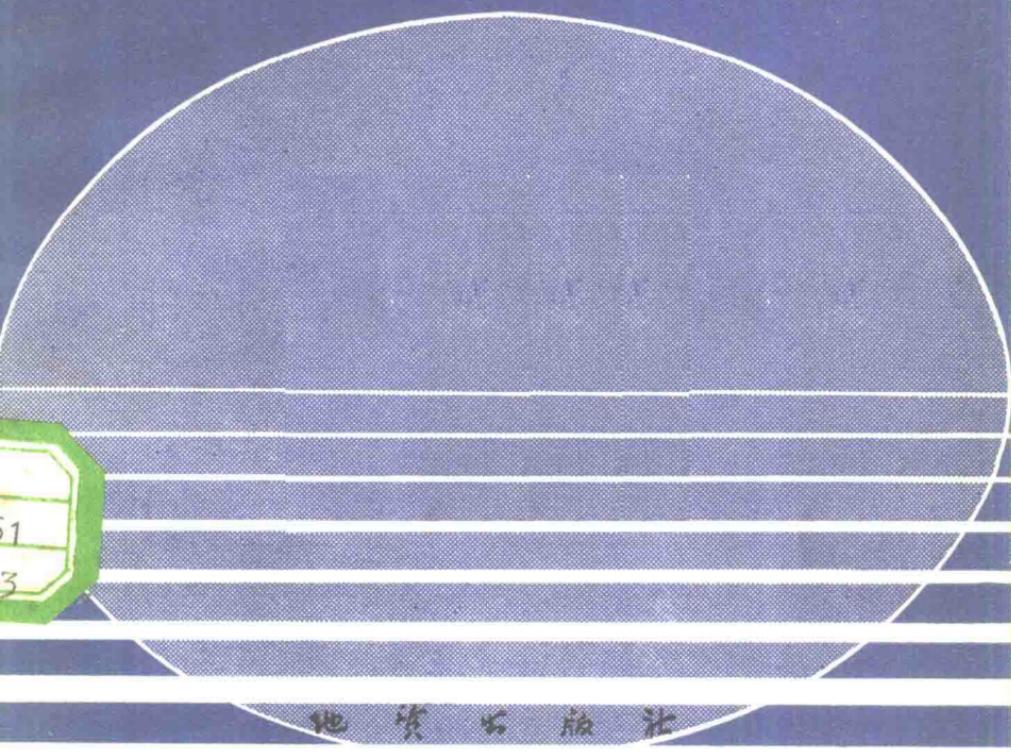


# 地球的化学成分

А.И. 别列雷曼



# 地球的化学成分

A.I. 别列雷曼

王集源 译

李德方 校

地质出版社

这本小册子论述的克拉克值是地球化学的主要问题之一。地球化学是研究地球原子史的科学。作者说明了地壳、地球整体和宇宙的平均化学成分是怎样确定的。为什么地球上有些元素多，而另外一些元素则极少等问题作了解答，分析了生物体、世界大洋、大气圈以及陨石的成分。

这些问题不仅具有科学意义，而且对于解决国民经济的许多任务也很重要。

## 地球的化学成分

A. И. 别列雷曼

王集源 译

李德方 校

\*

地质部书刊编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本：787×1092<sup>1/32</sup>印张：2 字数：41,000

1981年8月北京第一版·1981年8月北京第一次印刷

印数1—3,330册·定价8.60元

统一书号：15038·新634

## 目 录

地壳的化学成分是怎样确定的 .....	1
元素的分散性与原子结构 .....	9
矿石和矿物的形成 .....	23
天然系统 .....	31
人类与克拉克值 .....	47
参考文献（从略） .....	54

