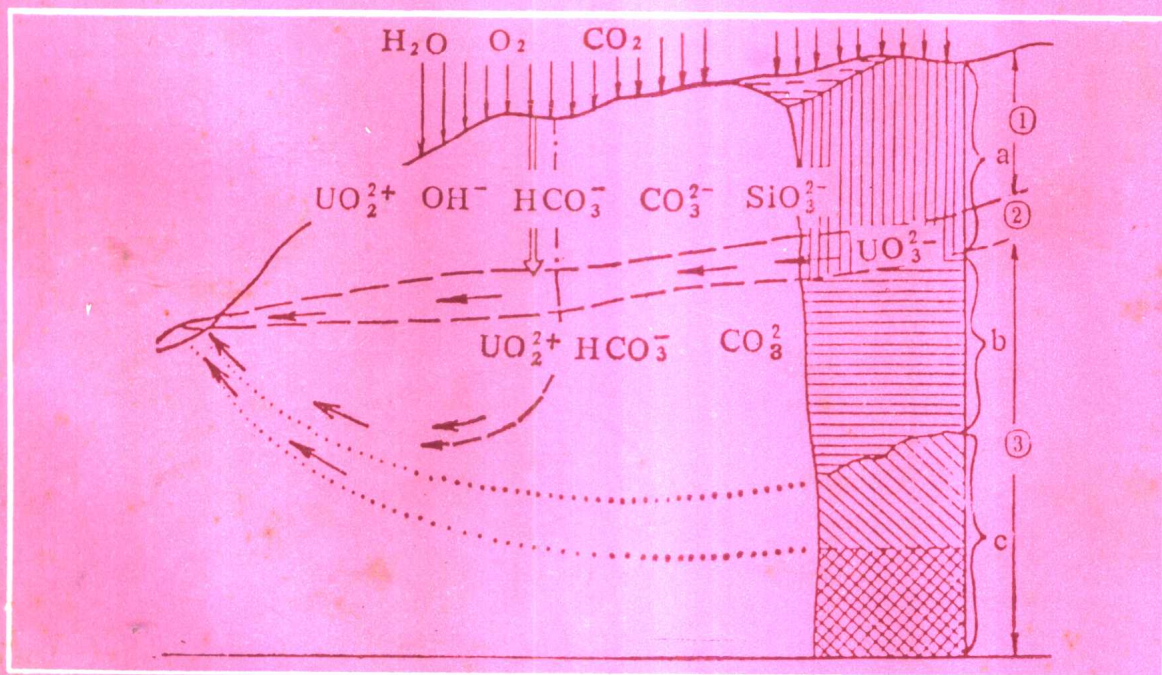


高等学校教材

元素地球化学导论

刘英俊 曹励明 主编



地质出版社

高等学校教材

元素地球化学导论

南京大学 地质系

刘英俊 曹励明 主编

地质出版社

内 容 简 介

本书是元素地球化学的简明教材,是根据地质矿产部地球化学教材编审委员会,于1983年审定的地球化学专业教学大纲,在编者多年来教学实践和科学研究的基础上,参阅国内外大量最新文献综合写成。

本书的特点:除绪论和第一章外,将自然界性质相近的重要元素选取归并为十四章,分别阐述了各族元素的地球化学共同特征及其差异,它们在各地质作用条件下分散富集的规律性,这有助于全面了解各族元素在自然界共生和分离的原因,为寻找每族元素的矿床、矿石的综合利用、环境保护和土壤改良等提供了理论和资料依据。

本书除用作高等学校地球化学专业本科生教材外,还可供地质、冶金、环境科学、土壤、海洋等部门广大生产、科研、教学人员以及高校有关专业的高年级学生和研究生参考。

※ ※ ※

本书由赵伦山主审,经地质矿产部地球化学教材编审委员会于1985年9月召开的全体会议审稿,同意作为高等学校教材出版。

※ ※ ※

高等学校教材
元素地球化学导论
南京大学 地质系
刘英俊 曹励明 主编

责任编辑:吴昌荣 杨洪钧

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 787×1092¹/₁₆ 印张: 17⁷/₈ 字数: 428,000

1987年10月北京第一版·1987年10月北京第一次印刷

印数: 1—2,505册 定价: 3.00元

ISBN 7-116-00056-9/P.047

统一书号: 13038·教293

前言

本书是根据1984年5月地质矿产部教育司在成都召开的第三届地球化学教材编审委员会审订通过的高等地质院校地球化学专业适用的元素地球化学大纲编写而成。

元素地球化学的内容十分丰富、广泛。而本教材按怎样的体系编写，编委会做了充分的酝酿讨论，最后在成都会议上决定本书按性质相近的元素归并进行撰写，重点在于综合分析各元素的地球化学性质和行为规律，对比其地球化学特征的异同性。这样做，既有利于学生加深理解、掌握和应用地球化学的基本理论，又与编者所著（已由科学出版社于1984年正式出版）的按单个元素编写的《元素地球化学》一书有所区别和分工。使读者既能掌握元素之间的共性，又了解其个性，而且避免了单个元素叙述中的枯燥感。故特将周期表内主要元素选择归并为14族进行阐述，名为“元素地球化学导论”出版。

本书由刘英俊、曹励明、王鹤年、储同庆、张景荣五同志分工执笔完成。具体分工是：第二章、第十二章、第十四章由刘英俊执笔；绪论、第一章、第三章、第十三章由曹励明执笔；第五章、第六章、第十一章由王鹤年执笔；第四章、第十章、第十五章由储同庆执笔；第七章、第八章、第九章由张景荣执笔。初稿由刘英俊、曹励明负责全面整理和修改。

