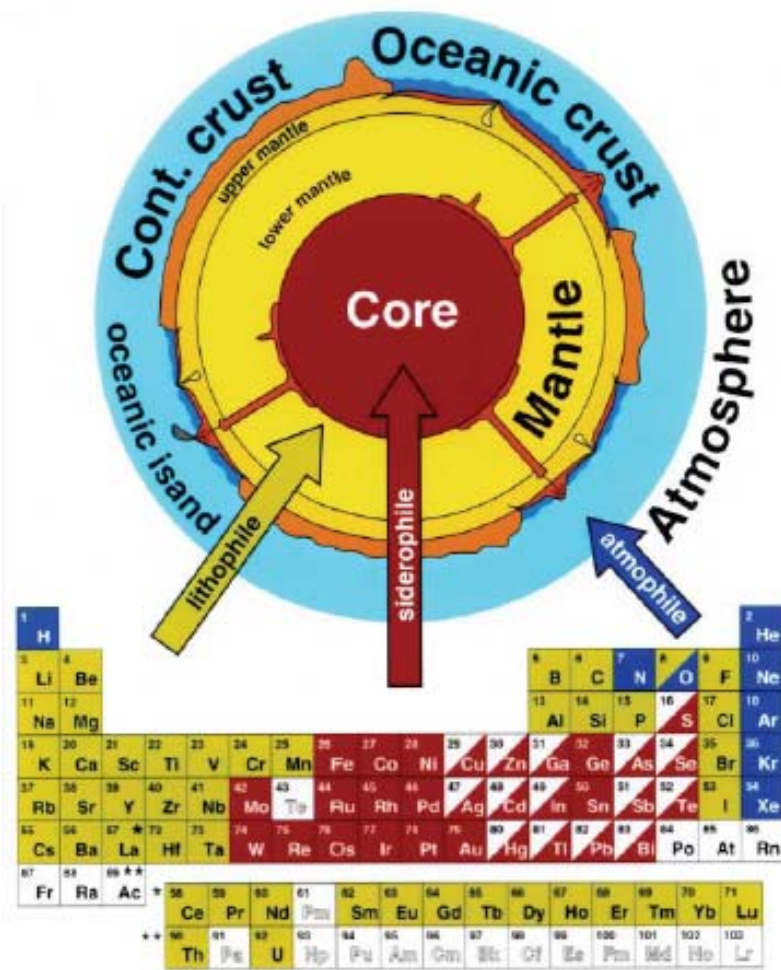


第三章 元素的结合规律

与赋存形式



自然界中元素之间的结合并不是任意的，而是有一定规律的！

本章主要内容

1. 自然体系及自然作用产物的特征
2. 元素的地球化学亲和性
3. 类质同象
4. 晶体场稳定能及其对过渡金属行为的控制
5. 元素的地球化学分类和元素的赋存形式

第一节：自然体系及自然作用产物的特征

1.1 自然界地球化学体系的特征

- 环境条件的变化范围(P、T等)及其变化的速率相对有限，尤其是地球的地壳和地幔部分
- 多组分的复杂体系---自然体系元素的浓度相差悬殊，作用过程元素以其各自的丰度来决定参加化学反应的量比，这与实验室中通常为高纯试剂的有限组分体系所实现的化学反应有很大区别
- 自然体系属于开放体系，由此决定地球化学作用中体系与环境之间存在充分的物质和能量交换，而外来成分的加入会不断改变系统内作用的性质和条件
- 属于不可逆的过程

1.2 自然作用的产物特点

- 自然稳定相（矿物）以及各种流体相的总数有限。自然界的元素和组分种类很多，但浓度差异显著，因此自然界化合物和单质的种类有限。地球的组成和物理化学条件的有限范围控制了矿物的种数和种类
- 元素形成自然分类组合。地壳中的矿物相只有含氧化合物、硫化物、卤化物自然元素类和稀少的砷化物、硒化物、碲化物等类型，其它形式的矿物稀少或缺乏

- 具有规律的元素组合。元素Cu、Pb和Zn等主要存在于硫化物，常量元素K、Na、Ca、Mg和Mn等及微量元素Nb、Ta、Zr、Hf和REE等主要存在于硅酸盐矿物，而元素Au、Ag和PGE可独立矿物金属互化物
- 自然稳定相（矿物）都不是纯的化合物。几乎每一种矿物都是一个成分复杂、元素含量有一定变化范围的混合物系列。即相同的矿物具有可变的化学组成
- 在地壳的物理化学条件下，相似的物质组成和类似的作用过程会使自然作用产物的类型出现重复