# 地壳的化学成分是怎样确定的

经过漫长的半个世纪的工作，地球化学取得了新的数据——宇宙新常数。

A. E. 费尔斯曼

地球是由哪些元素组成的呢？确切地说，就是我们的研究所能达到的地球的外壳——地壳，是由哪些化学元素组成的呢？正常的想法提醒我们，地壳是由门捷列夫周期表中已知的那些元素组成的。这种回答，在几十年前，可能算是正确的，但现在就需要补充了。因为这几十年，获得了16个人工合成的化学元素。它们都是过去存在于自然界中而不为人们知道的。这些元素是锝Tc（43号）、砹At（85号）、钫Fr（87号）以及自93号开始的13个超铀元素（镎、钚、镅、锔等）。后来在地球矿物中也找到了极微量的锝、砹、钫、镎和钚的痕迹。因此，地壳定性的元素成分业已知晓。但是在地壳中所含的每一个元素的数量又是怎样的呢？美国化学家和矿物学家弗·克拉克（1847—1931年）为自己提出了这一任务。他于1889年发表了地壳平均成分的计算❶。

❶ 克拉克有一些见解超过他的前驱者。1815年英国矿物学家B.菲利普斯对10种元素作了类似的计算。法国科学家波蒙和多布莱使菲利普斯的工作得以继续。但是，这些计算都是近似的，对当时的科学思维没有显著的影响。

弗·克拉克曾任华盛顿地质委员会化学实验室的领导人，许多岩石矿物分析都是经他手进行的。克拉克根据 880 个完全可靠的岩石分析样品，计算出 10 个化学元素的平均含量。由这些岩石样品得出了地壳厚度为 16 公里的概念。当然，那时也和现在一样，都不可能直接从那么深的地方得到岩石标本。然而据推断，岩石大概是在造山过程中，从那么深的地方到达地表的。克拉克认为这个厚度就是固态地壳。他决心要把地壳的平均成分确定下来。因此，克拉克根据假设推断，越是常被分析的岩石，在自然界中的分布也越广。这一原理正如深入研究所表明的，与实际情况并不相符，但相差不大，不致于影响到基本结论。

克拉克认为“地壳”这个概念，应包括全部水圈（世界大洋）和大气圈。水圈的质量只是固体地壳质量的百分之几，而大气圈只有地壳质量万分之几。与此相联系，克拉克值恰好反映了地壳的成分。

氧 O	— 46.28	镁 Mg	— 2.77
矽 Si	— 28.02	钾 K	— 2.47
铝 Al	— 8.14	钠 Na	— 2.43
铁 Fe	— 5.58	钛 Ti	— 0.33
钙 Ca	— 3.27	磷 P	— 0.10

在最初的若干年里，克拉克的著作没有得到人们的理解和支持。

很多年以后，从地球的另一边——俄国，对克拉克的工作给予了应有的评价。二十世纪头十年，在俄国产生了新的科学——地球化学。

当时，原子科学家的巨大成就是发现了电子和放射性。研究有关原子的复杂结构概念使这一“宇宙砖”不仅把物

理、化学做为研究的对象，而且也把有关地球的科学当成研究对象。自然科学方面的革命触及到地质学。莫斯科大学矿物教研室主任维尔纳茨基教授是最先理解这一点的人们中的一个。

在维尔纳茨基之前，科学家大多赞成化学元素呈矿物形式存在于岩石圈里的概念。认为铜包含在黄铜矿<sup>+</sup> ( $CuFeS_2$ ) 和其它铜的矿物组成里。锌包含在闪锌矿<sup>+</sup> ( $ZnS$ ) 里等。有多少铜或锌存在于花岗岩或玄武岩里，即存在于不含有这些元素的矿物岩石里，是不知道的。而且问题提法的本身也不现实。分析方法有时也不能解释这种问题。当维尔纳茨基在二十世纪初，用光谱分析研究铯、铷、铟、铊、铋这些稀有元素在岩石中的含量时，他的工作是一种创新。

