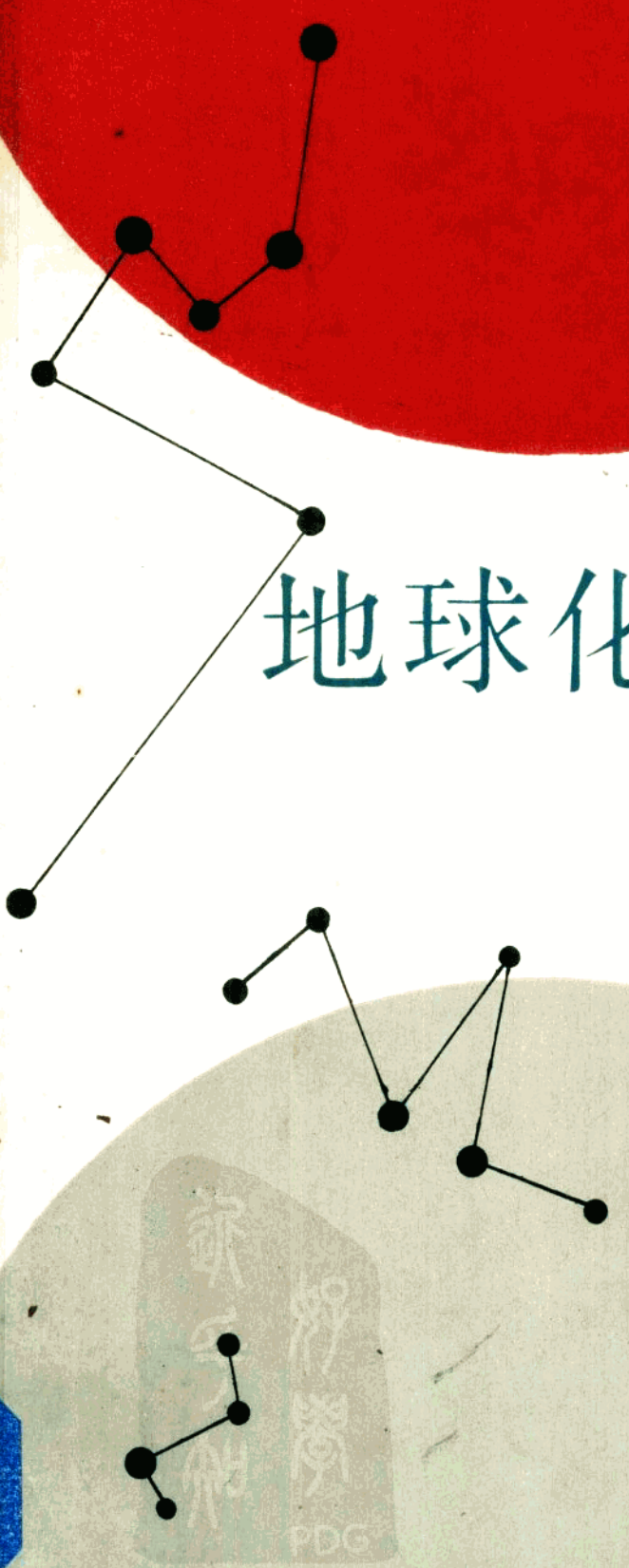


A series of black dots connected by thin black lines, forming a stylized constellation or molecular structure that spans across the cover. The dots are of varying sizes, and the lines are of varying lengths, creating a geometric pattern. The background features a large red circle at the top and a large grey circle at the bottom, both with a textured, slightly mottled appearance. The overall design is minimalist and artistic.

李嘉林 编著

# 地球化学导论

• diqiuhuaxue  
daolundi qiu  
huaxuedaolun

兰州大学出版社

# 目 录

|     |       |
|-----|-------|
| 前 言 | ( 5 ) |
|-----|-------|

## 第一篇 普通地球化学基础

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 第一章 地球化学的一般概念         | ( 6 )  |
| 一、地球化学发展简史            | ( 6 )  |
| 二、地球化学与其他学科的关系及发展趋势   | ( 8 )  |
| 三、地球化学的主要任务           | ( 8 )  |
| 第二章 元素在地球中的丰度、分布与分配   | ( 9 )  |
| 一、丰度、分布与分配的基本概念       | ( 9 )  |
| 二、元素在地壳中的丰度、分布与分配     | ( 9 )  |
| (一) 元素在地壳中的丰度         | ( 9 )  |
| (二) 地壳化学成分的特征及其成因     | ( 12 ) |
| (三) 元素在岩石圈中的分配        | ( 16 ) |
| (四) 元素在水圈、大气圈、生物圈中的分配 | ( 17 ) |
| 三、元素在地球以及太阳系中的丰度      | ( 21 ) |
| (一) 元素在地球中的丰度         | ( 21 ) |
| (二) 太阳大气圈的化学成分        | ( 24 ) |
| (三) 太阳系其他行星的化学成分      | ( 25 ) |
| (四) 元素在太阳系中的丰度        | ( 25 ) |
| 第三章 元素在地球中的结合规律与存在形式  | ( 33 ) |
| 一、原子的电子壳层结构概述         | ( 33 ) |
| (一) 基本粒子的波动性          | ( 33 ) |
| (二) 电子的波函数            | ( 33 ) |
| (三) 电子波动的四个量子数        | ( 33 ) |
| (四) 电子轨道(电子云分布)       | ( 33 ) |
| (五) 电子层与亚层的能级         | ( 33 ) |
| (六) 轨道电子充填规律          | ( 33 ) |
| 二、元素的某些晶体化学与物理化学性质    | ( 34 ) |
| (一) 原子半径与离子半径         | ( 34 ) |
| (二) 电离能               | ( 47 ) |
| (三) 电子亲和能             | ( 50 ) |
| (四) 电负性               | ( 50 ) |
| (五) 离子电位              | ( 52 ) |
| (六) 体积度(比容)           | ( 53 ) |

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| (七) 离子的生成热及比焓                   | ( 56 )  |
| 三、元素结合的空间与能量关系                  | ( 56 )  |
| (一) 化学键                         | ( 56 )  |
| (二) 配位数                         | ( 57 )  |
| (三) 化合物的生成热及比焓                  | ( 58 )  |
| (四) 晶格能                         | ( 59 )  |
| (五) 晶体配位场及其地球化学意义               | ( 65 )  |
| (六) 分子轨道的地球化学意义概述               | ( 77 )  |
| 四、元素的存在形式与共生关系分类 (一般地球化学分类)     | ( 82 )  |
| (一) A. E. Ферсман 的元素地球化学分类     | ( 83 )  |
| (二) A. H. Заварицкий 的元素地球化学分类  | ( 83 )  |
| (三) V. M. Goldschmidt 的元素地球化学分类 | ( 84 )  |
| (四) 北京大学地球化学教研室的元素地球化学分类        | ( 84 )  |
| <b>第四章 地质作用中元素存在形式的演化规律</b>     | ( 88 )  |
| 一、水溶液与电离理论的引用                   | ( 88 )  |
| (一) 天然化学反应的一般特性                 | ( 88 )  |
| (二) 酸碱度的控制作用                    | ( 89 )  |
| (三) 质量作用定律的地质意义                 | ( 91 )  |
| (四) 溶度积的地质意义                    | ( 92 )  |
| (五) 离子强度与盐效应                    | ( 93 )  |
| (六) 氧化还原电位的控制作用                 | ( 93 )  |
| (七) 胶体的作用                       | ( 99 )  |
| 二、平衡态热力学的地质意义                   | ( 102 ) |
| (一) 有关热力学基本概念的地质叙述              | ( 102 ) |
| (二) 热力学的几个基本定律                  | ( 103 ) |
| (三) 平衡态热力学在地质研究中的实际应用           | ( 106 ) |
| 1. 确定反应进行方向与温度压力界限              | ( 106 ) |
| 2. 确定化学反应的活度控制条件                | ( 109 ) |
| 3. 确定元素的亲和性能                    | ( 111 ) |
| 4. 平衡的判定                        | ( 112 ) |
| 5. 根据 Clapeyron 方程求平衡状态的 P、T 关系 | ( 113 ) |
| 6. 判断组分在作用过程中的分配趋势              | ( 115 ) |
| 7. 地质温度计的建立                     | ( 116 ) |
| 8. 求温度、逸度、活度的各种图解               | ( 117 ) |
| 9. 求 PH 与 Eh 的关系                | ( 119 ) |
| 10. 关于相律的应用                     | ( 121 ) |
| <b>第五章 同位素地球化学</b>              | ( 123 ) |
| 一、关于同位素分馏                       | ( 123 ) |
| (一) 平衡分馏作用                      | ( 123 ) |
| (二) 动力分馏作用                      | ( 124 ) |

|                      |       |
|----------------------|-------|
| (三) 物理化学分馏作用         | (124) |
| 二、个别轻元素的同位素地球化学      | (126) |
| (一) 天然同位素丰度          | (126) |
| (二) 硫同位素地球化学         | (126) |
| (三) 氧同位素地球化学         | (132) |
| (四) 碳同位素地球化学         | (134) |
| 三、放射性同位素与放射性成因同位素的分馏 | (134) |
| 四、关于同位素计时            | (135) |
| (一) U、Th—Pb法         | (135) |
| (二) K—Ar法            | (135) |
| (三) Rb—Sr法           | (136) |

