中^①）被研究了，這些研究是創立岩漿分異作用反應理論的基礎，而且在分結晶作用中奠定了最小自由能原理的基礎。但應指出：這些系統是在常壓下被研究的，低壓下矽酸鹽系的行為之近似規律不加本質上的修正而搬運於高壓時同樣的系統是不可能的。回想一下，當壓力增大時氣體的溶解度就要經過極大值或固體的同質多像變化。曾經根據熱力學資料——反應熱等來進行了反應的計算（矽酸鹽—矽酸鹽，矽酸鹽—硫化物等）。最初主要是研究“干”的矽酸鹽與其他系統中

①Am. J. of Sci., 1952, Bowen Volume I a. II.

之平衡，以后查明了此时揮發性化合物——B, F，水等存在的巨大作用。具有揮發性化合物的这些系統在地球化学中对于了解个别化学元素在高温高压下在自然熔体中的行为有很大意义。

因此应回憶一下化学元素在岩漿作用及其他作用中的活动性概念，Д. С. 柯尔任斯基拟定了首先适合于（应用于）变質作用，特别是交代作用的这些观念，他利用了哥尔德斯密特的“礦物学相律”并假定在該作用中部分組份为完全惰性的（它們的含量在該作用中不变），而另一些組份則为完全活性，得出相律——平衡組合中的礦物之最大数目等于惰性組份数，而不决定于完全活动組份的数目，这一相律为他在一系列的深成交代作用中所验证，他并且确定了一系列的化学元素及化合物的遞减的活动性—— H_2O , CO_2 , S, SO_3 , Cl, K_2O , Na_2O , F, Ca等。哈帕秋-哈責（Hapadu-Hargues），萊納尔德（Reynold）及許多其他学者的关于在花崗岩化作用中的 Na, Ca, Si 之迁移及其他类似的概念接近于有关化学元素在岩漿作用及变質作用中的活动性的概念。但是，活潑性，活动性，迁移性及其他类似的概念至今还只有定性的特征，自然，同种化学元素或其化合物在各种不同的热力学条件下可以是惰性的或活性的。

其次，稀有元素在各种岩石中分配的規律性也被用來作为岩漿分異作用的指示剂，富有稀有元素的花崗偉晶岩，按費尔斯曼的意見，是与岩漿的花崗岩殘余物相关的脉狀体，揮發性物質在偉晶岩形成中起很大作用。曾經假定过：这些物質在高压下无限地溶于岩漿中，但顯然并不是这样，A. H. 查瓦里茨基由于这些考慮曾發表过这样的意見：偉晶岩根据其自身的特点是佔据火成岩与礦脉之間的地位，并且認為其成分与構造的特点是由于交代作用广泛發展的結果。

虽然变質作用，特别是，交代作用很复雜，但除了拟定关于物質（孔隙溶液）通过岩石的滲透作用的機構的概念以外，赫格茲（Higazy）獲得了有关稀有元素在矽鋁岩作用中的分配与平衡的有趣材料，結果他發現，稀有元素在这种作用过程中与类質同像代換規則相适应地而在晶格中分布着。

再談一下成礦作用过程，关于这一点在这里說一說是恰当的。地

質學家皆知礦化與侵入體的成因聯繫，例如，鉑與其伴生礦物，鎳的硫化物礦石，鉻鐵礦是與基性及超基性岩的侵入體在一起，或稀有元素與花崗偉晶岩在一起。

雖然人們，在成礦作用方面做了很多工作，但關於這種作用的地球化學方面的實驗工作是極少的，實際上自從格列依通（Грейтон）提出其關於成礦溶液的鹼性的理論以來就沒有發生很大的變化。學者們按照他們觀點可分為兩派，一部分人偏重於汽化作用，另一部分人偏重於水的，鹼性的成礦溶液。同時，沒有應該把爭論引入現代知識水平上的嚴格物理—化學領域中的實驗研究的幫助（獲得一系列化合物在各種條件下的溶解度的常數，研究平衡等），就不可能創立成礦作用的理論。在這個方向上過去曾進行的，為數還是很少的實驗說明了現象之複雜性，這可以從 Н. И. 希塔洛夫（Хитаров）的工作中看出來，例如在含 SiO_2 、 MoO_4^{2-} 等的溶液中附加不大數量 Na 就破壞了作用的方向性等。也許 SiO_2 溶液研究得比其他好些，Ф. В. 塞羅米亞特尼科夫（Сыромятников），Н. И. 希塔洛夫，耿納第（Kennedy），莫萊（Morey）等的著作中提到了在高溫高壓下矽酸在溶液中的行為。蓋若爾（Garrol）的關於金屬硫化物的溶解度， AuS^- 的溶解度方面的研究，以及關於 PbS 在複雜的氯化物溶液中的溶解度方面的工作是與上述相關聯的。這裡必須提到 Я. П. 鄂山斯基（Ольшанский），他研究了 FeS—FeO—SiO_2 系——鐵的硫化物在矽酸鹽熔體的溶解以及其他。