这位科学家智慧的卓越贡献，在于从同一的事实中卓有创见地看出自然界的普遍规律，从而使他能得出化学元素赋存的形式是“非矿物”的和“分散的”概念。维尔纳茨基得出了关于化学元素普遍分散的结论，即“到处都是元素，应有尽有”。1909年，维尔纳茨基在俄国自然科学家和医生的十二次代表大会上就这个问题作了报告。他说：“在地球表面上的每一滴水，每一小粒尘屑里，随着研究精度的提高，我们将会发现新的和更新的元素。得到它们分散的微观性质的印象。在一粒砂子或一滴水中，在宏观的总成分中，所反映出来的，在微观中也是如此。凡是人们在地球上能观察到的元素，在微观里也都能找到。问题只与实验方法的改进和准确度有关。由于实验方法的改善，我们找到了钠、锂、锶这些从前未曾发现的元素；由于实验方法准确度的提高，我们用比以前还少的样品就能发现这些元素。镍、钒、金、铀、氦镱-铈族等发现的历史使我们得出同样的结论。它们无所不

在，也到处可以查出。它们是在高度分散的状态中聚集起来的……”。我们可以看出，维尔纳茨基克服了“矿物观念”，化学元素成了他研究的对象。这样，维尔纳茨基便奠定了关于地球原子史——地球化学——的科学基础。

从地球化学的角度看待自然界，那么，地壳中化学元素的平均含量问题就颇为重要了。维尔纳茨基了解到克拉克的著作对地球化学的重大理论意义；1927年，维尔纳茨基这样写道：“克拉克值长期以来没有对科学界的思维发生影响，而且还遭到了反对，只是在最近十年，它们的重大意义才得到肯定”。他继续写道：“克拉克没有鲜明地和确切地提出地球化学的任务，即做为行星原子史的研究任务”。地球化学这个学派出现得比较晚，其重要性也超出了地球化学概念之外（见维尔纳茨基的著作）；然而，由于克拉克值在原子这门新的科学里产生的现实意义，及其对二十世纪物理和化学观念的影响，克拉克的著作完全超出了他的见解所形成的概念之外。

确定地壳平均成分的问题成了地球化学主要问题之一。这个问题吸引了俄国和其它国家很多杰出的地球化学家——维尔纳茨基、费尔斯曼、戈尔德史密特、赫维塞、帕涅特等。

1889年克拉克的第一个报告只包括10种元素，而后，在1924年（与Г.华盛顿一起）所公布的，已是50种元素的数据。克拉克用了40多年的时间献身于地壳成分的测定，作出了应有的科学贡献。费尔斯曼在1923年建议用“克拉克值”这个术语来表示地壳中化学元素的平均含量，可用于整个地球的任何一部分，也可用于行星或其它宇宙客体。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

等。例如，地壳里铁的克拉克值是4.65%，而在世界的大洋中则为 $1 \cdot 10^{-6}\%$ ，即该金属在岩石中和海水中的平均含量。



图 1 甚至在不太大的一块陆地上，也可以有各种各样的地质结构上的区别，我们在这幅画上看到的是西伯利亚北部阿拿巴尔斯克岩块结构的一个变质岩段

1—变质岩；2—石灰岩和其它沉积岩；3—花岗岩；4—斜长岩；5—石英岩脉

克拉克在自己的初期工作中，只注意到地壳里大量分布的主要元素。在同一时期（自1898年），挪威科学家佛格特试图测定铜、锌、锡、铝、镍、锰和其它重金属的克拉克值。已知锰、镍、钴与铁在不同岩石矿物中的比值，就是利用了克拉克计算出来的铁的克拉克值。佛格特用换算法确定了重金属的克拉克值。对于有色金属，佛格特采用了更巧妙的办法。利用国际市场上各种不同金属价格的资料，统计了工业上对这些金属的消费，佛格特计算出铜、锌和其它有色金属的克拉克值。当然，类似的方法是不准确的，但在多数情况下，能得到接近于满意的结果。1933年，费尔斯曼写道：