本教材的编写工作是在南京大学教务处和地质系的关心领导下完成的。初稿写成于1985年6月，以油印打字稿提交于1985年9月在青岛召开的第四届地矿部地球化学教材编审委员会审查，全体编委及有关兄弟院校代表在会议上逐章进行了讨论审查，提出了许多宝贵意见。与会同志认为本教材符合教学大纲要求，一致通过作为高等学校通用教材出版。根据会议审查意见，编者又做了进一步的修订，最后由主审人赵伦山同志以及本书责任编辑吴昌荣同志进行了出版前的最后审定。编者谨对所有为本书审稿、修改、编辑、出版付出了辛勤劳动的同志们致以诚挚的感谢。

在本书编写过程中，我们深感按族编写较单个元素分别叙述要困难得多，它带有很大的综合性。本书的编写方式，在已有的元素地球化学书籍中尚无前例，缺少借鉴，可说是一种新的尝试。虽然作者在编写中作了主观上的努力，但由于水平和时间所限，书中不当和错误之处在所难免，我们热忱希望读者批评指正。

编者

1985年4月于南京大学

目 录

绪论.....	1
第一章 自然界中元素地球化学活动规律的理论概述.....	9
第二章 稀碱金属元素.....	26
第三章 碱土金属元素.....	42
第四章 稀土元素.....	57
第五章 放射性元素.....	81
第六章 铌、钽、锆、铪.....	98
第七章 铁族元素.....	113
第八章 钨、锡、钼.....	138
第九章 铂族元素.....	161
第十章 铜、铅、锌.....	176
第十一章 金和银.....	193
第十二章 镓、铟、铊.....	211
第十三章 汞、砷、锑、铋.....	228
第十四章 硫、硒、碲.....	244
第十五章 卤素元素.....	258
主要参考书.....	274

绪 论

第一节 元素地球化学的任务和内容

元素地球化学是地球化学学科中的基础分支,正如V. M. 戈尔德施密特在编写“地球化学”一书时所指出,“在原理还未能完全阐明以前,应该更多地注意个别元素的地球化学”。因为要将现代的原子学说:物理化学、热力学、结晶化学等理论应用到地球化学中来,还需要有大量的元素地球化学资料与之相结合。在地球化学发展的早期,正是由于进行了大量元素地球化学的研究工作,才使地球化学得以从原来的经验性的科学,发展成为有现代化理论的科学;而现代的地球化学理论又反过来指导人们更深入地研究和解决许多元素地球化学问题。

元素地球化学是研究自然界中元素活动规律的科学,而元素又是广泛分布在一切自然物质中的基本组成单位,因而元素地球化学研究的范围,可以涉及到许多学科。它所使用的元素丰度数据和元素地球化学演化资料,几乎遍及整个地学和宇宙科学领域,可以说它包括了所有自然科学中化学方面的内容。

元素地球化学的基本任务是:根据周期表中每个元素的物理与化学特性,阐明元素在地球的各种地质体及地球附近可观察到的宇宙天体中的分布与分配规律;在各种不同的地质作用中,元素的分散与集中、迁移与沉淀的过程和控制因素;在各种自然条件下元素迁移与存在的形式,元素富集成矿的地球化学条件;最后查明每个元素的全部地球化学演化规律及其地球化学循环历史。因此研究元素地球化学对找矿勘探、矿石综合利用、海洋开发、农业与土壤利用、生态环境保护等方面都有十分重要的实际意义。元素地球化学研究对于解决地球成因、成岩与成矿作用等各种地质问题,也显示出愈来愈重要的意义。

元素地球化学的内容相当广泛,主要包括以下几个方面:

(1) 元素的物理、化学和晶体化学性质。包括元素的原子结构、同位素组成、化合价、元素的原子半径、共价半径和离子半径、离子类型、极化性质、电负性、能量系数等性质。根据元素的这些地球化学参数,可以对比说明元素的地球化学性质与特点,并从本质上阐明元素在各种地质作过程中的活动规律。

(2) 元素在自然界中的分布与分配。研究元素在可观察到的宇宙、星体、陨石及地球中的丰度,以及元素在地壳中的分布和在不同类型岩石中的分配,并对比研究其变化规律。分析各种不同地质体中元素分配的不均匀性及其地球化学意义,阐明元素分配的规律性。

(3) 元素的迁移方式与赋存状态。探讨元素在地球化学作用中的迁移方式及其化学反应过程,化学反应时的温度、压力、酸碱度、氧化还原电位和热量等物理化学条件的变化,查明元素在自然界中各种可能的赋存形式,各种形式所占的比例和它们的地球化学意义。

(4) 元素的演化与循环历史。研究元素在各种地质作用过程中表现的行为特征, 将之串联起来构成元素的自然演化历史, 并可分别从时间上、空间上分别阐明元素的演化规律, 进而查明元素在地壳范围内, 包括内生、外生(以及生物)、变质作用三个演化阶段结合起来构成的循环历史。

(5) 利用元素地球化学理论, 研究成矿元素的物质来源, 影响元素活化转移的因素, 元素沉淀富集的物理化学条件等。因而对确定矿床成因, 指导找矿勘探工作都有非常重要的意义。

(6) 利用元素在各种地质体中的分布规律, 解决某些具体的地质问题, 如地层的划分与对比; 构造位置与形迹的确定; 划分岩浆岩的期次与相带; 判别岩体及矿体的成因; 评价含矿建造与岩体的含矿性等。

第二节 元素地球化学的研究方法

地球化学的研究方法, 用于研究元素地球化学是完全适宜的。为了完成元素地球化学的研究任务, 特别要强调以下几点:

1. 地球化学的野外地质工作。从地球化学观点看, 自然界中任何地质体都可看作一个地球化学体系, 是化学元素在一定物理化学条件下化学反应的产物。为了查明各种地球化学反应的性质, 以及控制化学反应的物理化学条件, 必须进行认真的野外地质工作, 其目的是观察和收集代表地球化学体系的各种不同的元素共生组合(如岩浆岩、变质岩、沉积岩、矿体等)的样品和地质资料。因为, 只有通过能代表地质历史上地球化学反应的地质现象和地质作用的产物, 才能对地史中曾经发生过的地球化学反应过程进行合理的分析与研究。

2. 地球化学样品的测试分析工作。地质体即地球化学反应的产物, 本质上是一定数量化学元素构成的化合物的集合体。通过对地球化学样品精确的化学和仪器分析, 可以了解到地球化学体系的化学成分和化学反应的特点。具体说, 就是取得元素在各种岩石及矿物中的分布量及其存在形式的资料, 从而, 为阐明地质历史中化学元素活动的某些地球化学规律, 提供可靠的科学依据。

3. 结晶化学的理论分析工作。由于地球化学反应的产物大多数都是固体结晶物质(岩石、矿物等), 因此, 元素在矿物晶格中的共生组合, 以及结晶物质自熔体或溶液中析出的作用, 都受到元素结晶化学性质的控制。所以, 在研究各种地质作用过程中元素的地球化学行为时, 必需考虑元素结晶化学性质: 原子的大小、配位数、极化性质、键性、晶体场等对元素行为的影响。否则, 仅根据元素在岩石或矿物中的分布量, 解释元素的地球化学活动历史和运动规律是不可能令人满意的。

4. 热力学的理论分析。组成地质体的岩石和矿物, 仅仅是地球化学过程中阶段性的产物。而元素地球化学的研究, 就是通过对各种地质体的观察和分析, 去了解地质历史中元素活动的全部过程。而地球化学演化的全过程却是无法直接测量的, 我们只能根据片断的地质记录推导它的全过程。热力学原理告诉我们, 当体系与环境达到平衡时, 体系的某些性质(如温度、压力等)必定在某种程度上反映出环境的特征, 因而我们能够通过自然体系的本身去反推它生成时环境的物理化学条件。这种反序和逆演的方法, 对于说明某些

元素在成岩、成矿作用中的地球化学行为是很有说服力的。

5. 进行各种元素地球化学的模拟实验 (包括常温常压、高温常压和 高温 高压等实验方法)。这对于了解元素在地质作用中的迁移形式、沉淀富集条件、矿物形成条件和稳定范围、相变等元素的地球化学行为,是很重要的实验手段,因此愈来愈被广泛地应用。

6. 微量元素地球化学研究。由于微量元素的地球化学行为受体系特点控制,并服从亨利定律和能斯特分配定律,因此,利用微量元素在各种地质体中及在矿物与基质之间的含量、分配系数、微量元素之间及微量元素与主元素之间的组合关系,可以说明岩石类型、岩石成因与物质来源。微量元素分配系数与温度、压力的关系,是微量元素地质温度计和压力计的理论基础。此外,还可用微量元素比值变化来划分岩浆演化的阶段等。

7. 多元统计分析方法的应用。在元素地球化学研究中,经常遇到大量的样品分析数据,而数据处理问题是一个重要的环节。为了科学地利用数据中蕴藏的地球化学信息,正确地解释和推断元素地球化学行为及其演化历史,目前已较普遍地应用数理统计学方法。此外,近年来发展起来的数学地质模型,也得到了应用。例如,利用平衡分离熔融描述微量元素在岩浆演化过程中成分的变化;利用结晶分异模型说明在一个连续的矿物结晶系列中,微量元素分配的规律。如能恰当地利用这些数学地质模型,无疑有助于全面、深刻、科学地反映元素的地球化学活动规律。

第三节 国外元素地球化学发展简史

地球化学实际上是二十世纪才真正发展起来的科学。因为地球化学——地球上化学元素的活动史——只有在人们把原子和化学元素的概念彻底弄清以后才能产生,而它终于在二十世纪初正式产生了。但它的根源则与科学发展史有着密切的联系。

人类对自然界中物质和元素的认识,可追溯到公元前纪安培多克尔的四元素——土、水、火、气时期。这是当时哲学家对自然物质概念的认识。化学奠基人波义耳 (1627—1691) 指出:没有理由把元素规定为 4 个 (象希腊哲学家那样) 或 3 个 (象后来的炼金术士那样)。他认为化学家应当把不能再细分为两个或更多组分的所有物质都当作化学元素。化学的目的是认识物质的结构,而认识的方法是化学分析,即把物质分解为元素。为此,波义耳研究过天然水和气体物质的历史,并对地球上各种物体进行过元素的化学分析。

十八世纪,许多化学家对元素在地壳中的活动历史进行过研究,如拉瓦锡 (1734—1794) 的“地壳中主要气体和水的历史”。布丰 (1707—1788) 的“矿物史”、“自然元素史”、“天然金属史”。罗蒙诺索夫 (1711—1765) 研究自然物体的化学性质,并指出不同年龄的矿脉有不同矿物的重要事实。海京斯 (1745) 最早利用光谱分析天体的化学成分,并发现它与地球表现出同一性。

十九世纪初,由于科学家掌握了新的化学思想,这时期是现代化学和地质学创立时期。正是由于化学与地质学的结合,开始产生了地球化学。许拜恩于 1838 年首先引用了“地球化学”这个术语。他认为应先有地球化学,然后才能有真正的地质科学。这个时期比较著名的学者有:比绍夫 (1792—1870),他通过对水溶液中元素活动性的研究,提出矿床成因的侧分泌学说,认为含矿溶液中金属物质是地表水以淋滤方式,从围岩中提取出来的;因此他研究了许多元素的历史及其循环过程,并指出有生命物质参与了元素的化学