如果不討論細節，那麼在成礦作用的實驗的研究方面所知道的东西都是很主要的，當然，已知其他許多來自化學，工藝學等相鄰領域中的研究〔在 Н. С. 庫爾納柯夫（Курнаков）及其同事的著作中〕，這些研究在成礦作用的系統的研究中可被吸收。但所有這一切都說明了：這些作用的物理—化學研究是剛剛開始以及它們是完全必須的。

III

化學元素在岩石及礦物中的分配問題是地球化學的基本問題之一，它包括化學元素在各種岩石中的平均含量問題，個別元素在晶體

化学方面的行为問題。最近，这些問題佔据了各國許多地球化学家們的注意，而对于稀有的及分散的元素的地球化学則引起了異常的注意，現在簡單談一下这些方面的工作。首先可以說，一部分这些工作是屬於广泛分布的常見的化学元素，如O，C，Fe，鹵素等的地球化学的。例如，不久以前在雜誌的篇幅上還繼續討論关于O在岩漿岩中的分配，对于碳已經作出了它在地球上循环的很好的定量圖示。在鹵素的地球化学方面，發生了关于它們在岩石中的平均含量方面的科學爭論。

其他的，大部分工作是屬於稀有元素——In，Ga，Tl，Ge，Rb，Be，TR，Hg，Se以及V，Mo，Ni，Co等——的地球化学的。現已出現了很关于In，Ga，Tl，Ge等分散元素在硫化物，榴石，鉍榴石及其他礦物中（从不同金屬成礦区來的）的含量方面的資料，这些資料現在需要加以綜合。指出Rb/Tl（一价）比率之恒定性是很有趣的，这种恒定性好像是阿連斯（Аронс）發現的这些元素在岩漿岩的礦物中的离子半徑相等的結果，以及Al/Ga对在岩石中的类似的行为。对于在工業上大量应用的Ge說來，出現了关于它在煤及硫化物中發現的新資料，Ge被某些泥炭及煤等濃集起來的原因尚不清楚，像哥尔德斯密特所設想的那樣，大概这是Ge为有机物質从水溶液中吸附而來，而非植物在生活时濃集Ge的結果。現在已經發現釷族元素在各种岩石礦物中的比率遭受破坏等的情况。最后，这些地球化学工作的第三部分則屬於工業上所需的新化学元素——Ti，Nb，Ta，Zr，Nf，U，Th，人对于門氏周期系中所有化学元素的領会，實質上結束于上述元素。所有这些研究远沒有完全包括这种或那种元素的地球化学行为，直到目前对于一系列化学元素之地球化学甚至尚未触及，我們对于W，Sb，Bi以及一系列其他元素的地球化学知道得很少，同时也缺少这些元素在岩石中分配的資料。

在化学元素分配方面的研究的特征就是特別研究稀有元素和分散

○ 在美國曾計算过，每年随煤氣發出的煙而消失在空气中的Ge有2000噸，而在美國1954年开采出的Ge大約有10噸。

元素在組成岩石或礦石的個別礦物中的分配，并脫離总量的確定和嘗試給出該元素在自然界中的平衡。

在這方向中的許多有趣的研究證明：化學元素在岩石中的分配是以熟知的礦物類質同像的規律為基礎的。許多實例證明：元素混入物與主要元素是在離子（和原子）半徑，離子電荷以及極化效果的影响等的相近似的基礎上聯系着。現已作出了離子半徑的新表^①。