“无疑，佛格特主要是以一个矿物学家的身份支持了克拉克初创的事业，他的工作在很长时间里都很少得到重视，有些人甚至认为这是‘完全多余的游戏’。当时，在西方有一个

佛格特，在苏联有一个维尔纳茨基，不仅把这一概念引用到自己的科研工作中，而且也引用到矿物学的教学中”①。

本世纪初，为了计算稀有元素的克拉克值，要积累成千上万个数据，但由于分析方法不完备，困难很大。因此，要准备300—400个单样的混合物并测定它们的稀有元素数量。显然，可以对一个试样作充分的详细的化学分析，以查明小量的元素。在计算放射性元素的克拉克值时，考虑到在岩石圈里相对地分布较广的，由于铀的衰变而形成的氡、镭和其它一些非常稀少的元素（克拉克值 $2.5 \cdot 10^{-4}\%$ ）。已知铀在自然界中的含量，便可以计算出与其相平衡的镭的数量。用这种方法所确定的岩石圈中镭的克拉克值，近于 $2 \cdot 10^{-10}\%$ 。

放射性测量、放射性激化法、伦琴射线法、原子一吸收光谱和其它现代分析方法，对确定岩石和矿物中化学元素含量，有较大的精密度和灵敏度。与十九世纪末相比，资料数据增加了很多倍。使某些元素克拉克值的概念有了改变。例如，佛格特于1898年认为锗的克拉克值非常低—— $n \cdot 10^{-10}\%$ ②，那时对锗还很少研究，含锗矿物也不清楚。这种元素给人的印象是极其分散的。当时锗也没有什么实用价值。过了四分之一世纪之后，1924年，克拉克和华盛顿依然鉴定锗的克拉克值为 $n \cdot 10^{-9}\%$ ，但是不久，戈尔德斯密特和他的助手在煤里找到了锗（到 $0 \cdot n\%$ ）。由于分析方法业已完善，最主要的是在二十世纪中叶，锗开始用于工业，才发现锗是最好的半导体，1948年，出现了第一个锗晶体管。这种稀有金属在无线电工程和其它部门有重大作用。于是，寻找锗的原料问题就被

① 费尔斯曼著，《地球化学》，列宁格勒，国家化学书籍出版社，1933年版第1卷，第139页。

②  $n$ ——数目从1到9。

提出来了，开始详细研究锗的地球化学。分析了各种不同的岩石和矿石，获得了大量新的实际材料，才发现锗在地壳中并不那么稀少。在岩石圈中，锗的克拉克值为 $1.4 \cdot 10^{-4}\%$ ，也就是说，几乎与那些早就为人类熟知的砷、锡一样。锗在地壳中比黄金、银、铂多得多。与佛格特的计算相比，锗的克拉克值增大了上百万倍。

确定元素的克拉克值——是一种非常大量的劳动，这项工作的复杂性，可以用苏联科学家沙乌科夫对于比锗还更稀有的汞元素的地球化学研究为例。

汞在很古的时候就已经为人类所知。公元前三千多年，埃及人就知道汞。汞的化合物被用作染料、药物，较后，在很多工程技术部门都应用了“液体银”。

汞矿床已经为地质工作者所熟知，但汞在岩石中的含量实际上还没有研究过。因此，这就需要有非常精确的分析方法。1938年，沙乌科夫研究制定了这种新的方法。结果是有可能在任何岩石中测定汞。分析了数百块岩石标本，最后更准确地测定了汞的克拉克值，发现旧的数据( $1 \cdot 10^{-4}\%$ )明显偏高，汞的克拉克值几乎降了两个数量级，并确定大小为 $7.7 \cdot 10^{-6}\%$ 。