## 第二篇 地球综合场概论

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 第六章 非平衡态地质作用过程探讨      | (138) |
| 一、研究非平衡态地质作用过程的重要意义   | (138) |
| (一) 地质作用的特殊性质         | (138) |
| (二) 研究非平衡态作用过程的必要性    | (140) |
| 二、成岩成矿作用统一理论与模式的建立    | (143) |
| (一) 平衡相变与平衡结构述评       | (143) |
| (二) 非平衡相变与突变耗散结构      | (145) |
| 1. 非平衡相变的基本概念         | (145) |
| 2. 关于耗散结构             | (147) |
| 3. 地质作用中的非平衡相变与突变耗散结构 | (147) |
| (三) 扩散型作用与渐变耗散结构      | (150) |
| 1. 扩散型作用的一般概念         | (150) |
| 2. 关于渐变耗散结构           | (150) |
| 3. 扩散型作用的地质意义         | (150) |
| (四) 建立成岩成矿统一理论的基本原则   | (151) |
| 1. 平衡态与非平衡态作用过程的统一    | (152) |
| 2. 化学反应型与扩散型作用的统一     | (152) |
| 3. 突变与渐变的统一           | (152) |
| 4. 宏观与微观的统一           | (152) |
| 第七章 地球综合场基本原理         | (154) |
| 一、场论基础及其地质描述          | (154) |
| (一) 数量场与梯度            | (154) |
| (二) 矢量场的散度与旋度         | (154) |
| (三) 管量场与势量场           | (155) |
| 二、综合场的基本概念与重要意义       | (156) |
| 三、扩散方程的选择与推演          | (157) |

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| (一) 扩散方程的选择·····               | (157) |
| (二) 组分运移特性参量与扩散分离效应的导出·····    | (158) |
| 四、综合场中物质组分运移分异的一般情况·····       | (159) |
| 五、元素的运移组合分类(基本地球化学分类)·····     | (160) |
| <b>第八章 地能场与地球物质的分异运动</b> ····· | (164) |
| 一、对一次岩浆作用过程的概要分析·····          | (164) |
| (一) 原始岩浆的形成·····               | (164) |
| (二) 岩浆的运移分异作用·····             | (164) |
| 二、各级地能场与物质组分的各级分异·····         | (165) |
| (一) 一级场与一级分异·····              | (165) |
| (二) 二级场与二级分异·····              | (170) |
| (三) 三级场与三级分异·····              | (172) |
| (四) 四级场与四级分异·····              | (174) |
| (五) 五级场与五级分异·····              | (174) |
| 三、水圈和大气圈物质组分的运移与分异·····        | (176) |
| <b>第九章 地能场与成矿分离效应</b> ·····    | (179) |
| 一、成矿分离效应的特殊含义与一般原理·····        | (179) |
| (一) 成矿分异的根本机制·····             | (179) |
| (二) 关于“矿液”和“矿浆”·····           | (180) |
| (三) 关于“障”和“过滤效应”·····          | (181) |
| 二、矿床实例·····                    | (181) |
| (一) 河南舞阳铁矿床的古能场分析·····         | (181) |
| (二) 新疆雅满苏铁矿床的古能场分析·····        | (184) |
| (三) 甘肃金昌(河西堡)铜镍矿床的古能场分析·····   | (184) |
| (四) 白银铜矿床的古能场分析·····           | (184) |
| <b>第十章 综合场成矿预测与找矿</b> ·····    | (193) |
| 一、综合场成矿预测与找矿的一般原理与方法·····      | (193) |
| 二、古能场测定·····                   | (194) |
| (一) 古压力测定·····                 | (194) |
| (二) 古温度测定·····                 | (195) |
| (三) 古电位测定·····                 | (196) |
| 三、成矿预测与找矿实例·····               | (197) |
| (一) 甘肃地区古综合场分布与成矿预测·····       | (197) |
| (二) 白银黑石山一带古综合场分布与成矿预测·····    | (211) |
| <b>主要参考文献</b> ·····            | (224) |

## 前 言

自地球化学发展成为一支独立的专门学科以来,有关教材与专著在国内外已出版了不少,内容日益丰富,探讨的问题日益广泛与深入。到目前为止,一个显著的特点是对于非平衡态地质作用过程的研究已逐渐受到人们的重视,有的作者已将有关内容专设章节进行讨论,看来这将是地球化学(甚至整个地学)发展的必然趋势。但是总体说来,我们在这方面的努力还是很不够的,对于整个科学技术的发展还很不相适应。针对这样的现状,本书作为入门教材,除编入有关经典内容外,并将以较大的篇幅论述非平衡态地质作用过程与各种耗散结构,及地球综合场的基本原理与发展演化规律。

对于地质作用的不可逆过程,目前一般常侧重于化学动力学与经典动力学的讨论,从而对原有的某些现象规律引入了时空变量分析。除此之外,为了作到宏观与微观的统一,看来着重进行非平衡态统计力学和热力学的探讨将是十分必要的。

应当反复强调的是,提倡讨论非平衡态地质作用过程,决非否定研究平衡态地质作用的重要意义。根本的出发点仅仅在于从发展的观点,弥补以往工作之不足,使我们讨论的内容更加全面,更合乎客观实际。众所周知,平衡态与非平衡态地质作用过程,是相辅相成与不可分割的两个方面,否定哪方面的重要性都是错误的。与此同时,大家也都知道,只有打破平衡,事物才能向前发展,对于地球物质的运动演化历史来说自然也不例外。由此亦可见到非平衡态地质过程的主导作用。例如一次岩浆活动,不同组分熔融与结晶的种种平衡相变规律必然存在。并且随着条件的改变,主要表现为时间的先后差异。至于真正的空间分离,则主要受控于非平衡的扩散作用过程,这应该是很自然的道理。

基于上述认识,拟将本书编为两个部分。第一篇为普通地球化学基础。在讨论传统的平衡态地质作用的同时,针对存在的实际问题,引入非平衡态作用过程的基本概念。第二篇为地球综合场概论。着重讨论平衡态与非平衡态地质作用过程的相互关系;对于非平衡态地质作用过程,则着重讨论化学反应型与扩散型作用的相互关系,并从中引出地球综合场的基本原理与实际意义。有关内容,亦可视为物理地球化学的入门引论。由此看来,本书可兼作本科生与研究生的有关教材与教学参考书,当然根据实际情况,应各有所侧重。除此之外,亦可供矿物、岩石、矿床、地球化学,以及大地构造、地球物理等科研与生产工作人员参阅。由于有关体系的建立还是一种尝试,加之作者水平有限,难免存在谬误之处,敬请读者批评指正,愿与广大读者为祖国地质科学事业的繁荣与不断发展而共同努力,此亦作者毕生之愿望!

在长期的科学研究与资料集累过程中,从野外工作到室内测试分析,曾经得到不少老师和同学们的积极协助。并在校系及兰州地质研究所有关领导的大力支持下,本书才得以出版。书稿完成后,于1987年曾在全国地球化学课程指导委员会上作口头介绍,得到各院校老师们热情鼓励与支持,并提出宝贵意见。在此一并致谢!