1.3 自然界元素结合的基本规律

- 元素的地球化学亲和性
- 矿物晶体形成或变化过程的类质同像规律
- 晶体场理论对过渡族元素行为的控制

第二节： 元素的地球化学亲和性

➤ 地球化学亲和性

自然体系中元素形成阳离子的能力和所显示出的有选择地与某种阴离子结合的特性，或说阳离子趋向于同某种阴离子结合的倾向

➤ 决定地球化学亲和性的因素

1. 元素本身的性质
2. 元素发生结合时的物理化学条件

元素产生地球化学亲和性的原因

自然体系中元素多以含氧盐、硫化物或卤化物等形式存在，即以阳离子与阴离子结合而组成化合物。地球和地壳的元素丰度特征决定了在自然界中，按照化学计量阳离子的数量（摩尔质量）大大多于阴离子。因此，“过量”阳离子与有限阴离子间的结合将按照各阳离子对阴离子的亲合性序次发生，进而确定了自然界中元素间相互结合的“行为准则”

元素的地球化学亲和性的分类

在地球系统中丰度最高的阴离子分别为氧和硫，除与该两元素结合外，金属元素的另一重要存在形式为自然金属（及其）互化物，其中丰度最高的元素是Fe

- ✓ 亲铁性元素
- ✓ 亲氧性元素
- ✓ 亲硫性元素

亲铁性

元素在自然界以金属状态产出的一种倾向性

铁具有这种倾向。在自然界中，特别是O，S丰度低的情况下，一些元素往往以自然金属状态存在，常常与铁呈金属键结合而共生，称之为亲铁元素

特点：不易与其它元素结合，因为它们的价电子不易丢失（具有较高的电离能）

典型元素如：Cu、Ag、Au、Fe、Co、Ni等

亲氧性与亲硫性

地壳内氧和硫容易获得电子而以阴离子形式存在，并进而与其它元素结合。地壳中氧的丰度大于硫

地壳中元素与O、S不同的地球化学亲和性的原因：

- O、S 本身的电子层结构差异，获取电子的能力和方式不同
- 与之结合的阳离子自身的电子层结构
- 结合时体系的物理化学条件

✓亲硫元素:

与硫形成高度共价键的元素，称为亲硫元素，具有亲硫性。典型元素如**Cu、Pb、Zn、Au和Ag**等。由于亲硫元素和硫结合生成的硫化物、硫盐等常和铜的硫化物共生，亲硫元素又称为亲铜元素

✓亲氧元素:

与氧形成高度离子键的元素，称为亲氧元素，具有亲氧性。典型元素如**K、Na、Ca、Mg、Nb、Ta、Zr、Hf和REE**等。亲氧元素与氧结合后形成的氧化物、含氧盐等矿物是构成岩石圈的主要矿物形式，因此，亲氧元素又称为亲石元素

元素亲和性的特点

➤ 双重性和过渡性

自然界元素的亲和性不是绝对的，部分元素存在着双重性和过渡性

亲铁性增加 ↑	Fe	Co	Ni	↓ 亲硫性增加
	Ru	Rh	Pd	
	Os	Ir	Pt	

亲铁性增加，以自然金属状态存在

亲硫性增加，以硫化物形式存在

➤ 同一元素的不同价态存在不同亲和性

当元素出现不同的离子价态时，其离子半径和核外电子层结构也发生相应的变化，导致其对核外电子的控制能力改变。因此，变价元素的离子可呈现出不同的亲合性

Fe, Mn

**{ Fe^{2+} , Mn^{2+} 低价(大半径)具亲硫性, FeS_2 , MnS ;
 Fe^{3+} , Mn^{4+} 高价(小半径)具亲氧性, Fe_2O_3 , MnO_2**

第三节：类质同象

类质同象：某种物质在一定的外界条件下结晶时，晶体中的部分构造位置被介质中的其他质点（原子、离子、络离子或分子）所占据而只引起晶格常数的微小改变，晶格构造类型、化学键类型、离子正负电荷的平衡保持不变或相近，这种现象称类质同象。混入晶体的物质称为类质同象混入物，含有类质同象混入物的晶体，称为混晶或固溶体。

对类质同象定义的理解

- ✓ 替换的元素或质点具有相似的化学性质
- ✓ 替换和被替换的质点处于相同的晶体结构位置，并按一定的概率占据
- ✓ 质点替换后可引起晶格常数的微小改变，但晶体的构造类型、化学键类型及离子正负电荷的平衡保持不变或相近