循环。鲍蒙(1798—1874)在“论火山挥发物质的分析”中,指出元素与岩浆火山作用的关系。布莱陶普特(1791—1873)则利用他研究矿业的经验,提出了共生元素之间的相互关系。上述研究史表明,当人们从金属矿床的观点出发研究地质时,必然被迫去研究地壳中化学元素的活动历史。所以,在地球化学发展的早期历史中,化学元素的丰度与分布基本上就是地球化学的同义词。具体地说,人们最早是通过对岩石、矿物、天然水和气体中化学元素的含量与分布特点的研究,逐步了解了地球化学的。地球化学当时没有能形成独立的学科,主要是因对它所研究的对象——原子,认识得不够的缘故。

到十九世纪末二十世纪初,由于资料的大量积累和现代分析方法的出现,原子结构理论与元素周期律的产生,使地球化学的建立有了可靠的理论基础。因此,许多著名的地球化学家都是从元素地球化学方面开始他们的研究工作,而元素地球化学也就在这个时期应运而生。

美国化学家F. W. 克拉克(1847—1931),在长期从事的分析工作中,对地壳中的岩石、矿物、土壤、天然水等样品中的许多元素,进行了大量的分析。在综合大量元素分析资料的基础上,最早提出了地壳中元素丰度的数据,为元素地球化学发展作出了重大的贡献。

苏联的地球化学家B. И. 维尔纳茨基(1863—1945),由于他对元素地球化学进行过大量的研究工作,被誉为地球化学的创始人。在他著名的《地球化学概论》中,系统地分别论述了元素的地球化学分类,以及硅、碳、放射性元素、锰、溴、碘的地球化学,在生物地球化学方面也有很大贡献。

苏联著名的地球化学家A. E. 费尔斯曼(1883—1945),在地球化学方面的卓著成果均总结在他的巨著四卷本的《地球化学》中。他对元素地球化学给予很大的关注,并以简洁的形式阐明了周期表中所有已知元素的地球化学行为,包括工业矿床的形式和找矿勘探的地球化学原理。

A. E. 费尔斯曼在他的著作中始终贯串着一个基本思想,即地球上元素活动的行为与分布,都与元素本身的性质有关。因此,他利用元素周期律作为分析元素地球化学行为的方法之一,这是费尔斯曼地球化学分类的理论基础。

V. M. 戈尔德施密特(1888—1947)是现代晶体化学的创始人,他在著名的《元素地球化学分布规律》一书中指出:既然地球的岩石圈是由矿物组成,那么控制元素分布的基本因素,应当是元素的晶体化学特性。由于他出色地把晶体化学规律应用到元素地球化学中,解决了不同元素之间类质同象与共生组合的问题。此外,他对Ge、Be、Ga、As、Se、Pt等微量和稀有分散元素进行光谱和X射线光谱的定量分析研究,为元素地球化学开辟了一个新的领域——稀有分散元素地球化学。戈氏的遗著《地球化学》,是元素地球化学论著中,既有理论分析又有大量实际资料的一本重要著作。

K. 兰卡玛和T. G. 萨哈玛(1949)合著《地球化学》一书,对大部分元素的地球化学行为进行了详细的叙述,也是元素地球化学方面一本重要的参考书。

A. П. 维诺格拉多夫(1895—1975)出色地研究了地壳中各种类型岩石及土壤中元素的丰度,特别是对许多稀有分散元素提供了比较可靠的丰度资料。

五十年代以后,地球化学从创立进入到蓬勃的发展时期。其标志之一是在1950年正式出版了第一个国际性的地球化学定期刊物——地球化学及宇宙化学学报(Geochimica et

Cosmochimica Acta)。该刊出版的早期曾发表了一系列元素地球化学方面的论文，并分别论述了Li、Rb、Cs、Sr、Zr、Mo、In、Tl、Ge、As、Sb和Co等元素的地球化学特征与行为。其中，不仅包括了火成岩，而且还有沉积岩、变质岩、现代海洋沉积物和陨石中各种元素的分布资料。同时运用结晶化学观点解释了各种地质体中元素类质同像、分散与富集的规律。

六十年代，由于世界各国工业的迅速发展，都加紧对矿产资源和能源的开发与利用，工业上对稀有金属资源的需求日益增长，这大大促进了稀有、分散和放射性元素地球化学的研究工作。苏联于1964年出版了由K.A.弗拉索夫(Власов)主编的《稀有元素地球化学》，该书综合了稀有元素的许多研究成果。由于分析测试和质谱技术的飞速进步，对放射性同位素和稳定同位素地球化学的研究，也取得了很大的进展。

1967年在国际地球化学和宇宙化学学会以及联合国科教文组织的共同主持下，于巴黎召开了第一届国际元素成因与分布讨论会。会议收到80多篇论文，讨论了从各种天体、陨石到地质体中元素丰度与分布的问题。对稀有元素和同位素研究的新成果特别进行了介绍，这对过去无法解决的地质问题，提供了新的重要解释资料。会议的学术活动表明，元素地球化学研究已开辟了一些新的领域。例如：利用测汞仪发现的微量汞异常，有助于人们寻找隐伏在地下的盲矿体。研究微量元素对动植物生理的影响，已经受到人们的重视。

七十年代，一系列国际科学考察计划的执行，如深海钻探、国际海洋考察以及地球资源技术卫星、宇宙飞船、星际空间探测器的发射等，把元素地球化学研究工作推向了地球的更深处及地球以外浩瀚的宇宙空间。这些研究给元素地球化学增加了大量的新数据和新资料。上述研究中的部分成果已在1977年召开的第二届国际元素成因和分布讨论会上得到了反映，这届讨论会较之十年前内容更丰富，更广泛。学者们分别从宇宙化学、行星学、水圈、大气圈、微量元素的分布与行为、地表地球化学、海洋及大陆地壳地球化学、上地幔地球化学、地球化学与找矿、地球化学与健康等方面，探讨了元素和同位素的丰度、元素地球化学行为与演化等理论和实践问题。