李嘉林

1987年9月于兰州大学

# 第一篇 普通地球化学基础

## 第一章 地球化学的一般概念

### 一、地球化学发展简史

严格说来,地球化学的萌芽,在人们开始考察人类赖以生存的自然环境的基本组成物质时就已经破土而出。我国早在两千多年前,便有驺衍创五行学说,认为金、木、水、火、土是万物之本。在《山海经》中,更提到了矿物共生与成矿的初步概念。管仲在《地数篇》中也曾提到矿物和元素的共生关系,他写道:“上有丹沙者,下有黄金;上有慈石者,下有铜金;……上有赭石,下有铁;……上有铅者,其下有银。”显然,当时的这些记载,只能是生产实践经验的粗略总结,并不完全合乎客观实际,更非地球物质运动的根本规律。但是对这种现象规律的总结,在现今的地质科学研究中,很多方面仍常有应用,当然其内容已大为丰富。如何透过现象,探寻地球物质运动发展的根本内在规律,是促使地质科学向前发展的关键所在。

应该强调的是,有关事物发展的自组织过程与规律的探讨,在我国古代已有十分深刻的见解与发现。如韩非在《解老》中写道:‘凡物不并盛,阴阳是也’。就已经指出了非平衡态作用过程的普遍存在。再如王安石在《洪范传》中阐述了自然界运动变化的原因在于事物本身‘皆各有耦(矛盾)’,同时‘耦中又有耦焉,而万物之变遂至于无穷’。他在这里已经提出了矛盾中又有矛盾,结构中又有结构的观点。有关精辟论述,从理论上讲,似乎可以认为较之四大发明具有更重要的意义。我国古代学者的光辉成就,在西方科学界也很受重视,我们决不可妄自菲薄,而应该联系现今的实际,使之发扬光大,并进一步将自组织研究与数量分析紧密结合起来。若仅仅跟在别人后面,片面追求量的分析,即使置身于数字的汪洋大海之中,恐亦难求得事物发展的真谛。

在国外,也是当化学家们在考察元素的自然行为时,就已产生了地球化学的启蒙思想。如波义尔(Robert Boyle, 1627—1691)最早提出自然水与大气的历史,以及地壳中化学元素的精确区分。拉瓦锡(L. Lavoisier, 1734—1794)也曾专门论述了地壳中主要气体的历史和水的历史。英国的物理学家和化学家哈姆夫利·戴维(Humphrey Davy, 1778—1829)曾多次论述了地壳元素史,并以此探讨化学元素的特性。19世纪初,瑞典化学家别尔采利乌斯(Berzelius)曾提出‘矿物学就是地壳的化学’的概念,直到现在还为某些学者所赞同。与此同时,生物地球化学与天体化学的思想也已开始萌芽。如德国矿物学家兼地质学家洪堡特(A. V. Humboldt, 1769—1859)曾探寻了生物与化学环境的关系。又如霍华德(E. Howard)首次发现陨石的化学成分与地球上物体的化学成分的相似性(1802),如此等等。到19世纪中期,瑞典化学家申拜因(C. Schönbein, 1799—1868)于1842年曾经写道:“我们应当首先有地球化学,然后才能谈到真正的地质科学。显然,真正的地质科学最低限度应当象注意我们地球的各种形成物和埋藏在这些形成物中的古代植物和动物化石

的相对年龄那样，把注意力转移到组成我们地球的物质的化学性质和它们的起源上。当然，可以断言，有些地质学家虽然现在是某一学派的继承人，但是他们是不会永远跟着某一个学派走的。为了要扩大自己的科学，一旦当化石不足以适应他们的需要时，他们就应该寻找新的辅助方法，毫无疑问，这个时候矿物学和化学上的元素就会引用到地质学中。发生这种情况的时候在我看来并不是很远了。”这一预见不断得到证实。与此同时，地质学界在水成论与火成论的长期争辩中，也不可避免地分别涉及元素的某些自然性质与行径的探讨，亦将不断丰富地球化学的内容。他们的代表作如水成论者德国的比绍夫（C. Bischof）的‘化学地质学和物理地质学教科书’（1847），以及火成论者法国的鲍蒙（J. Elie de Beaumont）的‘论火山挥发物’（1846）等。

到了19世纪下半叶，随着化学元素周期律的建立以及光谱分析法的发明，本来对于地球化学的发展应该产生较大的促进作用，如德·伊·门捷列夫（Д. И. Менделеев）本人就曾探讨过元素在自然界的分布量与原子量之间的关系。但是，在以后几十年的时间内，一方面由于化学家们的研究逐渐脱离自然界，转向实验室；而更为直接的原因，则是由于对矿物晶体内部结构以及原子本身的结构认识不清，因而影响到地球化学的进一步发展，使其处于积累资料的阶段。到20世纪初，虽然地球化学作为一门独立学科已经基本上建立起来，但一般仅限于分布量的研究。这一时期克拉克（F. W. Clarke, 1847—1931）等人的卓越贡献已为人们所熟知。除此之外，个别学者也开始将物理化学引入地质学研究中。如戈尔德施密特（V. M. Goldschmidt）应用相律理论对奥斯陆地区接触变质作用的分析研究就是一典型范例。

到1912年，劳埃（M. V. Laue）发明x射线衍射分析法，使人们有可能探寻晶体内部结构的秘密。接着1913年波尔（N. Bohr）建立新的原子结构模型，使对元素地球化学性质与行为的讨论具备了较可靠的理论基础，这些都促使地球化学在其后的一段时间内取得飞跃的发展。从20年代到40年代，地球化学发展的重要特征是：以晶体化学为主要理论支柱，并辅以热力学个别原理。所探讨的内容除元素的分布量外，更着重于元素的存在形式与结合规律，并在这方面积累了大量资料，取得了较大的突破，形成了一套较为完整的地球化学理论。至于对地质作用的条件与机制，以及元素的空间运移规律等，则还只有定性的、零星的讨论。这一时期的重要成就，如戈尔德施密特的晶体化学论著及其在地球化学方面的应用，以及费尔斯曼（А. Е. Ферсман, 1883—1945）的地能学说的建立。有关原理与参数，至今仍常为人们所引用。

到50年代以后，量子理论开始引入地质研究，晶体配位场原理逐渐渗入矿物学与地球化学，特别使对过渡族元素的地球化学行为的探讨，提到了一个新的高度。另一方面，随着地质作用机制与条件的深入讨论，热力学已被更广泛地引用于地质科学，并从定性分析进入定量计算。在此阶段，地球化学得到了更为全面的发展。特别值得注意的是，除了经典热力学（平衡态热力学或热静力学）外，非平衡态热力学（不可逆过程热力学）日益成熟与完善，它对于地质作用过程的讨论，以及元素空间运移规律的研究，都将起到十分深刻的影响。首当其冲的是，用‘结晶分异’解释一切的局面将被打破，人们已经明显地感到，这种传统观点已经不可挽回地开始动摇了。紧接着，‘分离熔融’的理论亦逐渐显示其局限性。在此阶段，实验地球化学也得到迅猛发展，技术设施日趋完善。同时，随着航天技术的突飞猛进，使人们不仅仅用光谱分析天体物质成分，而且可以从个别天体中取回实物标本，进行直接的、更为全面细致的分析研究。相应地，也正是由于多方面科学技术与生产的快速发展，促成了地球化学各个分支学科的建立。到目前为止，比较成熟的有如元素地球化学、同位素地球化学、

区域地球化学、矿床地球化学、找矿地球化学、实验地球化学、环境地球化学、有机地球化学、海洋地球化学、以及构造地球化学、物理地球化学等等。

## 二、地球化学与其他学科的关系及发展趋势

顾名思义，所谓地球化学，必然是地质学与化学相互渗透的产物，特别是矿物学、岩石学、矿床学与晶体化学，以及普通化学中的水溶液与电离理论，是建立地球化学的主要基础。

从上述地球化学发生与发展的概况中，我们可以明显地看到，一门学科的形成与发展，必然与社会生产及科学技术的发展紧密相关。当某一先进理论与技术被正确引用于某一学科时，必将使其获得新的生命力，实现进一步的飞跃与突破。同时这一飞跃的结果，亦将反过来验证与丰富有关理论的内容，学科与学科之间就是这样相互渗透与相互推进的。特别是地球化学之类的新兴边缘学科，对其今后的发展更应加强这方面的努力。由于地质科学研究对象的特殊性与复杂性，我们必须同时抓住宏观与微观两方面的探讨，并将它们紧密地联系起来。因比，在学科上，至少对于量子化学，化学热力学、统计力学、流体力学、不可逆过程热力学等应予以充分注意。当然，对于地学领域本身的其他学科更不容忽视；相反地，除了一般有关矿物、岩石、矿床等学科之外，它所涉及的范围将更为广泛，其中特别与地球物理学、大地构造学、地质力学，地球动力学等的关系日趋密切，看来它们之间的进一步渗透，亦将是不可避免的必然趋势。