类质同象置换的条件有：

✓内因-晶体化学条件

- 原子（离子半径）
- 化学键性
- 电荷平衡
- 晶体构造

✓外因-物理化学条件

- 体系的物理化学条件，如温度、压力、组分特征和氧化还原条件等有利置换的进行
- 固溶体的热力学性质

(1) 原子或离子半径相近

对于离子电价和离子类型相同的离子键化合物，原子或离子半径相近时，易于发生类质同象

<div>半径差异增加</div> <div>↓</div> <div>替换能力下降</div>	$\frac{r_1 - r_2}{r_2}$	类质同像程度
	10 – 15	完全
	20 – 40	高温类质同像，温度下降则固熔体分解
	25 – 40	高温时发生有限类质同像

r_1 -大离子半径； r_2 -小离子半径

(2) 化学键类型相同或相似

自然界中：

$\text{Cu}^+(0.96\text{\AA})$ 和 $\text{Na}^+(0.98\text{\AA})$
 $\text{Hg}^{2+}(1.12\text{\AA})$ 和 $\text{Ca}^{2+}(1.06\text{\AA})$ } 电价相同，半径相似

但在硅酸盐造岩矿物中很少有 **Cu^+** 、 **Hg^{2+}** 的存在；

在硫化物（ **Cu** 、 **Hg** ）矿物中也不易发现 **Na^+** 、

Ca^{2+}

(2) 化学键类型相同或相似

键性不同，彼此不能置换

Cu, Hg 是亲硫元素，倾向于形成共价键

Na, Ca 是亲氧元素，倾向于形成离子键

不同键性的相对关系接近，是类质同象置换的一个重要条件

(3) 置换前后总电价平衡

电价补偿：对于离子化合物来说，类质同象代换前后，正负离子电荷保持平衡，否则将引起晶格的破坏。这对于异价类质同象代换有重要意义

1) 数目不等的代换： $3\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}$ (云母)

2) 高+低 \rightleftharpoons 中等离子： $\Sigma \text{Ce}^{3+} + \text{Na}^{+} \rightleftharpoons 2\text{Ca}^{2+}$ (磷灰石)

3) 成对离子代换： $\text{Pb}^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{K}^{+} + \text{Si}^{4+}$ (钾长石)

4) 正负离子同时代换： $\Sigma \text{Ce}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{F}^{-}$ (磷灰石)

(4) 被置换的矿物晶体构造特征

被置换的矿物晶体构造愈复杂、松弛(偏离最紧密堆积愈远), 类质同象的可能性愈大。因为这样的晶格, 一种离子代换引起的电荷或体积的差异, 容易由另外一种离子来进行补偿, 甚至在某些铝硅酸盐中由于有较大的空间($10 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA}$ 层间空腔), 一些元素可以完全不顾体积补偿, 而进行代换

例: 沸石类矿物海绵状晶格中:



类质同象置换法则

- 戈尔德施密特类质同象法则

- 优先法则

- 捕获容许法则

- 隐蔽法则

- 林伍德电负性法则：具有较低电负性的离子优先进入晶格

1. 戈尔德施密特类质同象法则

1) 优先法则：两种离子电价相同，半径有别，半径小的离子集中于较早的矿物中，而半径较大的离子（化学键弱）将在晚阶段矿物中富集



0.78Å



0.83Å



0.91Å

如：在岩浆结晶的过程中，早期形成的橄榄石 MgO 含量高($\text{Mg}^\#$ 大)，而晚期形成的橄榄中 FeO 含量增加($\text{Mg}^\#$ 下降)。类似的现象还存在于角闪石和黑云母等矿物中

1. 戈尔德施密特类质同象法则

2) **捕获容许法则**：如果两个离子半径相近，而电荷不同，较高价离子优先进入较早结晶的矿物晶体中，称“捕获”，低价离子“容许”进入晚期矿物

如熔体中微量元素： Sc^{3+} (0.83\AA), Li^+ (0.78\AA)

高价的 Sc^{3+} 被早期辉石、角闪石等铁镁矿物所“捕获”(Li⁺仍在熔浆中)。故Sc在基性、超基性岩中富集。低价的Li⁺被晚期黑云母、电气石等铁镁矿物所“允许”。所以，酸性岩、伟晶岩中Li富集

1. 戈尔德施密特类质同象法则

3) 隐蔽法则：两个离子具有相近的半径和相同的电荷，则它们因丰度的比例来决定自身的行为，丰度高的主量元素形成独立矿物，丰度低的微量元素进入矿物晶格，为主量元素所“隐蔽”

如 $K^+(1.33\text{\AA})$ 为主量元素形成钾长石、石榴石等矿物， $Rb^+(1.49\text{\AA})$ 为微量元素以类质同象形式为 K^+ 所“隐蔽”