由K.H.魏德波尔主编，于1969—1978年分五册出版的《地球化学手册》卷II，是由各国107位地球化学家共同编写的，厚达4400页的一套内容非常丰富的“元素地球化学”参考书。这套巨著综合介绍了五十年代以来元素地球化学研究的最新资料和成果。

近年来，稀有元素地球化学、稀有气体地球化学也在飞速地发展着。专家们对岩石中稀土元素分配模式的研究，不仅阐明了地壳或上地幔有关岩石的特征，而且广泛用于研究花岗岩的成因。钐-铽年代学方法的建立、 $^{134}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 比值和铕异常的应用，使稀土元素地球化学成为解决许多地质问题的重要手段。稀有气体地球化学在七十年代前，主要是探索陨石中的稀有气体异常，近年来，已大规模转向研究地球物质。测定 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值已成为研究地幔原始物质成分的重要手段。

第四节 我国元素地球化学发展概况

解放后，随着社会主义革命与社会主义经济建设的迅速发展，元素地球化学作为一个独立的学科受到了充分的重视。五十年代中叶不仅在高等院校中开设了元素地球化学课程，而且翻译出版了有关元素地球化学的教材和论文。与此同时，地质科研与生产单位亦

开始结合矿产资源的普查与勘探工作,开展了对各种有色和稀有金属元素地球化学的研究。到六十年代,元素地球化学学科进入大发展时期,特别是结合区域地质测量,开始了我国有史以来规模最大的元素地球化学背景含量的测定和地球化学找矿工作。通过对元素地球化学丰度与异常的研究,找到了大量隐伏的地球化学异常区和一些有经济价值的矿床。1963年,我国召开了第一届矿物、岩石、地球化学会议,会上交流了我国多年来对各种岩石和矿床中元素地球化学特征研究的成果。内容包括:有关成矿元素富集的规律;伴生元素与成矿元素的共生关系;活动性元素与挥发性元素在围岩蚀变和热液迁移作用中的地球化学意义等。

在这个时期的地质学书刊中,也开始发表一些元素地球化学研究成果的专著和论文,如1963年出版的《中国铌、钽、稀土矿床、矿物及地球化学》,《中国锂、铍矿床、矿物及地球化学》等专著,即是我国在稀有元素地球化学研究上取得的重要成果。此外对我国比较丰富的钨、锡、钼和比较缺少的镍、铬及铂族元素等矿产,也都比较广泛地研究了它们的矿床地球化学特征。这表现在对华南地区花岗岩与钨、锡成矿关系及微量元素地球化学的研究,对西南、西北地区超基性岩与镍、铬和铂成矿关系及元素赋存形式地球化学的研究等。

1972年召开的稀有元素地球化学会议,第一次系统地总结和交流了我国稀有元素地球化学的研究成果,这对稀有元素地球化学的理论研究与应用起着良好的促进作用。从七十年代到现在,我国元素地球化学的研究,正朝着更深入、更广泛的领域发展。元素地球化学的研究在配合寻找富铜、富铁矿床,以及开展金矿普查勘探,研究层控矿床的理论方面都发挥了重要的作用。如编写出版了《铁的地球化学》,《中国层控矿床的地球化学》等专著,翻译出版了《金的地球化学及金矿床》等。与此同时,在实际工作中还搜集了大量的Fe、Cu、Au、W、Sn等有关的成矿元素,在各种岩浆岩、沉积岩和变质岩中的丰度新资料,发表了大量与这些矿床有关的成矿元素地球化学方面的论文。

我国元素地球化学的研究已逐步由结合矿床学、岩石学的研究,扩展到更广泛的领域中,并在理论和实际应用上都取得了许多可喜的成果。在宇宙化学和陨石学方面,研究了在我国降落和发现的各种类型的陨石,获得了这些陨石中各种主要造岩元素和微量元素以及同位素丰度的资料。特别详细地研究了1976年降落在吉林省的陨石雨,并根据该陨石中元素丰度及地球化学演化的特点,讨论了陨石的成因与地球的起源等重大问题。此外,通过对我国某些铁陨石中微量元素的研究,证实Ni、Ga、Ge、Ir是铁陨石化学分类的有效元素。

元素地球化学研究已渗入到地层学中,我国已开始利用微量元素丰度作为划分地层的依据,如对寒武—奥陶系地层的界线层型剖面的研究中,测定了Co、Ni、Sr、Ba、V、Cr、Cu、Th、U、B等16种微量元素,探讨元素含量和组合在剖面中的变化周期和继承规律。近年来,我国在含矿沉积建造中元素地球化学特征的研究以及海洋沉积物中微量元素的研究方面均取得显著成就。

在实验地球化学方面,结合某些成岩、成矿作用理论的研究,开展了元素在不同化合物和各种不同物理化学条件下化学反应的模拟实验,为了解多种成矿与成岩元素在自然条件下的活动规律提供了可靠的理论依据。

元素地球化学在研究生态环境与健康方面,也发挥出重要的作用。从1968年开始对我国的克山病、大骨节病和地方性甲状腺肿病进行的环境地球化学调查,发现克山病区的岩

石、土壤、粮食以及人体血液中微量元素钼低于非病区；而大骨节病区则发现水中的硫酸根与硒的比例失调等现象。环境地球化学研究为防治各种地方性疾病提供了环境中元素地球化学特征的数据。此外，还研究了某些工业污染区元素的异常丰度及活动规律，为环境质量评价及有计划控制环境污染和改造环境提供了可靠的科学依据。