## 三、地球化学的主要任务

从地球化学发展简史中我们还可以看到，它的研究内容和任务也是不断丰富与发展的，不同学者有自己不同的见解与提法。到目前为止，我们似乎可作如下概括：“地球化学是研究元素在地壳以及整个地球中的丰度、分布与分配、结合规律、存在形式及其演化规律，空间运移规律，以及有关各个方面随着时间的发展历史的科学。”从这样的定义中可以看出，研究元素在自然界（整个地球空间）的漫长历史是它的中心任务。因此，从一开始就有别于一般的化学概念，它不只是研究元素的静止含量与个别化学反应，而更着重于探讨元素在不同时空范围的含量演化史与化学运动史，这也就必然紧密联系到元素的空间运移史。简言之，即研究从微观到宏观的整个地质作用过程。因比，必须密切结合地球物质场与能量场的作用与演化历史的研究，就是显而易见的了。

## 第二章 元素在地球中的丰度、分布与分配

### 一、丰度、分布与分配的基本概念

在有关地质科学的含量研究与表述中,常用丰度、分布与分配三个术语(在国外文献中则有Abundance, Partition, Distribution等),其含义在国内外都常有混乱,特别是分布与分配的概念更是混淆不清,如有人认为分布即是分配(因Distribution即有分布与分配两重含义),也有人认为分配是较小范围的分布等等。为了辞义表达的准确性,在此将丰度、分布与分配分别定义如下。

**丰度:**泛指一切相对平均含量(百分含量)。如元素在太阳系的丰度,在地球与地壳中的丰度,以及元素的同位素丰度等等。显然它只有总体平均的含义,没有部分对比的含义。

**分布:**系指元素在不同空间位置的含量对比。如元素在大洋与大陆的分布、在大气圈中的分布,在某岩体与某矿物中的分布,在某构造单元中的分布,以及在某一指定地区的分布等等。

**分配:**系指元素在不同相之间的含量对比。如元素在地球各圈的分配,在各类岩石中的分配,在不同矿物中的分配等等。

显然,若表述的系某一总体空间或某单一相的元素含量,则亦可用丰度一词,若系不同空间部位或多相体系,则用分布或分配为宜。顺便提到,在岩石学中常用的所谓‘边缘相’、‘过渡相’、‘中间相’等,只是有关学科的习惯用语,这里的‘相’,并非物化中相的概念,相应地,在表示岩体各部位的元素含量时最好用‘分布’,而不宜用‘分配’。

### 二、元素在地壳中的丰度、分布与分配

#### (一)元素在地壳中的丰度

元素含量的研究是地球化学的首要任务,它是其它各项研究的基础。因为不但元素的客观存在本身必定有量的显示,而且元素的若干地球化学性质和行为,如存在形式,结合与运移规律等,都必然联系到量的变化。因此,在地球化学的创建初期就首先注意到元素含量的分析并不是偶然的。在这一研究中,人们首先获得的是元素在个别地球物体内的相对含量,如各种矿物、岩石、水、气、生物以及外来物质陨石等。经过这些数据的大量积累,然后求得不同范围内的平均含量。

现代地壳中各种元素的相对平均含量的完整统计资料首创于克拉克(F.W. Clarke),他的第一批资料在1889年发表,后来经过不断修正与补充,于1908年出版了“地球化学资料”(Data of Geochemistry),其后曾五次重版。到1924年他与华盛顿(H. Washington)共同发表了“地壳的成分”(The Composition of The Earth's Crust),有关数据资料后来被命名为克拉克值,至今仍常为人们所引用。由于克拉克认为沉积岩来源于火成岩,因而只要应用大量火成岩的化学成分进行统计,并加入大气圈和水圈的成分,就可求得元素在地壳中的平均含量。因此,他以5159—5508个火成岩分析数据为基础,以不同岩石的自然分析次数代表它们相对分布范围的大小,并按16公里的厚度进行计算,便求得地壳的平均成分。到1924年发表的数据资料中,元素的数目已增加到50个。克拉克的主要缺点在于,对地壳中各类岩石的比例估计不够准确,特别是没有考虑到海洋地壳结构的特殊性;同时他

表 2-1

元 素 克 拉 克 值 表 (%)

| 原子序数 | 元素符号 | 克拉克和<br>华盛顿<br>(1924) | 费尔斯曼<br>(1933—1939)  | 戈尔德施密特<br>(1937)     | 维 诺 格 拉 多 夫          |                      | 泰 勒<br>(1964)        |
|------|------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|      |      |                       |                      |                      | (1949)               | (1962)               |                      |
| 1    | H    | 0.88                  | 1.00                 | —                    | 0.15                 | —                    | —                    |
| 2    | He   | —                     | $1 \times 10^{-6}$   | —                    | —                    | —                    | —                    |
| 3    | Li   | 0.004                 | 0.005                | 0.0065               | 0.0065               | 0.0032               | 0.0020               |
| 4    | Be   | 0.001                 | $4 \times 10^{-4}$   | $6 \times 10^{-4}$   | $6 \times 10^{-4}$   | $3.8 \times 10^{-4}$ | $2.8 \times 10^{-4}$ |
| 5    | B    | 0.001                 | 0.005                | 0.001                | $3 \times 10^{-4}$   | $1.2 \times 10^{-3}$ | 0.001                |
| 6    | C    | 0.087                 | 0.35                 | 0.032                | 0.1                  | 0.023                | 0.02                 |
| 7    | N    | 0.03                  | 0.04                 | —                    | 0.01                 | $1.9 \times 10^{-3}$ | 0.002                |
| 8    | O    | 49.52                 | 49.13                | 46.60                | 47.20                | 47.0                 | 46.40                |
| 9    | F    | 0.027                 | 0.08                 | 0.08                 | 0.027                | 0.066                | 0.0625               |
| 10   | Ne   | —                     | $5 \times 10^{-7}$   | —                    | —                    | —                    | —                    |
| 11   | Na   | 2.64                  | 2.40                 | 2.83                 | 2.64                 | 2.50                 | 2.36                 |
| 12   | Mg   | 1.94                  | 2.35                 | 2.09                 | 2.10                 | 1.87                 | 2.33                 |
| 13   | Al   | 7.51                  | 7.45                 | 8.13                 | 8.80                 | 8.05                 | 8.23                 |
| 14   | Si   | 25.75                 | 26.00                | 27.72                | 27.60                | 29.50                | 28.15                |
| 15   | P    | 0.12                  | 0.12                 | 0.12                 | 0.08                 | 0.093                | 0.105                |
| 16   | S    | 0.048                 | 0.10                 | 0.052                | 0.05                 | 0.047                | 0.026                |
| 17   | Cl   | 0.19                  | 0.20                 | 0.048                | 0.045                | 0.017                | 0.013                |
| 18   | Ar   | —                     | $4 \times 10^{-4}$   | —                    | —                    | —                    | —                    |
| 19   | K    | 2.40                  | 2.35                 | 2.59                 | 2.60                 | 2.50                 | 2.09                 |
| 20   | Ca   | 3.39                  | 3.25                 | 3.63                 | 3.60                 | 2.96                 | 4.15                 |
| 21   | Sc   | $n \times 10^{-5}$    | $6 \times 10^{-4}$   | $5 \times 10^{-4}$   | $6 \times 10^{-4}$   | $1 \times 10^{-3}$   | 0.0022               |
| 22   | Ti   | 0.58                  | 0.61                 | 0.44                 | 0.6                  | 0.45                 | 0.57                 |
| 23   | V    | 0.016                 | 0.02                 | 0.015                | 0.015                | 0.009                | 0.0135               |
| 24   | Cr   | 0.033                 | 0.03                 | 0.02                 | 0.02                 | 0.0083               | 0.010                |
| 25   | Mn   | 0.08                  | 0.10                 | 0.10                 | 0.09                 | 0.1                  | 0.095                |
| 26   | Fe   | 4.70                  | 4.20                 | 5.00                 | 5.10                 | 4.65                 | 4.63                 |
| 27   | Co   | 0.01                  | 0.002                | 0.004                | 0.003                | 0.0018               | 0.0025               |
| 28   | Ni   | 0.018                 | 0.02                 | 0.01                 | 0.008                | 0.0058               | 0.0075               |
| 29   | Cu   | 0.01                  | 0.01                 | 0.007                | 0.01                 | 0.0047               | 0.0055               |
| 30   | Zn   | 0.004                 | 0.02                 | 0.008                | 0.005                | 0.0083               | 0.007                |
| 31   | Ga   | $n \times 10^{-9}$    | $1 \times 10^{-4}$   | 0.0015               | 0.0015               | 0.0019               | 0.0015               |
| 32   | Ge   | $n \times 10^{-9}$    | $4 \times 10^{-4}$   | $7 \times 10^{-4}$   | $7 \times 10^{-4}$   | $1.4 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-4}$ |
| 33   | As   | $n \times 10^{-4}$    | $5 \times 10^{-4}$   | $5 \times 10^{-4}$   | $5 \times 10^{-4}$   | $1.7 \times 10^{-4}$ | $1.8 \times 10^{-4}$ |
| 34   | Se   | $n \times 10^{-8}$    | $8 \times 10^{-5}$   | $9 \times 10^{-6}$   | $6 \times 10^{-5}$   | $5 \times 10^{-6}$   | $5 \times 10^{-6}$   |
| 35   | Br   | $n \times 10^{-4}$    | 0.001                | $2.5 \times 10^{-4}$ | $1.6 \times 10^{-4}$ | $2.1 \times 10^{-4}$ | $2.5 \times 10^{-4}$ |
| 36   | Kr   | —                     | $2 \times 10^{-8}$   | —                    | —                    | —                    | —                    |
| 37   | Rb   | $n \times 10^{-3}$    | 0.008                | 0.028                | 0.03                 | 0.015                | 0.009                |
| 38   | Sr   | 0.017                 | 0.035                | 0.015                | 0.04                 | 0.034                | 0.0375               |
| 39   | Y    | —                     | 0.005                | $2.8 \times 10^{-4}$ | 0.0028               | 0.0029               | 0.0033               |
| 40   | Zr   | 0.023                 | 0.025                | 0.022                | 0.02                 | 0.017                | 0.0165               |
| 41   | Nb   | —                     | $3.2 \times 10^{-5}$ | 0.022                | 0.001                | 0.002                | 0.002                |
| 42   | Mo   | $n \times 10^{-4}$    | 0.001                | $2.3 \times 10^{-4}$ | $3 \times 10^{-4}$   | $1.1 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-4}$ |

