



## 第6讲 元素周期律与元素地球化学分类

刘本立

(北京大学地质学系)

本文介绍并讨论了经典元素地球化学分类及其存在的问题,提出了新的元素地球化学分类表,对各类元素的基本特征作了概要的说明。作者认为,掌握好在周期律基础上的元素地球化学分类,是运用周期表分析法的基础。

**关键词:** 周期律; 电子构型; 地球化学分类

元素周期律的本质是核外电子有规律的排布,或者说,各元素基态核外电子排布变化的周期性是周期律的基础。A.H.Brownlow(1979)指出:“对周期表的充分了解是地球化学各个方面的基础。”“周期表反映了元素可以被推断的性质。”50年代俄文文献就指出:某元素在周期表中的位置,决定其地球化学性质。笔者认为,知道元素在周期表中的位置,就可以不同程度上推断其性质、行为、分布、状态、结合方式、存在形式、富集规律等。为什么“位置”如此重要?众所周知,原子的性质是由电子层和原子核的结构所决定的。在现代周期表上,原子序数和电子构型就是表现其“位置”的。它是反映原子性质的最简便而又有充分量子力学根据的数值和符号。这些数值和符号反映电子的能级关系,而能级关系决定着其参与化学作用的性质。周期表中的电子构型代表着各亚层的能级高低,即各亚层电子的电离顺序。它决定元素离子在化学反应中的习性。“位置”是由原子序决定的。所谓对周期表的充分了解,就是对电子构型的充分了

解。元素性质的“推断”,就是根据电子构型。学习周期律,最主要的是熟练地掌握电子构型的应用。这对于了解元素地球化学分类,具有十分重要的意义。地球化学家提出元素地球化学分类时,都很重视元素周期律,强调它是分类的基础。

### V.M.Goldschmidt的分类

他是基于原子结构、原子容积、顺磁性、逆磁性、铁磁性,对不同元素的化学亲和力(主要是指氧和硫),在陨石和地球各圈层中的分布特征进行分类的。

#### 1. 亲气元素

H、N、He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn。

#### 2. 亲石元素(即亲氧元素)

Li、Be、B、C、O、F、Na、Mg、Al、Si、P、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Hf、Nb、Ta、Cs、Ba、I、W、At、Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U和REE。

#### 3. 亲铜元素(即亲硫元素)

S、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Ag、

Cd, In, Sn, Sb, Te, (Au), Hg, Tl, Pb, Bi, Po。

#### 4. 亲铁元素

Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au。

#### 5. 亲生物元素

C, H, O, N, P, S, Cl, I; 还有B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu。

要特别指出, 戈氏原来将Au划为亲铁元素, 而许多作者, 甚至某些教科书把Au划为亲硫元素。在一段时期介绍戈氏分类时, 只介绍前4类, 而未包括亲生物元素。

### A. Н. Заварицкий的分类

此分类以展开式元素周期表为基础, 结合元素的结晶化学性质、电子层结构、离子半径与元素性质的关系以及元素在自然界中的组合, 分为12个族。

#### 1. 氢族

只有H。

#### 2. 惰性气体

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn。

#### 3. 矿化剂或挥发份元素

B, C, N, O, F, P, S, Cl。

#### 4. 造岩元素

Li, Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Rb, Sr, Cs, Ba。

#### 5. 铁族元素

Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni。

#### 6. 稀有元素

Sc, Y, REE, Zr, Hf, Nb, Ta。

#### 7. 放射性元素

主要是Th, U, Ra。

#### 8. 钨钼族

Mo, W, Tc, Re。

#### 9. 铂族

Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt。

#### 10. 硫化物矿床成矿元素

Cu, Zn, Ga, Ge, Ag, Cd, In, Sn,

Au, Hg, Tl, Pb。

#### 11. 半金属和重矿化剂

As, Sb, Bi, Se, Te, Po。

#### 12. 重卤素族

Br, I, At。

### 讨 论

戈氏分类是应用较广, 国际公认较好的分类。查氏分类是一些国家常提到的并且认为是比较好的分类。现就上述分类简要讨论如下:

戈氏分类尚存在一些问题。亲气元素中H、N不应与惰性气体合类。因为H、N并非惰性气体型的原子; 除大气圈外, H、N在岩石圈、水圈、生物圈都比较重要。亲氧元素中, O在自然界中, 尤其是成岩成矿作用中呈 $O^{2-}$ 形式出现, 起阴离子作用, 而绝大部分亲氧元素在成岩成矿作用中呈阳离子。作用和地位均不同。亲铜元素存在4个明显的问题: ①S在成矿作用中呈阴离子, 与其他元素不同; ②铜型离子的提法是不确切的, 若按离子外电子层具有18电子而论, 即 $s^2p^6d^{10}$ , 但铜在自然界中出现最多、分布最广的是 $Cu^{2+}$ , 需注意, 其外电子层为 $s^2p^6d^9$ , 含有平行自旋电子, 具有典型的过渡族元素离子的特征; ③当Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi低价时, 外电子层多了 $ns^2$ 电子, 这时上述元素离子的外电子层为 $18+2$ , 这恰恰是上述元素构成硫化物时的离子特征; ④若砷构成 $As^{5+}$ 时, 离子的外电子层为18电子, 但 $As^{5+}$ 构成 $[AsO_4]^{3-}$ , 根本不具有亲硫性。亲铁元素, 若按其外电子层的电子数目介于8~18之间, 还应包括:  $Ti^{3+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $V^{4+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、以及 $Au^{3+}$ 、 $Ag^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 。另外, 亲氧元素包括53种元素, 几占常见元素的2/3, 划分得不细。

查氏分类也存在不少问题。造岩元素族, 将稀有元素Li, Be, Rb, Cs, Sr, Ba

都包括在内,不够合理。通常指的造岩元素为: O、Si、Al、Fe、Mg、Ca、Na、K,还有Ti、P、Mn、H。很明显,“造岩元素”是强调其量,而并不重视元素的类和性质。将Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Au,  $\Sigma$ Pt分别划分在3个类中,无论在理论上或实践中都是不合理的。W与Mo放在同类也有较大矛盾。在成矿作用中,W呈黑钨矿或白钨矿,都是含氧盐;而Mo在成矿作用中多数呈辉钼矿,是硫化物。就我国情况而论,大多数产于北方的重要钼矿很少有钨矿与其共生;同时,产于南方的一系列重要钨矿床,也很少有钼矿与其共生。在主要类型岩浆岩中,Mo在基性岩中含量最高,而W在酸性岩中含量最高。硫化矿床成矿元素族与戈氏分类的亲硫元素存在类似的缺陷。

经典著作家们很重视周期律的应用,很重视电子层结构,无疑对我们有很大启示,但同时,前人分类的缺陷又恰好出在改变周期表元素位置的那些部分。

### 分类尝试

周期律是量变到质变的最好典型之一。量变体现在同周期中元素性质的逐渐变化,而不同周期的变化恰好反映了质变。周期律中元素性质的周期性变化,并非简单重复,而是有发展有变化的。这就决定了同族元素之间既有相似性,又有自上而下的规律性变化。因此,应把周期律看成有机联系的整体,任何将其割裂开来的分类法,必然同周期律相抵触。基于上述认识,以元素周期表为基础,合理地找出其分类界线而进行分类可能好些。

仔细考查元素周期律不难发现,电子构型的变化并非简单的数量增加,而是可分s区, d区, p区; d半充满, d全充满; f半充满, f全充满; p半充满, p全充满。这些特征将决定同周期中元素性质的变化具有“波浪起伏”的特点。为此将电子构型划

分为如下7类: ① $ns^{1-2}$ , 只有s电子; ② $(n-1)d^{1-5}ns^{1-2}$ , 开始有d电子, 但 $d \leq 5$ ; ③ $(n-1)d^{5-10}ns^{1-2}$ , d半充满以上, 但未达全充满, 凡有 $d^{10}$ 者, s电子缺失1或2; ④ $ns^2 - ns^2np^2$ , d达全充满, 进入p区; ⑤ $ns^2np^{3-4}$ , p达半充满以上; ⑥ $ns^2np^5$ , p接近全充满; ⑦ $ns^2np^6$ , p全充满, 惰性气体型的原子。

根据以上电子构型的分区特征,再考虑元素地球化学性质的斜对角线规律(其实,这是同族元素间的渐变性质,即主量子数的差别所决定的),在周期律的基础上,将周期表中的元素划分为7类并示于下表。

#### 1. 简单阳离子类

原子的电子构型为 $ns^{1-2}$ 。包括碱金属和碱土元素。H与Be放在下一类。本类元素的突出地球化学特征是,其迁移形式和存在形式均只起简单阳离子的作用,表现以离子键为特征。主要集中于岩石圈。在各主要类型岩浆岩中的分配为:同族上部的元素集中于基性程度高的岩石,而下部的元素相对集中于酸性程度高的岩石。简称上部相对亲基性,下部相对亲酸性。