第五节 元素地球化学研究展望

如前所述，在元素地球化学发展的早期，人们着重研究地壳中元素的丰度与分布规律，因为只有积累了丰富的元素地球化学资料后，才有可能真正了解元素在自然界中的行为，这在当时是完全必要的。但科学家认为，今后随着研究领域的不断扩大，对元素地球化学研究的兴趣决不会低落，因为研究元素丰度和分布，这在地球化学和宇宙化学中仍将具有十分重要的意义，究其原因主要有两个方面：

1. 由于科学技术的不断改进与发展，人们可以探测到过去不能达到的地区，测定出过去认为不能测定的微量元素，从而，可能发现更多元素丰度与分布的新事实，完全有可能对一些老问题作出新的解释，并有助于解决更多新的问题。

2. 只要发现新的领域，对新领域中元素的丰度与分布的研究，将继续受到人们的关注。为了不同的用途，对主要元素分布的研究将象次要和痕量元素一样仍然受到重视。

因此，今后元素地球化学的研究，由于人类对太空、海洋、地壳和地幔的探测技术不断提高，将向着更深的物质层次、更广阔的宇宙空间以及海洋、地壳和地幔的更深处发展。随着研究领域的不断扩大和大量新资料的发现，将更有力地推动元素地球化学迅速地向前发展。随着研究领域的扩大，元素地球化学与其它学科的联系将愈来愈广泛。

由于研究理论水平的不断提高，元素地球化学已发展到定量评价的新阶段。过去对元素地球化学的研究，多停留在元素丰度数据的大量积累和分布状态的定性描述上，今后将进入对自然地质作用过程进行全面数字模拟的新阶段。

超净化实验室的建立与微量、超微量分析方法技术的发展，将使人类有可能了解到微量元素领域中，至今还为人所不知的元素分布规律。多元素定量分析方法的改进与应用，将会开创用小量样品即能同时取得大量元素准确数据的新局面，可以预示元素地球化学的研究，这时将真正全面地进入定量模拟分析的新阶段。这使人们对元素地球化学活动规律的认识，进入到更高的理性认识时期，这样就能从本质上深刻地理解元素分布与活动的原因，以及在各种地质体中元素的起源、迁移途径、元素的活化与沉积过程。特别是微量元素地球化学和同位素地球化学的发展，今后对解决太阳系的起源与演化，地球的起源与演化，成岩成矿作用机制等重大地质问题上，将发挥愈来愈大的作用。

实验地球化学对研究元素在岩浆及热液作用等高温高压条件下的活动规律，有非常重要的指导意义。随着高温高压技术的不断发展，人们有可能模拟出更接近于自然环境的温压条件，从而在实验室中验证元素及其化合物在各种地质条件下存在的形式、性质及其活动规律。

对元素地球化学循环的研究，今后将更趋完善和全面的建立起每个元素在地质历史中的地球化学循环过程，这不但在元素地球化学上有非常深刻的理论意义，而且对普查找矿、环境保护等应用学科，也有重要的指导意义。

由于元素地球化学研究工作愈来愈深入，对元素在各种矿物和岩石中的存在形式与分布状态将了解得更全面，因此对元素的综合利用会提供出更加广阔的前景。可以预计，随着科学技术的不断发展，许多现在还未能利用的矿产资源，今后在元素地球化学理论的指导下，特别是那些微量的伴生元素，会得到更为合理的综合利用。

第一章 自然界中元素地球化学 活动规律的理论概述

第一节 元素的地球化学行为与元素周期系

元素地球化学是专门研究地球上化学元素分布与活动规律的一门地球化学分支学科。自然界中一切化学元素分布与活动的规律，首先取决于这些元素的化学和物理性质，而这些性质又取决于它们的原子结构，这包括原子内部的原子核和原子外部的电子构型。已知地球上元素丰度及其分布特点与它们的原子核结构及其稳定性有关；而元素的化学活动性则由原子外部的电子构型所决定。著名化学家Д. И. 门捷列夫于1868年确定了把化学元素与原子量联系起来的元素周期律；1914年又证实作为元素周期律的基本常数不是原子量而是元素的核电荷。故元素周期律所显示出的元素化学性质相似性，会随着核电荷（原子序数）的增加而作周期性的循环。所以元素周期系已成为我们研究元素地球化学活动规律的一个重要理论依据。

虽然元素的原子序数各不相同，但其化学性质会按照周期律作周期性的改变。元素的化学性质首先是元素的电价、化学亲和力及其化合物的成分与性质；其次是元素的物理性质，如原子和离子半径、原子体积、原子密度、熔点和沸点、电离势、电负性等，也表现出周期性的变化，这些性质均与其电子构型有关。因此按元素化学性质不同把元素分成不同的族与列的周期系，本身就是一种化学元素的自然分类；而地球化学家曾不断地设想，直接利用元素周期系，作为元素地球化学分类的基础。这样，根据元素在周期表中的位置，就可以预测出它们在自然界中活动的规律及元素的自然共生组合。例如在周期表中的同族或位置相近的元素，由于它们化学性质与物理性质的相似性，就决定着自然界中它们会共同存在；典型的实例如铁族元素多产于基性、超基性岩中，而稀土族元素则多产于花岗伟晶岩及碱性岩中。

所以我们在讨论元素的地球化学活动规律时，经常要了解元素的化学和物理性质，因为这是决定自然界中元素地球化学行为的重要因素。为了明确它们在研究地球化学作用时的重要意义，地球化学家把有关元素的化学性质、物理性质、结晶化学性质、热力学性质和地球化学性质等特征性常数，统称之为元素的地球化学参数。以下我们将结合元素周期系及元素的地球化学参数，分别阐述它们与元素迁移、分散、富集等作用有关的一些元素地球化学活动规律。