以后，沙乌科夫继续研究了汞的地球化学，并在1942年卫国战争的紧张时刻，他以《汞的地球化学》为题对博士论文进行了答辩。1946年，苏联科学院以同一名称出版了他的书，1947年，授予他国家奖金。沙乌科夫使自己的学生也循着这个方向继续进行研究，直到他生命的最后几年为止(他死于1964年)。1972年，科学出版社发表了《汞的地球化学论文集》一书，作者是沙乌科夫和他的学生阿依季年和奥捷罗娃。大量新的实际资料使汞的克拉克值更进一步精确。其数值变得

更低—— $4.5 \cdot 10^{-6}\%$ 。

确定其它化学元素的克拉克值的历史也是很复杂很有趣的。除了我们已熟悉的地球化学家外，在克拉克值爱好者中间，值得提出的还有诺达柯夫，他在1925年，发现了新的化学元素铼；匈牙利地球化学家赫维斯和高斯洁勒于1923年，共同发现了极分散的元素铪（还不知道有任何固定的矿物）。

自从克拉克的第一份表公布之日起，差不多已经过去一百年了，科学家们又做了大量工作，我们拥有了大多数元素克拉克值的较精确的数据。然而，铂和铂族，惰性气体及其它分散元素的克拉克值至今还没有确定，甚至很多常见元素的克拉克值也需要核实。从这个目的出发，最近几年在计算克拉克值时，开始考虑某一类型岩石的体积和质量，考虑有关地壳不同块段结构的地质和物探资料，譬如陆地和海洋。这样比较准确的方法1956年曾为美国地球化学家波尔捷勒瓦尔特所采用。晚些时候，罗诺维和亚罗塞夫斯基（1967年），别乌什（1972年）和其他地球化学家发展了这个方法。克拉克值的计算仍然是地球化学主要任务之一。（参见书尾附表）。

# 元素的分散性与原子结构

地壳的化学成分与其原子  
的一定结构有关

В. И. 维尔纳茨基

克拉克值的测定工作是艰巨而繁重的，几代科学家致力于这项工作，花费了差不多一个世纪的时间，总的结果如何呢？首先证明了维尔纳茨基关于化学元素在自然界呈一种分散状态存在的独创论点。对于碘、铪、钪、铷、镧、铯、镭和其他一些稀有元素来说，分散状态是基本的。因为它们不形成或者几乎不形成单独的矿物；而对于绝大多数元素只有氧、硅、铝、铁、钠、钾和镁主要以矿物形式存在。

这样，到处都是元素，应有尽有，它们存在于每一克岩石和每一滴天然水中。只能说由于现代分析方法的不够灵敏，暂时对自然界一定对象的某些元素含量还不能测定。关于化学元素呈普遍分散的这一论点，地球化学家萨伏朗诺夫提出，应称之为克拉克—维尔纳茨基定律。

克拉克开始研究时，地质学中康德—拉普拉兹的宇宙论占统治地位。这种理论认为地球是由热液物质产生的。随着灼热球体逐渐冷却，地球表面形成了硬壳，对深部熔融物质的了解只有在火山喷发时才能获得。克拉克的思想与这个假想概念相去甚远，他对地壳这一术语的理解是指地球研究容

易达到的那一部分，其厚度接近16公里。从那时起，我们在地球构造方面的知识扩大了许多，对地球上部外壳（传统上称“地壳”）产生了严格的科学概念。地壳是由两个基本层构成的。上部接近于酸性喷出岩，因此，取得了花岗岩层之称。这种岩层在大陆上发现过，各洋洋底上则没有找到。下部岩层致密地包围着地球，由接近玄武岩的岩石组成。因此，被称为玄武岩层，在这一层的下面是地幔，它的特点是地震波通过的速度不相同。

有山脉的地方，地壳的厚度最大（可达60—70公里），洋底下地壳的厚度最小，在花岗岩层之上几乎到处都覆盖着厚层的沉积岩层。洋底上的沉积岩层是直接覆盖在玄武岩层上的。这三个岩层在一起构成了硬地壳。世界的大洋（水圈）和大气圈也都属于地壳，它们的质量显然小于硬地壳，水圈约占7%，大气圈只占0.03%。