#### 2. 亲氧元素类

原子的电子构型为 $(n-1)d^{1-5}ns^{1-2}$ 。在地球化学作用过程中,其d电子全部或部分参与相互作用。因此,本类元素均构成高价阳离子,离子半径较小,电负性较大,常以配价键为特征。在迁移过程中以络合物的中心阳离子的形式出现或存在,都可呈氧化物、复杂氧化物、含氧盐。在地球不同圈层中的分布具有明显的特征:同族下部的元素集中于地壳,而愈是上部的元素愈容易集中于地球深部圈层。换一句话说,上部元素相对亲基性,下部相对亲酸性。这是亲氧元素在分布上的突出特点。本类元素一般不会构成硫化物,目前只发现在铁陨石中出现Cr的硫化物,而在地壳成岩矿作用中Cr是亲氧的。将H与Be也划在此类。

元素地球化学分类表

1 H 1s <sup>1</sup>	2 He 1s <sup>2</sup>											
3 Li 2s <sup>1</sup>	4 Be 2s <sup>2</sup>											
11 Na 3s <sup>1</sup>	12 Mg 3s <sup>2</sup>											
19 K 4s <sup>1</sup>	20 Ca 4s <sup>2</sup>	21 Sc 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	22 Ti 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	23 V 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	24 Cr 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	25 Mn 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	26 Fe 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	27 Co 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	28 Ni 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	29 Cu 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30 Zn 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	
37 Rb 5s <sup>1</sup>	38 Sr 5s <sup>2</sup>	39 Y 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	40 Zr 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	41 Nb 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	42 Mo 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	43 Tc 4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	44 Ru 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	45 Rh 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	46 Pd 4d <sup>10</sup>	47 Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48 Cd 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	
55 Cs 6s <sup>1</sup>	56 Ba 6s <sup>2</sup>	57-71 La-Lu 5d <sup>1-10</sup> 6s <sup>2</sup>	72 Hf 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	73 Ta 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	74 W 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	75 Re 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	76 Os 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	77 Ir 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	78 Pt 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	79 Au 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	80 Hg 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	
87 Fr 7s <sup>1</sup>	88 Ra 7s <sup>2</sup>	89-103 Ac-Lr										
		(1)		(2)		(3)		(4)		(5)	(6)	(7)

4  
Be  
2s<sup>2</sup>

.....原子序  
.....元素符号  
.....电子构型

5 B 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	6 C 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	7 N 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	8 O 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	9 F 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	10 Ne 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
13 Al 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	14 Si 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	15 P 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	16 S 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	17 Cl 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	18 Ar 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
31 Ga 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	32 Ge 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	33 As 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	34 Se 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	35 Br 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	36 Kr 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
49 In 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	50 Sn 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	51 Sb 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	52 Te 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	53 I 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	54 Xe 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
81 Tl 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	82 Pb 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	83 Bi 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	84 Po 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	85 At 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	86 Rn 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>

4 .....原子序  
Be  
2s<sup>2</sup>  
.....元素符号  
.....电子构型

(1) 简单阳离子类, (2) 亲氧元素类, (3) 亲铁元素类, (4) 亲硫元素类, (5) 两性元素类, (6) 阴离子类, (7) 惰性气体。

### 3. 亲铁元素类

原子的电子构型为  $(n-1)d^{5-10}ns^{1-2}$ 。

本类元素的特征是  $d$  电子在 5~10 之间, 凡  $d$  为 10 个电子者, 其  $s$  电子缺 1 或 2; 除共价键外, 常以金属键为特征。大部分元素均可在还原条件下构成天然金属和金属互化物。此类元素集中于地球深部, 集中于基性程度高的岩浆岩中, 集中于来自深源的各种岩石中。在富含硫的还原条件下可形成硫化物, 常与 As、Sb、Bi、Se、Te 等形成结合或共生。

### 4. 亲硫元素类

原子的电子构型为  $ns^2 \sim ns^2np^2$ 。此类元素共价键、杂化共价键很突出。在离子的电子构型中  $d^{11}$  起较大作用。可构成多种成因类型的硫化物矿床。迁移形式中  $[MeS_m]^{n-}$ 、 $[Me(HS)_m]^{n-}$ 、 $[MeCl_m]^{n-}$  等起较大作用。本类元素的特征之一是克拉克值相当低, 但却可形成富集程度相当高的金属硫化物矿床。地壳中 Sn 很特殊, 虽然它可呈黄锡矿—— $SnS$  的形式出现, 但比较少见。在许多情况下, 当其他亲硫元素均已构成硫化物时, 锡却仍以锡石—— $SnO_2$  的形式出现。As 的性质处于与下一类过渡的位置。