续表 2-1

| 原子序数 | 元素符号 | 克拉克和<br>华盛顿<br>(1924) | 费尔斯曼<br>(1933—1939)  | 戈尔德施密特<br>(1937)      | 维诺格拉多夫               |                      | 泰勒<br>(1964)         |
|------|------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|      |      |                       |                      |                       | (1949)               | (1962)               |                      |
| 43   | Tc   | —                     | $1 \times 10^{-7}$   | —                     | —                    | —                    | —                    |
| 44   | Ru   | $n \times 10^{-9}$    | $5 \times 10^{-8}$   | —                     | $5 \times 10^{-7}$   | —                    | —                    |
| 45   | Rh   | $n \times 10^{-9}$    | $1 \times 10^{-8}$   | $1 \times 10^{-7}$    | $1 \times 10^{-7}$   | —                    | —                    |
| 46   | Pd   | $n \times 10^{-9}$    | $5 \times 10^{-8}$   | $1 \times 10^{-6}$    | $1 \times 10^{-6}$   | $1.3 \times 10^{-6}$ | —                    |
| 47   | Ag   | $n \times 10^{-8}$    | $1 \times 10^{-5}$   | $2 \times 10^{-6}$    | $1 \times 10^{-5}$   | $7 \times 10^{-6}$   | $7 \times 10^{-6}$   |
| 48   | Cd   | $n \times 10^{-5}$    | $5 \times 10^{-4}$   | $1.8 \times 10^{-5}$  | $5 \times 10^{-5}$   | $1.3 \times 10^{-5}$ | $2 \times 10^{-5}$   |
| 49   | In   | $n \times 10^{-9}$    | $1 \times 10^{-5}$   | $1 \times 10^{-5}$    | $1 \times 10^{-5}$   | $2.5 \times 10^{-5}$ | $1 \times 10^{-5}$   |
| 50   | Sn   | $n \times 10^{-4}$    | 0.008                | 0.004                 | 0.004                | $2.5 \times 10^{-4}$ | $2 \times 10^{-4}$   |
| 51   | Sb   | $n \times 10^{-5}$    | $5 \times 10^{-5}$   | $1 \times 10^{-4}$    | $4 \times 10^{-5}$   | $5 \times 10^{-5}$   | $2 \times 10^{-5}$   |
| 52   | Te   | $n \times 10^{-7}$    | $1 \times 10^{-6}$   | $1.8 \times 10^{-7}$  | $1 \times 10^{-6}$   | $1 \times 10^{-7}$   | —                    |
| 53   | I    | $n \times 10^{-5}$    | $1 \times 10^{-4}$   | —                     | $3 \times 10^{-5}$   | $4 \times 10^{-5}$   | $5 \times 10^{-5}$   |
| 54   | Xe   | —                     | $3 \times 10^{-9}$   | —                     | —                    | —                    | —                    |
| 55   | Cs   | $n \times 10^{-7}$    | 0.001                | $3.2 \times 10^{-4}$  | $7 \times 10^{-4}$   | $3.7 \times 10^{-4}$ | $3 \times 10^{-4}$   |
| 56   | Ba   | 0.047                 | 0.05                 | 0.043                 | 0.05                 | 0.065                | 0.0425               |
| 57   | La   | —                     | $6.5 \times 10^{-4}$ | —                     | 0.0018               | 0.0029               | $3 \times 10^{-3}$   |
| 58   | Ce   | —                     | 0.0029               | 0.0041                | 0.0045               | 0.007                | $6 \times 10^{-3}$   |
| 59   | Pr   | —                     | $4.5 \times 10^{-4}$ | $5.5 \times 10^{-4}$  | $7 \times 10^{-4}$   | $9 \times 10^{-4}$   | $8.2 \times 10^{-4}$ |
| 60   | Nd   | —                     | 0.0017               | 0.0024                | 0.0025               | 0.0037               | $2.8 \times 10^{-3}$ |
| 61   | Pm   | —                     | ?                    | —                     | —                    | —                    | —                    |
| 62   | Sm   | —                     | $7 \times 10^{-4}$   | $6.5 \times 10^{-4}$  | $7 \times 10^{-4}$   | $8 \times 10^{-4}$   | $6 \times 10^{-4}$   |
| 63   | Eu   | —                     | $2 \times 10^{-5}$   | $1 \times 10^{-4}$    | $1.2 \times 10^{-4}$ | $1.3 \times 10^{-4}$ | $1.2 \times 10^{-4}$ |
| 64   | Gd   | —                     | $7.5 \times 10^{-4}$ | $6.36 \times 10^{-4}$ | 0.001                | $8 \times 10^{-4}$   | $5.4 \times 10^{-4}$ |
| 65   | Tb   | —                     | $1 \times 10^{-4}$   | $0.9 \times 10^{-4}$  | $1.5 \times 10^{-4}$ | $4.3 \times 10^{-4}$ | $9 \times 10^{-5}$   |
| 66   | Dy   | —                     | $7.5 \times 10^{-4}$ | $4.5 \times 10^{-4}$  | $4.5 \times 10^{-4}$ | $5 \times 10^{-4}$   | $3 \times 10^{-4}$   |
| 67   | Ho   | —                     | $1 \times 10^{-4}$   | $1.15 \times 10^{-4}$ | $1.3 \times 10^{-4}$ | $1.7 \times 10^{-4}$ | $1.2 \times 10^{-4}$ |
| 68   | Er   | —                     | $6.5 \times 10^{-4}$ | $2.5 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$   | $3.3 \times 10^{-4}$ | $2.8 \times 10^{-4}$ |
| 69   | Tm   | —                     | $1 \times 10^{-4}$   | $2 \times 10^{-5}$    | $8 \times 10^{-5}$   | $2.7 \times 10^{-5}$ | $4.8 \times 10^{-5}$ |
| 70   | Yb   | —                     | $8 \times 10^{-4}$   | $2.7 \times 10^{-4}$  | $3 \times 10^{-4}$   | $3.3 \times 10^{-5}$ | $3 \times 10^{-5}$   |
| 71   | Lu   | —                     | $1.7 \times 10^{-4}$ | $7.5 \times 10^{-5}$  | $1 \times 10^{-4}$   | $8 \times 10^{-5}$   | $5 \times 10^{-5}$   |
| 72   | Hf   | 0.003                 | $4 \times 10^{-4}$   | $4.5 \times 10^{-4}$  | $3.2 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-4}$   | $3 \times 10^{-4}$   |
| 73   | Ta   | —                     | $2.4 \times 10^{-5}$ | $2.1 \times 10^{-4}$  | $2 \times 10^{-4}$   | $2.5 \times 10^{-4}$ | $2 \times 10^{-4}$   |
| 74   | W    | 0.005                 | 0.007                | $1 \times 10^{-4}$    | $1 \times 10^{-4}$   | $1.3 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-4}$ |
| 75   | Re   | —                     | $1 \times 10^{-7}$   | $1 \times 10^{-7}$    | $1 \times 10^{-7}$   | $7 \times 10^{-8}$   | —                    |
| 76   | Os   | $n \times 10^{-8}$    | $5 \times 10^{-8}$   | —                     | $5 \times 10^{-8}$   | —                    | —                    |
| 77   | Ir   | $n \times 10^{-8}$    | $1 \times 10^{-6}$   | $1 \times 10^{-7}$    | $1 \times 10^{-7}$   | —                    | —                    |
| 78   | Pt   | $n \times 10^{-7}$    | $2 \times 10^{-5}$   | $5 \times 10^{-7}$    | $5 \times 10^{-7}$   | —                    | —                    |
| 79   | Au   | $n \times 10^{-7}$    | $5 \times 10^{-7}$   | $1 \times 10^{-7}$    | $5 \times 10^{-7}$   | $4.3 \times 10^{-7}$ | $4 \times 10^{-7}$   |
| 80   | Hg   | $n \times 10^{-5}$    | $5 \times 10^{-6}$   | $5 \times 10^{-5}$    | $7 \times 10^{-6}$   | $8.3 \times 10^{-6}$ | $8 \times 10^{-6}$   |
| 81   | Tl   | $n \times 10^{-8}$    | $1 \times 10^{-5}$   | $3 \times 10^{-5}$    | $3 \times 10^{-4}$   | $1 \times 10^{-4}$   | $4.3 \times 10^{-5}$ |
| 82   | Pb   | 0.002                 | 0.0016               | 0.0016                | 0.0016               | 0.0016               | 0.00125              |
| 83   | Bi   | $n \times 10^{-6}$    | $1 \times 10^{-5}$   | $2 \times 10^{-5}$    | $2 \times 10^{-5}$   | $9 \times 10^{-7}$   | $1.7 \times 10^{-5}$ |
| 84   | Po   | —                     | $5 \times 10^{-8}$   | —                     | $2 \times 10^{-14}$  | —                    | —                    |