由花岗岩层构成的广为分布的酸性喷发岩（花岗岩等），克拉克值测定得相当准确，基性岩（玄武岩等）、沉积岩（粘土、页岩、石灰岩等）克拉克值有很多数据。比较复杂的问题是地壳的平均成分，因为到目前为止，并不确切了解各种岩组之间的关系到底是怎么样的，尤其是洋底上。维诺格拉多夫院士假定地壳是由 $\frac{2}{3}$ 酸性岩和 $\frac{1}{3}$ 的基性岩组成的。这才使他有可能算出地壳的平均成分（图2和书末附表）。

经过研究得到的这些数据，首先使人感到惊讶的是元素分布极不均匀，地壳几乎有一半是由一种氧元素组成的。所以，地壳又称“氧圈”，氧的物质圈。占第二位的是硅（克拉克值29.5），占第三位的是铝（8.05）。这些元素总共占84.55%。如果再加上铁（4.65）、钙（2.96）、钾（2.50）、钠（2.50）、镁（1.87）、钛（0.45），则得到99.48%，即实际上

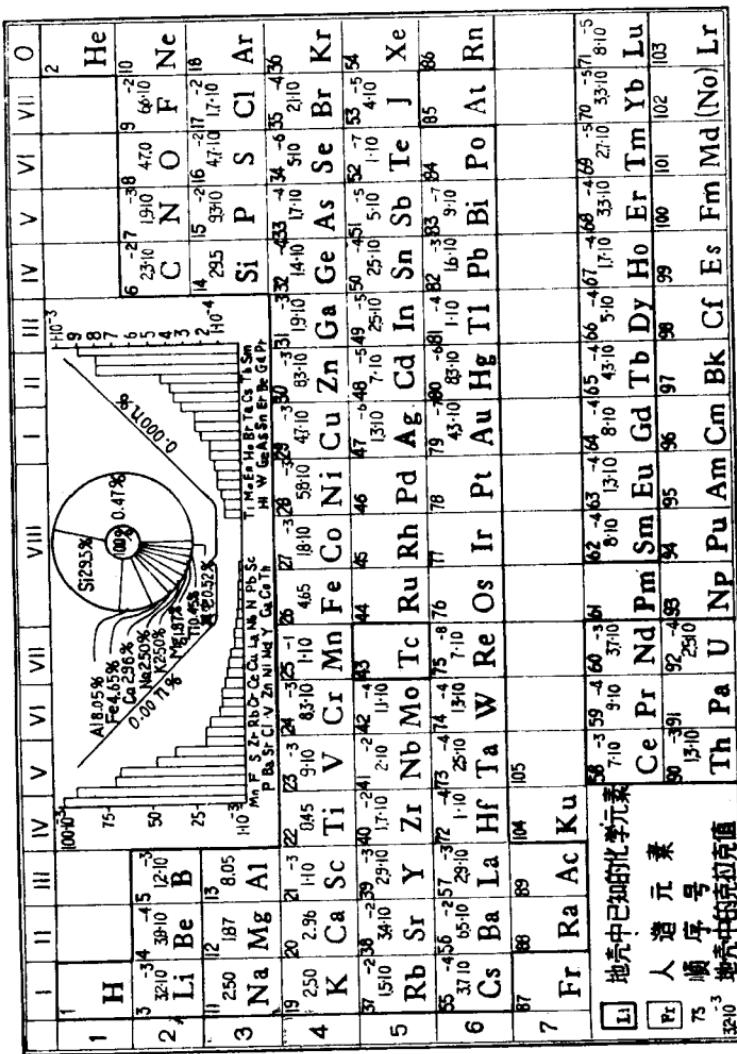


图 2 门捷列夫元素周期表

差不多等于整个地壳。其余80种元素占不到地壳质量的1%。地壳里大部分元素含量不超过 $0.01-0.001\%$ 。这些元素在地球化学里称为稀有元素(有时称为微量元素)。到目前为止,我们还不知道哪种元素是最稀有的。例如,镭的含量一般不超过 $2 \cdot 10^{-10}\%$ ,而氡就更少了( $n \cdot 10^{-16}\%$ )。因此,地壳中元素含量的变动是上百亿倍的( $n \cdot 10^2-n \cdot 10^{-16}$ )。