第二节 元素的丰度及其地球化学意义

在元素周期表中排列有105种元素，其中有些是属于原子核不稳定的放射性元素，因此自然界中能见到的实际上只有90种元素。研究元素地球化学作用时，常要求我们判别

出这些元素在矿物或岩石中是趋向于富集还是分散，它们的分布是正常值还是异常值。要正确回答这些问题，就得要求先了解在各种地质体中元素的丰度。所谓元素丰度 (Abundance of elements) 即元素的平均含量。所以各种地质体中元素的丰度是元素地球化学研究中一个最基本的问题。人们只有了解到元素在各种地质体中的丰度以后，才能进一步探讨元素在矿物或岩石中的行为，及其在地质作用过程中的演化规律。

在地球中元素的化学成分及元素的分布方式，和宇宙历史有着密切的联系。关于宇宙中元素的合成，以及由元素的宇宙混合物形成恒星及太阳系，这些宇宙化学作用的问题，科学家已进行过长期的研究。根据已有资料可以认为，整个宇宙中物质是分散的，它最基本的组分是氢和氦。在恒星内部高温的条件下，这些氢和氦原子可发生一系列核反应，最后才形成目前地球上所见的各种化学元素。因此决定核反应特点的恒星内部的温度、压力条件，以及在这些条件下合成的原子和同位素核的性质，都可以强烈影响到元素在宇宙及地球中的丰度。已知元素的宇宙丰度是极不均匀的，不同元素之间丰度可以差别很大，元素丰度也表现出与周期律有关的变化，如元素丰度随着原子核电荷增加而下降，原子序数为偶数的元素，比其相邻奇数元素的丰度高得多等。

虽然，要正确地估计出宇宙或太阳系中元素的丰度是困难的，但科学家根据陨石的化学成分和太阳大气圈的光谱资料，可以获得太阳系化学成分比较正确的数据。一般认为由 I 型碳质球粒陨石和太阳大气得出的元素丰度，能代表太阳系的元素丰度。太阳系元素丰度的特点是元素氢非常丰富，氦次之，它们共占太阳原子总数的 99% 以上。而太阳系的化学成分，当太阳星云演化形成地球时，已经产生过一次元素的分异。由于地球距离太阳较近，质量又小，使它易于失去太阳系原始成分中大量的气体和挥发分，所以马逊认为地球的化学成分只与球粒陨石的成分相当，而球粒陨石中的镍铁相和陨硫铁接近于地核成分。地壳成分与地球成分差别比较大，如 Si、Al、K、Rb、U、Th、Zr、Sr、Ba 等，在地壳中比地球相对富集了 1—100 倍，而 Fe、Mg、Ni、Cr 等则减少了 3—99%。

对于地核、地幔和地壳之间元素丰度的差异，人们认为这是元素地球化学性质不同所致。引起地球中元素分异的真正原因，是由于正在冷却中的地球，首先由丰度最大的元素氧和硅发生化合反应，形成大量硅氧四面体，再由硅氧四面体与各种造岩元素聚合形成大量硅酸盐造岩矿物。丰度也较丰富的铁在缺氧和硫的条件下，只能以过剩金属铁的形式，呈液滴状分离出来。金属铁以其较大的密度，能通过熔体或粘性的硅酸盐向地核下沉，形成以铁镍成分为主的铁核。围绕着铁核的地幔，其主要成分是致密的镁铁硅酸盐，因为它们的熔点和密度都很高，首先从熔体中晶出，并集中于硅酸盐熔体的底部形成了地幔。地壳则是最后由相对较轻的残余硅酸盐熔体冷却形成。上述在地球形成时物质所发生的地球化学分异，实质上就是元素的物理和化学性质：元素的亲氧性、金属性、熔点、密度等，促使地球的不同空间位置上元素丰度发生了变化，换句话说地球各地圈之间元素丰度的改变，是地球中发生了元素地球化学演化的结果。

同样在地壳中形成的各种不同成分的地质体，也是元素地球化学演化的结果，而各种不同的地质体往往表现出在元素丰度上有一定的差异，所以元素丰度又是表示地质体成因特征的地球化学标志之一。而对比具有不同地球化学性质的元素丰度的变化，则是探讨元素地球化学行为差别的一个重要手段。

例如，在地球化学研究中常用的一种地球化学标志——元素对比值，实质上就是利用

地球化学性质上比较接近或有明显差异的两个元素，它们的丰度随着地质作用过程所发生的变化，来说明岩浆的分异程度；成岩与成矿作用中元素的富集与分散演化规律等问题。在同位素地球化学研究中利用的同位素比值和 δ 值，实际上也是利用同位素之间丰度变化的规律。所以说在任何地球化学研究中，都必然要遇到元素（包括同位素）丰度的问题，而且要注意选择合适的分析手段与研究方法，才能获得精确的丰度数据和满意的地球化学效果。

由于许多地质作用都发生在地壳中，因此地壳中元素的丰度（又称元素克拉克值）在地球化学研究中有非常重要的地球化学意义。因为地壳中元素的丰度实质上就是元素在地壳中的背景含量，应该说在地壳中发生的任何地球化学作用，都要与这个背景含量相对比后，才能看出它发生的是什么样的地球化学变化。具体地说，通过对比我们不但可以明确元素在地球化学作用中是发生了分散还是富集，而且还可以定量地说明它分散与富集的程度。

当然在研究范围较小的地球化学作用时，我们可以把某地区或某种岩石中元素的丰度，当作它的背景含量。所以研究不同类型岩石中元素的丰度，又是了解元素在各种不同地质环境和物理化学条件下，元素地球化学活动规律的重要方法之一。