续表 2—1

| 原子序数 | 元素符号 | 克拉克和<br>华盛顿<br>(1924) | 费尔斯曼<br>(1933—1939) | 戈尔德施密特<br>(1937)   | 维诺格拉多夫              |                      | 泰 勒                  |
|------|------|-----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
|      |      |                       |                     |                    | (1949)              | (1962)               | (1964)               |
| 85   | At   | —                     | ?                   | —                  | —                   | —                    | —                    |
| 86   | Rn   | —                     | ?                   | —                  | $7 \times 10^{-16}$ | —                    | —                    |
| 87   | Fr   | —                     | ?                   | —                  | —                   | —                    | —                    |
| 88   | Ra   | $n \times 10^{-10}$   | $2 \times 10^{-10}$ | —                  | $1 \times 10^{-10}$ | —                    | —                    |
| 89   | Ac   | —                     | —                   | —                  | $n \times 10^{-10}$ | —                    | —                    |
| 90   | Th   | 0.002                 | 0.001               | 0.0011             | $8 \times 10^{-4}$  | 0.0013               | $9.6 \times 10^{-4}$ |
| 91   | Pa   | —                     | $7 \times 10^{-11}$ | —                  | $1 \times 10^{-10}$ | —                    | —                    |
| 92   | U    | 0.008                 | $4 \times 10^{-4}$  | $4 \times 10^{-4}$ | $3 \times 10^{-4}$  | $2.5 \times 10^{-4}$ | $2.7 \times 10^{-4}$ |

还没有考虑土壤和生物的成分。针对这些缺点，后来的学者们不断进行补充修正，并将分析研究的范围逐渐扩大，特别对一些微量的稀有分散元素和贵金属元素的克拉克值不断给予补充，使地壳成分的数据资料日益精确与完善。如V.M.Goldschmidt对贵金属元素进行了大量的工作；B.И.Вирнадский特别注意到元素在生物圈、水圈和大气圈中的克拉克含量(即分配)的研究，及地区性岩石中元素的克拉克含量(即分布)。并提出“浓度克拉克值”的概念，以元素在局部范围的平均含量与克拉克值之比反映其集散程度。A.Е.Ферсман首先引用‘克拉克值’(即元素在地壳中的丰度)的术语，并进一步阐述了‘原子克拉克值’的含义，同时他还注意到陨石和宇宙天体的化学成分，并讨论了元素丰度与原子结构的关系。A.П.Виноградов引用了现代大陆结构的概念，他还特别注意到土壤的化学成分，以及元素在不同岩石中的分配。同时对于宇宙天体的化学成分资料也进行了不少搜集与统计工作。学者们的有关论述与数据都曾专文发表，亦常为人们广泛引用(见表2—1)。对比这些资料可见，对于含量较高的元素，各人所得的克拉克值较为近似，至于A.П.Виноградов的C.H.O数据偏低，则是因为他只考虑岩石圈的原故。但对于微量元素，由于分析研究方法上的差异，使所得数据出入较大。同时由于‘海洋地质学’与‘海洋地球化学’发展迟缓，对于包括海洋地壳在内的元素丰度值的研究正逐步开展，有关工作已为人们所重视。

(二) 地壳化学成分的特征及其成因

在前面已经提到，地壳化学成分的特征及其成因问题早就受到人们的重视，但至今仍未求得圆满的解决。根据地壳元素原子克拉克值的对数分布曲线(图2—1)可见，各种元素的丰度变化有以下主要特征：

- 1. 克拉克值的总变化范围在 $10 \sim 10^{-11}$ 数量级之间，而周期性的波动间距一般为 $10^8$ 。
- 2. 丰度对数值的总体变化趋势随着原子序数的增加含量逐渐下降，因而在周期波动的中上部可得一平滑的平均变化曲线；同时峰值和谷值的变化曲线也分别与之相对应。其中Ar含量的相对升高，显然由于 $K^{40}$ 衰变的影响。
- 3. 偶数定则(G.Oddo于1914年就已发现)：即原子序数Z为偶数的元素其丰度一般比相邻的奇序数元素高。其中惰性气体族元素丰度的明显降低，显然是由于它们的特殊化学性质而经常逸散于大气圈中，因而在分析时有所忽视的原故。据统计，偶序数元素的克拉克值总量达86.36%。
- 4. 差六定则：R.Sonder和P.Niggli指出，克拉克值偏高的元素，其序数差 $\Delta Z$ 均为6或6的倍数(表2—2)。其中Hg丰度之所以偏低，亦可能由于对气态Hg有所忽视。pb