因而，哥爾德斯密特的幾何原理獲得了廣泛的驗證，並且成為了關於某些化學元素分離的原因及它們在各種結晶格架（礦物）中的行為之一切理論概念之基礎。順便指出：由於晶格能計算的精確性很小以及缺乏矽酸鹽，鋁矽酸鹽精確的量熱計的資料，因而，在作用過程的能量方面的研究（例如，一定礦物的晶格能大小與其當岩漿分異時在礦物生成順序中的位置之間的关系）在A. E. 費爾斯曼之後實際上未曾發展。

在早期的研究中著者們都傾向於認為極為相近似的化學元素對，如Zr/Hf, Ta/Nb, TR等，在不同礦物及岩石中具有或多或少恒定的关系，在詳細地研究了TR, Nb/Ta, Zr/Hf及許多其他對的地球化學以後，應該放棄這種看法，同時著名的規律性已被發現了。稀有元素在岩石（及礦物）中的含量比主要元素的含量具有更大的範圍，同時這種含量方面的大的範圍在一定類型岩石的範圍內具有其自身界限。因此稀有元素在岩石中的含量可以在闡明岩漿分異作用的機構時當作作用的靈敏指示劑來應用，這好像是圍繞着研究系統中的平衡的古典方法一樣。

在這意義上被研究了深成岩系及火山岩系與熔岩流^②。

①最近積極地進行了化學鍵的本質問題的研究，矽酸鹽，硫化物中離子鍵與其價鍵的关系方面的研究，對於地球化學提供了異常的興趣。關於電勢方面的新資料，在許多的情況下使我們可能重新審查離子問題與原子問題的過去的資料，在此基礎上產生了離子半徑的新表。

②例如，在格陵蘭，斯卡爾格爾德（Скаергаард），芬蘭屬拉普蘭（Лapplandии）芬蘭屬加里東侵入體，安大略（Онтарио）的輝長岩，中央非洲的岩石，夏威夷的岩流等；參看論文集“在火成岩和礦物中的稀有元素”中的文章的文譯文（1952）。

稀有元素分配的研究，总的說來，証實了关于矽酸鹽熔体的分瀾結晶作用的基本概念，并且同时指出同化作用的規模，使我們可以大大地深入研究这种作用过程，并按稀有元素的含量來对比岩石。无疑在这些研究中的新因素就是被观察的稀有元素在岩石中的含量随年代的变化，曾被指出：一系列化学元素（Li, Be, Rb, Cs, TR, Ta, Pb）在年輕花崗岩中的含量較之較老花崗岩中者为大，这些观察必須要加以广泛的檢查。对于碳酸鹽中的Mg, Sr, 粘土中的K（在古代粘土中較多）等說來，化学元素随時間而不同的分配之这个原理被我們發現了。

关于化学元素在岩石中的賦存的所有这些新資料使我們能重新研究它們在地壳中的平均含量的表，現在，这表（克拉克值）獲得了更大的，实际的經濟意义，阿連斯（Аренс）研究了一系列化学元素在岩石中的分布之后，認為：在所有情況下分布是服从于对数規律，亦即若在圖表上取点，該圖表之橫座标上表示化学元素之分布，而在縱座标上表示对于該种分布情况的目数，則这些点就描繪出对数曲綫。但發生了这样一个問題：为了消除这一規律之偏差需要有多少資料以及它們应当具有怎样的精确性。

个别化学元素（其中包括稀有元素）区域地球化学方面的，做为它們找礦和工業利用的基礎的最丰富的材料，自然需要考慮和巨大的綜合，需要化学元素在地壳及其岩石中分配的总規律方面的知識，元素在時間和空間中組合的自然分类方面的知識。这是一件巨大的集体的工作，大家都認為在不同深度中進行着的造岩作用中的差別是化学元素按大陸，大区域和省份等分配的基礎。

IV

在沉積岩的地球化学中，可以將研究分为下列方面：物質平衡，岩石和礦石之形成作用，个别元素的地球化学，生物地球化学。

最一般的問題是，关于岩石圈上部中沉積物数量及物質的地球化学平衡問題。沉積物的数量为許多研究者用各种不同的方法作过估計，平均地球表面約为 200 千克/厘米²，并且其中碳酸鹽約为 10%，