关于在地壳及各种类型岩石中元素丰度的可靠性，这要牵涉到采样、分析和计算方法是否正确。近年来随着科学发展水平和测试技术的不断提高，大多数元素都已测得了比较可靠的丰度值。因此我们在进行元素地球化学研究时，一定要注意选择使用比较可靠的元素丰度值和我们的研究成果相对比，才能取得正确的结论。

例如1924年F. W. 克拉克在计算地壳中元素丰度时，就没有考虑采样地区和岩石类型对丰度的影响。他所采的样品以北美和欧洲的样品为主，把稀有类型的岩石和常见类型的岩石同样对待，这就人为地提高了北美、欧洲和稀有类型岩石中所含元素在地壳中的丰度值，因此严格地说它只能代表大陆地壳中部分地区的元素丰度。在克拉克发表的元素丰度表中，不少元素与实际存在的地壳丰度有误差，尤其是稀有元素丰度的误差就更大。到1962年A. П. 维诺格拉多夫计算地壳元素丰度时，就注意到地壳中最主要的两类岩石——花岗岩及玄武岩——分布的比例，他利用两份花岗岩和一份玄武岩，比较准确地计算出能代表地壳的元素丰度值。1964年S. R. 泰勒在前人工作的基础上又进一步修正了钇、放射性元素及稀土元素的地壳丰度。所以，泰勒的地壳中元素丰度表（1964），是目前常用的比较可靠的丰度值。

第三节 结晶化学性质与元素富集、分散的关系

结晶化学是研究晶体构造与化学成分关系的一门科学。由于晶体构造又决定着结晶物质的化学与物理性质，这样元素的结晶化学性质就间接地决定着元素的地球化学行为，即决定着各种地质作用中元素分散与富集的趋势。

从地壳中元素分布的特征看来，只有少数丰度大的造岩元素，如O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg、Ti等，可以直接在岩浆熔体中形成独立的造岩矿物，构成各种类型的岩浆岩。而绝大多数元素都是丰度比较低的微量元素和稀有元素，它们未经富集是不能形成独立矿物的。结晶化学告诉我们，影响元素富集与分散作用的主要因素，是元素类质同像的

能力，所以这些微量元素要富集成矿，就取决于它们与造岩元素之间的类质同像关系。按照结晶化学规律，凡是微量元素的离子半径、电价、电负性、配位数等，与造岩元素相似时，就能以类质同像进入有关造岩矿物的晶格中。如果它们的离子半径等参数相差太大，不利于类质同像替代时，这样的微量元素就只能留在残余岩浆中。许多在地壳丰度上属于微量和稀有的元素，正是由于它们的离子半径等与造岩元素相差太大，不能以类质同像形式进入造岩矿物中，结果被富集到残余岩浆甚至是晚期热水溶液中，这时由于元素的丰度变大了，才促使微量元素和稀有元素得以形成独立矿物和有经济价值的矿床。另外一部分丰度低的元素，因它们的离子半径等参数与造岩元素很相近，能与造岩元素产生广泛的类质同像替代，于是被大量地分散到各种造岩矿物中，反而失去了富集成独立矿物的机会，在地球化学中我们称这种元素为分散元素。

上述元素类质同像替代能力的大小，实质上是元素的原子或离子半径、配位数、电负性、电荷平衡、晶格类型以及温度、压力、浓度等因素的综合反映。所以说自然界中元素的相互关系是复杂的，要说明元素的活动规律，既要考虑元素的结晶化学性质，也要考虑元素所处的地质环境等因素对它的影响。下面分别就元素的结晶化学性质与元素活性关系的具体表现作一简单的叙述。

1. 化学键与元素活动性的关系

在自然界中发生的地球化学反应，主要是金属离子与氧或硫产生的反应。因此，阳离子吸引力的大小就决定着矿物中的化学键性。根据现代的化学理论，不论阳离子还是阴离子，极化和变形的加强都会使化合物中化学键的共价性趋向增加。例如在硅酸盐矿物及氧化物中，由于氧阴离子的变形不大，金属元素与氧主要形成离子键的化合物；而在硫化物中，由于硫阴离子的强烈变形，故金属元素与硫主要形成共价键的化合物。

一个离子的电荷及其半径的大小，也会影响到键性。我们将具有相同电荷和相似离子半径的元素，按电离势大小的顺序排列，可以得到表1—1。

表 1—1 一价元素电离势与化学键的关系

(据L. H. 阿伦斯, 1965)

元 素	Pb ⁺	K ⁺	(Na ⁺)	Tl ⁺	Ag ⁺	(Cu ⁺)	Au ⁺
离子半径(Å)	1.45	1.33	0.97	1.44	1.26	0.97	1.37
电 离 势(eV)	4.2	4.34	5.14	6.1	7.57	7.7	9.72
	(亲石性) 离子键			两 性	(亲铜性) 共价键		

注：括号中的 Cu⁺ 与 Na⁺ 因离子半径较小，不参与严格的对比

表1—1中的关系对比表明，具有18个外电子壳层的铜型离子，由于其屏蔽效应比具有8个外电子壳层的惰性气体型离子小，所以亲铜元素的电离势比亲石元素高得多。由于铜型离子的极化力比惰性气体型离子大，所以上列元素在电荷相同和离子半径相近的情况下，元素极化力的差别，可以用电离势来表示，表左面极化力弱的亲石元素，趋向形成以离子键为主的化合物；表右面的亲硫元素极化力强，趋向于形成以共价键为主的化合物。位于中间的铊，它既表现有亲石性又有明显的亲铜性，由于它具有较高的电离势，趋向与具有高电离势的元素一起参加到硫化物中。