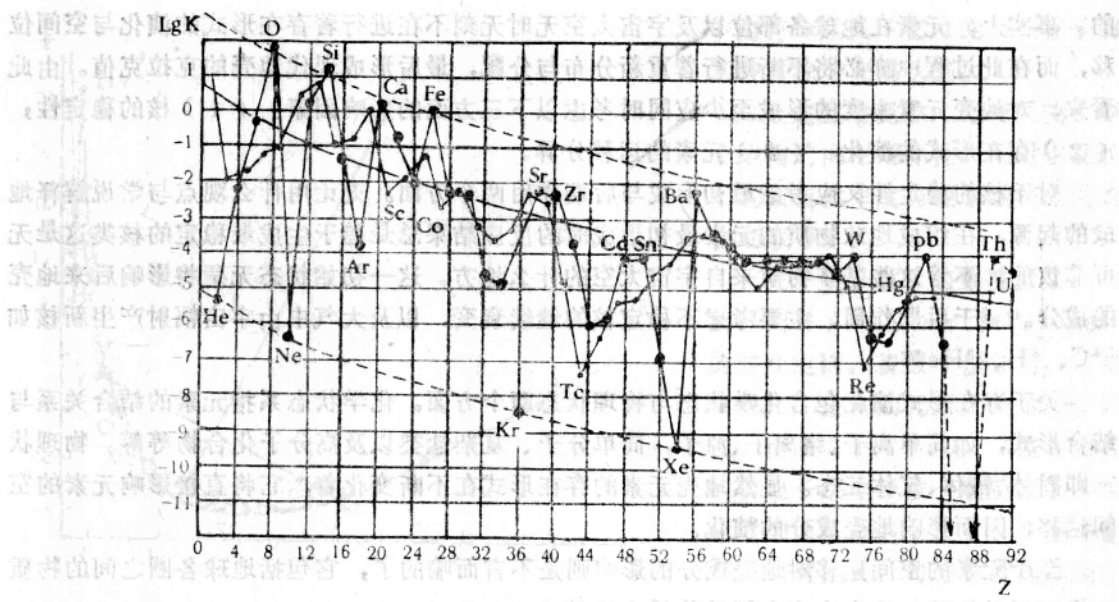


图 2—1 地壳中元素的原子克拉克值对数分布曲线  
(据 A·E·费尔斯曼)

表 2—2 高丰度元素与  $\Delta Z$  的关系

| 元 素        | O | Si | Ca | Fe  | Sr  | Sn | Ba  | W  | Hg  | U  |
|------------|---|----|----|-----|-----|----|-----|----|-----|----|
| Z          | 8 | 14 | 20 | 26  | 38  | 50 | 56  | 74 | 80  | 92 |
| $\Delta Z$ | 6 | 6  | 6  | 2×6 | 2×6 | 6  | 3×6 | 6  | 3×6 |    |

丰度偏高则可能由于 U、Th 等不稳定同位素衰变生成的结果。

5. A. E. Ферсман 还提出所谓‘四倍定则’。他以 He 核为基本单位, 将元素的质量数 A 分别除以 4, 并以此将元素划分为四种类型(H 除外): (1)  $4q$  型, (2)  $4q+3$  型, (3)  $4q+2$  型, (4)  $4q+1$  型。结果发现元素的重量百分含量主要集中于  $4q$  型, 并依上述次序递减(表 2~3)。

表 2—3 按四倍定则划分的元素类型的克拉克值分配

| 元 素 类 型  | 重量 克 拉 克 值 |
|----------|------------|
| $4q$ 型   | 86.81      |
| $4q+3$ 型 | 12.68      |
| $4q+2$ 型 | 0.05       |
| $4q+1$ 型 | 0.01       |
| H        | 1.00       |

对以上经验规律的解释, 人们往往着重于原子的核结构特征(即所谓原子核的稳定性), 而认为原子的电子壳层结构主要影响元素的结合演化、分散与集中, 对于其在地壳中的平均含量并无直接关系, 这些将元素的含量与演化运移分割开来, 将核结构与电子壳层结构的作用分割开来, 将地壳与地球其他部位以及宇宙太空分割开来的观点似乎是不够妥当

的。事实上，元素在地球各部位以及宇宙太空无时无刻不在进行着存在形式的演化与空间位移，而在此过程中亦必将不断进行着重新分布与分配，最后形成现代地壳的克拉克值。由此看来，对地壳元素丰度的形成至少应同时考虑以下三方面的影响因素：（1）核的稳定性；（2）存在形式的演化；（3）元素的运移分异。

对于核的稳定性又应考虑最初形成与后期作用两个方面。无论用什么观点与学说解释地球的起源，在组成地球物质的元素最初形成时的反应结果总是趋于生成最稳定的核类这是无可非议的，不管这些基本物质来自宇宙太空的什么地方。这一初始状态无疑将影响后来地壳的成分。至于后期作用，主要考虑不稳定核的继续衰变，以及大气中由宇宙辐射产生新核如 $^{14}\text{C}$ 、 $^3\text{H}$ 、 $^3\text{He}$ 等。

关于存在形式演化包含化学状态与物理状态两个方面。化学状态系指元素的结合关系与结合形式，如简单离子、络离子、原子，简单分子、复杂盐类以及高分子化合物等等。物理状态即固体、液体、气体三态。显然地壳元素的存在形式在不断变化着，它将直接影响元素的空间运移，因而影响地壳成分的演化。

至于元素的空间运移对地壳成分的影响则是不言而喻的了，它包括地球各圈之间的物质交换，以及地球与宇宙太空之间的物质交换等。

以上三个方面是相互关联的，从理论上讲，元素的核结构与电子壳层结构以及进行化学运动与物理运动的能量效应之间，必然具有十分密切的联系，虽然这一课题的彻底解决，还有待有关基础理论的进一步突破（特别是基本粒子与原子核结构的进一步突破），但是我们从元素在地球内分布与分配的客观事实中，结合元素本身某些已知基本特性进行分析，亦可发现有关原理的点滴自然表象。

早在1952年，А. Ф. Капустинский就注意到元素在地球各带中的分配与原子容积以及质量亏损之间的关系，同时着重阐述了原子核的稳定性与原子容积之间的深刻联系，虽然其内在根源还有待进一步查明，但这一关系的存在已是确定无疑的，现将其概述于后。

大家知道，原子的实际质量亏损为

$$\Delta = Zm_{\text{H}} + (A - Z)m_{\text{n}} - M$$

式中 $m_{\text{H}}$ 为氢原子质量， $m_{\text{n}}$ 为中子质量， $M$ 为实际质量。因而结合能为

$$E_{\text{B}} = 931 [Zm_{\text{H}} + (A - Z)m_{\text{n}} - M] \text{ Mev}$$

由此求得一般元素的核子结合能 $\frac{E_{\text{B}}}{A} 6 \sim 8 \text{ Mev}$ ，Fe族元素 $\frac{E_{\text{B}}}{A} \approx 8.7 \text{ Mev}$ ，Ac系元素 $\frac{E_{\text{B}}}{A} \approx 7.5 \text{ Mev}$ 。由此可见，在所有元素中Fe族元素的结合能最大，因而它们在自然界的总含量一般较高。此外，我们用敛集率（亦称质量亏损）的简单计算也可得到类似的结果，敛集率  $f = \frac{M - A}{A} \times 10^4$ ，结果见图2—2。由图可见 以下几点规律：

- （1）元素的原子序数与质量亏损曲线呈较规则的抛物线。
- （2）Ca处于抛物线顶点位置。
- （3）原子容积曲线上的谷值元素（参看元素的存在形式与共生关系分类一节图3—25）C、Mg、Fe、Pd等分别对称于直线直径。
- （4）座标的旋转刚好使Fe处于最大质量亏损位置。
- （5）He、C、O的反常高质量亏损，反应了它们在自然界的相对高含量。
- （6）由图可大致估量该抛物线方程焦点与准线的距离 $P = 6$ ，亦可见 $Z = 6$ 在核结构

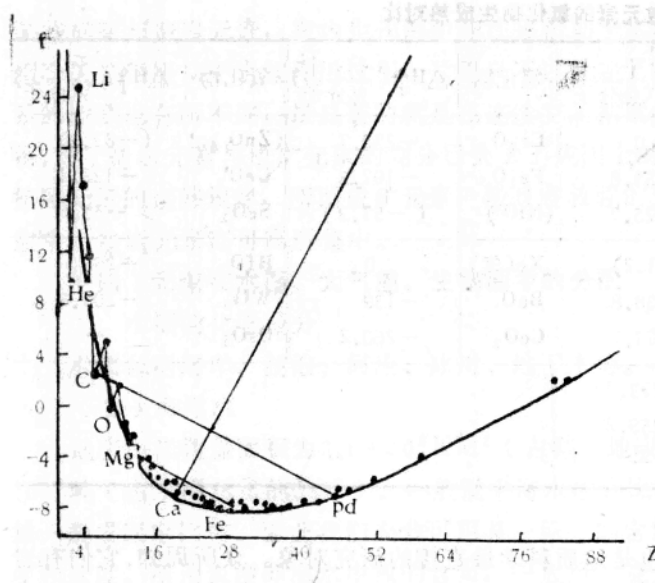


图 2—2 元素的原子序数与质量亏损曲线  
(据A·φ·卡普斯钦斯基)