2. 林伍德电负性法则

理论上, $\text{Zn}^{2+}(0.83\text{\AA})$ 与 $\text{Mg}^{2+}(0.78\text{\AA})$, $\text{Fe}^{2+}(0.83\text{\AA})$ 离子性质很相似, 按戈氏法则能进入铁镁硅酸盐晶格

事实上, 在硅酸盐熔体中往往形成 ZnSiO_4 (硅锌矿), $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (异极矿)

针对上述用“规则”不能解释的现象, 林伍德提出对戈氏法则的补充: 对于两个价数和离子半径相似的阳离子, 具有较低电负性者将优先被结合

电负性低的 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 将优先进入铁、镁硅酸盐晶格。电负性高的 Zn^{2+} 晚期形成自身的硅酸盐矿物

类质同象规律的意义

- ✓ 确定了元素的共生组合（包括微量元素和常量元素间的制约、依赖关系）
- ✓ 决定了元素在共生矿物间的分配
- ✓ 支配微量元素在交代过程中的行为
- ✓ 类质同象的元素比值可作为地质作用过程和地质体成因的标志
- ✓ 影响微量元素的集中或分散
- ✓ 对自然环境的影响

第四节：晶体场稳定能及其对过渡金属行为的控制

问题提出：

对一些过渡族元素的共生组合，用Goldschmidt的类质同象规律和Ringwood法则是解释不了的，例如：

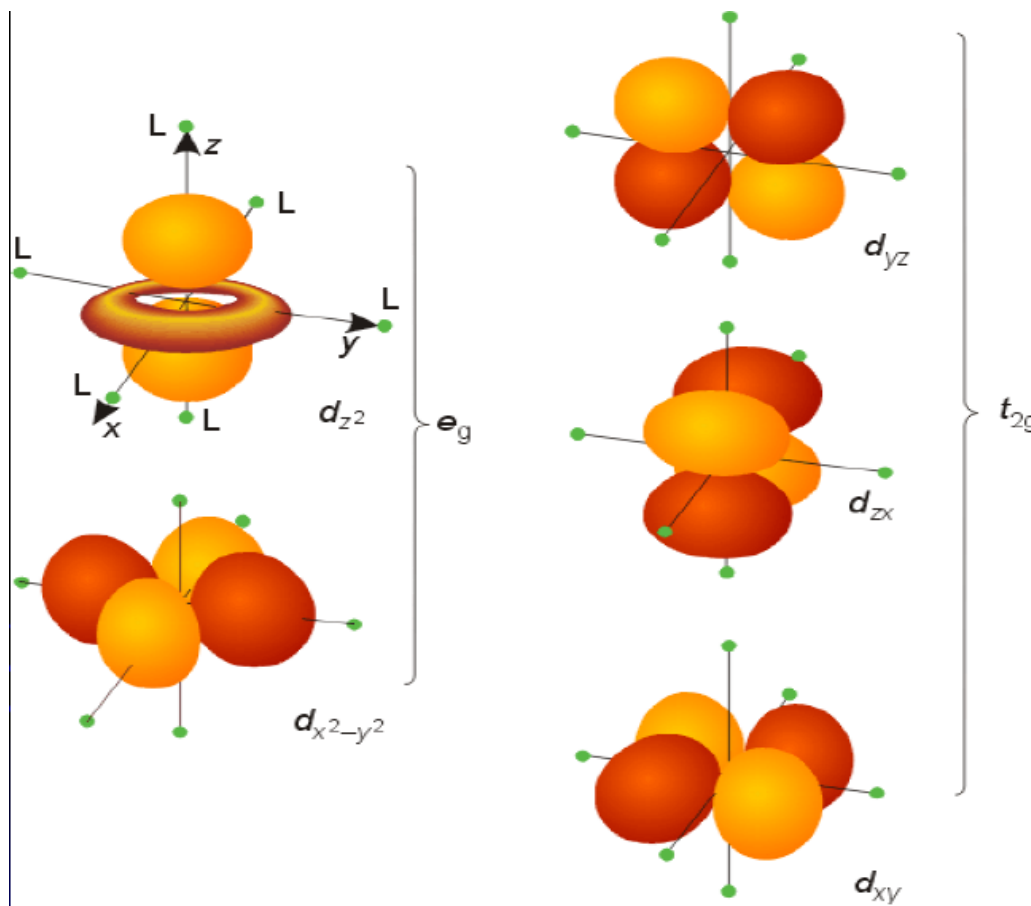
Ni²⁺ (0.78Å) 882 KJ/mol	1.8
Mg²⁺ (0.78Å) 735 KJ/mol	1.2