有趣的是,我们从通常经验中汲取的一般概念却往往与地球化学数据不相符。譬如,锌和铜广泛应用于生活和技术上,而锆和钛对于我们来说却是“稀有元素”。实际上,地壳中锆几乎比铜多四倍,而钛甚至比铜多95倍。锆和钛的“稀少”只因为它们很难从矿石中提取,只是在二十世纪中叶,自从科学家研制出来有效地从矿石中提取锆和钛的工艺流程以后,才完全克服了选冶上的困难。这些金属也才开始广泛应用于工业。我们对这两种金属也是刚刚熟悉,但是,对于铜,人类早在数千年前青铜器时代(青铜-铜与其它金属的合金)就熟悉了。如果不采用重量法,而是用原子的百分比亦可得出元素分散性的一些同样数据。1911年,费尔斯曼第一个提出了这样的克拉克值计算法。非常清楚,化学元素的相互作用与其重量不成比例,而与它们原子重量相当。因此,克拉克值应计算成原子数的百分比,即用原子量来计算,在这种情况下,重元素(如铀、金)的克拉克值便缩小了,而轻元素的克拉克值则增大了(下面括号里是重量克拉克值)。

以轻元素为例,原子克拉克值大于重量克拉克值:

氧O——58.0(47.0)

锂Li—— $1.9 \cdot 10^{-2}$ ( $3.2 \cdot 10^{-3}$ )

铍Be—— $1.2 \cdot 10^{-3}$ ( $3.8 \cdot 10^{-4}$ )

重元素相反，原子克拉克值小于重量克拉克值：

铀 U—— $2 \cdot 10^{-5}$  ( $2.5 \cdot 10^{-4}$ )

金 Au—— $5 \cdot 10^{-8}$  ( $4.3 \cdot 10^{-7}$ )

镭 Ra—— $9 \cdot 10^{-12}$  ( $2 \cdot 10^{-10}$ )

可见，计算原子的数目会使地壳里化学元素的分布情况更加分明；显然氧原子占更大优势，而重元素很稀少。但最明显的资料是在被称为“体积克拉克值”（即对各元素所占空间的测定）的计算中得到的。这种计算是近似的，因为其出发点是认为岩石中元素处于近似球状离子形式，其大小可借助于X光结构分析来测定。结果，最常见的元素以氧为例，离子半径为 $1.35 \cdot 10^{-8}$  厘米，而象硅、铝和大多数其它元素的离子半径要小很多（硅 $3.9 \cdot 10^{-9}$  厘米、铝 $5.7 \cdot 10^{-9}$ ）。体积克拉克值计算的结果显示了氧的绝对优势。戈尔德斯密特计算出：

氧——91.77

铝——0.76

钾——2.14

铁——0.68

钠——1.60

镁——0.56

钙——1.48

钛——0.22

硅——0.80

虽然这些计算是近似值，但是正确表达了基本规律：地壳由大的氧离子组成。其余的元素几乎占据了与氧离子相接触的氧离子之间的孔隙。硅、铝的稀有性是有它的特征性的，按体积来看，居第二位的是大的钾离子。

当地壳的平均成分一经确定，很自然就会产生一个问题，是什么原因使得元素分布极不均匀，为什么一些元素多，而另一些元素少？于是开始在原子结构特点上找原因。大家都知道，原子由原子核和外壳的电子组成。距离原子核