中的特殊意义，它可能反映核子的某种对称与充满状态。

上述数学现象，无疑反映了原子结构的内在规律性，同时也反映了元素自然丰度与原子结构之间的密切联系。

关于质子数6的重要意义，前面已列举了R.Sonder和P.Niggli的差6定则。若进一步分析，则可发现凡Z差6的元素之间的差异性。由表2—4可见，Z差6元素的价电子层电子数一般随原子序数的增加而呈8、6、4、2循环递减。奇怪的是，每当这种递减顺序发生跳跃时，则元素在地壳中的丰度大减，如Ge、Hg；此外，当外层电子充填发生跳跃时，元素的丰度也相应降低，如Ru。这些现象，显然反映了价电子层结构的影响，产生元素之间化学行为的差异性，而不是原子核的稳定性决定一切，其中Rn的低含量显然由于气体逸散。

表 2—4 序数差6的元素外层电子构型对比

| 元 素           | O                             | Si                            | Ca             | Fe                            | (Ge)                          | Sr             | (Ru)                          | Sn                            | Ba             | La系<br>.....<br>(3×6) | W                             | (Hg)           | Rn                                                                         | U  |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------------------------|----|
| Z             | 8                             | 14                            | 20             | 26                            | 32                            | 38             | 44                            | 50                            | 56             |                       | 74                            | 80             | 86                                                                         | 92 |
| 价电子层<br>构 型   | s <sup>2</sup> p <sup>4</sup> | s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> | s <sup>2</sup> | d <sup>6</sup> s <sup>2</sup> | s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> | s <sup>2</sup> | d <sup>7</sup> s <sup>1</sup> | s <sup>2</sup> p <sup>2</sup> | s <sup>2</sup> | .....<br>.....        | d <sup>4</sup> s <sup>2</sup> | s <sup>2</sup> | s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> f <sup>3</sup> d <sup>1</sup> s <sup>2</sup> |    |
| 价电子层<br>电 子 数 | 6                             | 4                             | 2              | 8                             | 4                             | 2              | 8                             | 4                             | 2              | .....<br>.....        | 6                             | 2              | 8                                                                          | 6  |

关于地球中物质组分的运移分异，将在后面专设章节进行讨论，这里只联系元素的地壳丰度略举一二。首先，相对于核的稳定性来说，地壳中铁族元素大为减少，而它们主要集中于地核，大家一致认为这是重力分异的结果。再看一看热扩散分异的影响，这就要联系元素的热化学性质进行分析，我们若对比一下峰值元素与其相邻偶序数元素等价氧化物之间的生成热( $\Delta H_f^\circ$ )，也可以发现十分有趣的规律性，有关数据列于表2—5。表中对个别缺少等价氧化物生成热数据者，列举异价氧化物的生成热值作为参考。如WO<sub>3</sub>的生成热已高于HfO<sub>2</sub>，若取WO<sub>2</sub>则可能更高。又如Ti和Ce，由于没有或少见二价氧化物，故取最常见的四价氧化物可能更接近自然界的实际情况。由表2—5可见，一般处于峰值部位的元素的氧化物生成热都较其相邻偶序数元素高，这将有利的于它们在相对低温的地壳中聚集(原理见第六章)。这里GeO<sub>2</sub>生成热的降低，正好与其在地壳中的相对低含量一致，这也可能与价电子层构型有关。Hg含量降低的原因已如前述，一是电子壳层结构的影响，一是可能对气态Hg有所忽略。至于U含量之所以降低于Th，则由于其半衰期较Th小得多的原故( $T_{238\text{U}}=4.51 \times 10^9$ 年， $T_{232\text{Th}}=1.39 \times 10^{10}$ 年)。

表 2—5

相邻偶序数元素的氧化物生成热对比

| 氧化物    | $\Delta H_f^\circ$ (千卡/克分子) | 氧化物              | $\Delta H_f^\circ$ (千卡/克分子) | 氧化物                            | $\Delta H_f^\circ$ (千卡/克分子) | 氧化物              | $\Delta H_f^\circ$ (千卡/克分子) |
|--------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|
| MgO    | -143.8                      | Ar(气)            | 0                           | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -272.7                      | (ZnO)            | (-83.3)                     |
| SiO(气) | -23.8                       | CaO              | -151.8                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -197.3                      | GeO <sub>2</sub> | -129.1                      |
| SO(气)  | -70.9                       | TiO <sub>2</sub> | -225.7                      | (NiO)                          | (-57.3)                     | SeO <sub>2</sub> | -53.9                       |
| Kr(气)  | 0                           | (CdO)            | (-61.2)                     | Xe(气)                          | 0                           | HfO <sub>2</sub> | -266                        |
| SrO    | -144.4                      | SnO <sub>2</sub> | -138.8                      | BaO                            | -139                        | WO <sub>3</sub>  | -201.5                      |
| ZrO    | -262.3                      | TeO <sub>2</sub> | -177.7                      | CeO <sub>2</sub>               | -260.2                      | OsO <sub>2</sub> | —                           |
| PtO    | —                           | ThO <sub>2</sub> | -293.2                      |                                |                             |                  |                             |
| HgO    | -21.7                       | UO <sub>2</sub>  | -259.2                      |                                |                             |                  |                             |
| PbO    | -52.4                       | PuO <sub>2</sub> | —                           |                                |                             |                  |                             |

(三) 元素在岩石圈中的分配

各类岩石是地壳的主要组成部分,也是地质科学最直接的研究对象。众所周知,它们有岩浆、沉积、变质等三种成因,而这三种作用及其物质来源又是相互交替与紧密关联的,总观岩石圈物质的运动演化史,也就是这三种作用不断反复迭加的漫长过程,在此过程中,元素不断重新组合分配,最后形成今天的面貌。但是无论这一过程多么漫长,多么复杂,在其发生作用的各个阶段,所有物质组分都应服从于一个基本自然法则,这就是各种能量场中物质的分离效应规律。正是这一基本法则的作用,才产生了宇宙天体,也产生了地球,同时产生了地球各圈,并形成了各种不同成分的岩石。关于地球物质的分离效应,我们在有关章节中将作专门论述,这里仅着重介绍各类岩石的成分特征,当然这与其形成过程是紧密相关的。

大家知道,不同成因的岩石,以岩浆岩与沉积岩的成分差异比较悬殊,变质岩介于其中,它根据原岩成分不同,又有所谓正副变质岩之分。在此顺便提到,长时期来,人们总想以某些岩石化学特征值来区分正变质岩与副变质岩,但一直未能取得理想的效果,其根本原因显然在于岩浆岩与沉积岩的化学成分与化学特征值往往是相互超复与过渡的,不可能存在截然的界限,这就必然给原岩判别造成困难,若考虑变质作用体系在一定空间范围内的开放性,则这种推断就更不可靠了,看来比较可靠的途径仍须在元素的运移规律中寻找。大家知道深变质作用的产物与岩浆岩更为近似,这是因为变质程度越深,其作用过程的特性与火成岩越是接近的原故。大量事实告诉我们,不同岩石的成分特征,根本起源于不同的作用过程,我们的分析也应该从这里开始。对于三大岩类组分的实际空间分离,火成岩形成过程起主导作用的是压力扩散分异,热扩散分异与电渗透分异,个别情况下重力作用占优势;变质过程更是以前三者为主;而沉积过程显然以重力分异为主,同时辅以化学作用,生物与生物化学作用等等。

对比表 2—6 与表 2—7 可见,无论是岩浆岩或者沉积岩,其主要造岩元素都是大致相同的,无非 Si、Al、Ca、Mg、Fe、Na、K,以及 Mn、Ti、Ba、Sr、F、Cl、P 等。它们之间的最大差异,主要在于组合形式。对于岩浆岩,由于元素运移行径的影响,明显地从基性到酸性形成下面两个相对应的组合系列,即造岩元素: Mg、Fe、Ca、Al、Si、Na、K,与成矿元素: Cr、Ni、Co、Ti、Fe、Cu、Ag、Au、Zn、Pb、W、Sn、TR、U、Th 等。这样的对应组合关系在沉积岩中显然并不存在。同时,往往由于某些特殊的沉积作用环境,形成个别元素含量特高的产物,如 Si、Al、Mg、Ca、Fe、P、Mn 等,直到形成沉积矿层。