Ni的电负性比Mg大，按Ringwood法则Ni不利于早期代换Mg，而实际上Ni在橄榄石结晶的早期就取代Mg。这就需要用新的理论来加以解释—晶体场理论

1. 晶体场理论概要

➤ 什么是晶体场理论？

晶体场理论是一种**化学键模型理论**，它研究处在晶体结构中的**过渡族金属离子**，由于受到周围配位离子电场的作用，金属离子的电子轨道发生能量和电子排布方式的变化。该理论用于说明过渡族元素的物理和化学性质(包括存在形式和结合方式)。



2. 晶体场理论对过渡金属元素行为的控制

➤ 阐明金属离子在岩浆结晶演化过程中的地球化学行为

在岩浆结晶过程中，八面体择位能高的过渡金属离子优先进入矿物晶格，并影响元素间的结合关系

➤ 过渡金属离子的物理、化学性质

- 1) 当过渡金属离子的d电子数为**4-7**时，同一金属离子有两个半径值
- 2) 金属离子在水中主要以水合物的形式存在。当空轨道越多，金属离子愈容易被淋滤
- 3) 过渡金属离子都有颜色和具有磁性，但被氧化的难易程度不同，这些也受晶体场稳定能的制约

3. 晶体场理论的适用范围

- 只适用于第一过渡族元素
- 只适用于离子键矿物的晶格，不适合于共价键矿物的晶格

第五节：元素的地球化学分类及赋存形式

- 元素的地球化学分类

元素周期表是化学元素最基本的一种自然分类，但是对于地球化学来说这还不够，地球化学还要求说明原子结构与元素在天然作用过程中的行为和自然组合之间的联系。这种在周期表的基础上，结合元素的自然组合及各种地球化学行为特征做出的进一步分类，称为元素的地球化学分类

- 元素的赋存形式

是指元素在一定的自然过程或其演化历史中的某个阶段所处的状态及与共生元素间的结合关系

戈尔德施密特的元素地球化学分类

Goldschmidt classification in the Periodic Table

	1																	18
1	1 H	2											13	14	15	16	17	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	(43) Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71 Lan	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103 Act	(104) Rf	(105) Db	(106) Sg	(107) Bh	(108) Hs	(109) Mt	(110) Ds	(111) Rg	(112) Uub	(113) Uut	(114) Uuq	(115) Uup	(116) Uuh	(117) Uus	(118) Uuo
Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	(61) Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	(93) Np	(94) Pu	(95) Am	(96) Cm	(97) Bk	(98) Cf	(99) Es	(100) Fm	(101) Md	(102) No	(103) Lr	

Legend:

亲气元素

亲铁元素

亲石元素

亲铜元素

亲石元素：离子最外电子层具有**8**电子稳定结构，与氧的亲合力强，易熔于硅酸盐熔体，**主要集中在岩石圈**

亲铜元素：离子的最外电子层具有**18**电子的铜型结构，与硫的亲合力强，易熔于硫化铁熔体。**主要集中于硫化物—氧化物过渡圈**

亲铁元素：离子的最外电子层具有**8-18**电子过渡型结构，与氧及硫的亲合力均弱，易熔于熔铁，**主要集中于铁-镍核**

亲气元素：原子最外电子层具有**8**电子，原子容积最大，具有挥发性或倾向形成易挥发化合物，**主要集中在大气圈**

戈式还划出“**亲生物元素**”，这些元素主要富集在**生物圈**内，包括**C、N、H、O、P、B、Si**等

其它常用的一些元素分类名称

主量元素和微量元素：主量元素指元素在体系中的丰度 $W_B > 0.1\%$ ；微量元素指的是 $W_B < 0.1\%$

造岩元素：是构成岩石圈的主量元素

稀土元素：包括镧系和钇

放射性元素：

$Z \geq 84$ ，包括Po、At、Rn、Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U

不相容元素和相容元素：

根据微量元素在岩浆作用过程中的性状划分

高场强元素和低场强元素：

根据亲石元素离子电位的高低划分，后者又常称为大离子亲石元素

元素在固相中的存在形式

➤ 独立矿物 (1-5, 7)

➤ 类质同象 (1-5, 7)

➤ 超显微非结构混入物 (1, 3-5, 7)

➤ 吸附态 (4-6)

➤ 与有机质结合 (3、5、7)

研究方法

1. 显微镜

2. X光衍射

3. 电子探针

4. 放射照相

5. 偏提取

6. 电渗析

7. 透射电镜