### 5. 两性元素类

原子的电子构型为  $ns^2np^{3-4}$ 。将 B、C、N、P、Al、Si 也划入此类。共同特征是, 原子价高, 离子半径小, 电负性大, 常呈络阴离子的中心阳离子, 在一定程度上起矿化剂的作用。本类元素杂化共价键突出。下部几个元素可呈阴离子, 上部元素虽呈阳离子, 但大多位于络阴离子之中。本类元素在酸性介质中显碱性, 而在碱性介质中显酸性; 既可呈阳离子, 亦可呈阴离子或呈络阴离子。戈氏分类将 B、Al、Si 划入亲氧元素, 从离子类型的角度是合理的, 但这三者的电子构型是属于  $p$  区的。而其他亲氧元素是处于  $d$  区中  $d^{1-4}$  的位置上。从 Al 与 Ga, Si 与 Ge, P 与 As 之间的关系看, 它们之间确有

一定的相似性, 因此不改变其位置似乎更合理。

### 6. 阴离子类

原子的电子构型为  $ns^2np^5$ 。O 与 S 也放在此类较好。在地质作用中, 尤其是深成作用, 它们都只起阴离子作用。化学键以离子键和配价键为特征。本类元素对金属元素的迁移与成矿起着极为重要的作用。O 与 S 既是主要的矿化剂又是主要的沉淀剂。F 与 Cl 是迁移金属的重要配位体。

### 7. 惰性气体

原子的电子构型为  $ns^2np^6$ 。

现将本分类做如下说明:

(1) 在周期表中的分类界线以虚线为好。因为元素周期律是由量变到质变的发展, 分类界线又是在量变过程中的“波浪起伏”中选择, 并非质变点。因而从这一类的末端到下一类的始端, 虽然有一定的差异, 但并非不可逾越。Mg、Ca 是基性、超基性岩中富有的元素, 相邻的 Sc、Ti、V、Cr 也具有此特征。W 与 Mo 分在两类, 有些气成热液矿床中, 它们又具有某些相似性, 如  $Ca[(W, Mo)O_4]$  的出现。但在重要矿床中, W 总是构成含氧盐, 而 Mo 总是构成硫化物, 在岩浆岩中, W 总是富集于酸性岩, 而 Mo 在基性岩中含量最高。将 Be 划入亲氧元素类而不放在简单阳离子类, 是因为斜对角线规律造成 Be 的一系列元素地球化学参数都与简单阳离子类差别较大, 而更类似于亲氧元素的特征。

(2) 各家分类常把 Cu、Ag、Au 划入亲硫元素中。戈氏把 Cu 当做典型, 称其为铜型离子, 亲铜元素。这是一种不确切的概念。因为 Cu 在成岩成矿作用中, 最常见的、最广泛出现的是  $Cu^{2+}$ , 其离子的最外电子层为  $3s^23p^63d^9$ ; 并不是 18 电子, 而是具有过渡型离子的典型特征。人们印象深刻的是多金属硫化物中的 Cu—Pb—Zn。然而地球不同圈层中元素的分布情况是: Fe、Co、

Ni,  $\Sigma$ Pt, Cu, Ag, Au常聚集在一起, 地核中高度富集; 愈是深成来源的岩浆岩, 上述元素含量愈高; 与基性、超基性岩有关的Cu—Ni硫化物矿床并不富集Pb与Zn, 而是富集 $\Sigma$ Pt, Ag, Au。这些事实说明, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au,  $\Sigma$ Pt同属一类。再从原子的电子构型和离子类型的特征上, 它们均属同类。

(3) 本分类强调了阴离子的作用, 并单独列为一类。过去文献中提到的惰性气体型的离子, 没有区分阳离子与阴离子。虽然这两种离子的电子构型表面上都是 $ns^2np^6$ , 但其地位与作用差别很大, 因而决定了其结合关系、共生规律以及富集规律有较大差别。阳离子与阴离子的结合、化分、相互作用是一个问题的两个侧面。近年来, 在地球化学研究中, 阴离子的作用, 实际上得到人们的极大重视。

(4) 本分类强调了简单阳离子的作用。它们有自己的特殊性, 单独划出来在理论上、实践中都更加合理。电子构型决定了其在化合物中的作用和地位均呈离子键。

(5) 分类切实基于周期表, 便于应用周期律。同族元素既有相似性, 又有自上而

下的规律性变化; 同周期中元素性质具有渐变性。这样, 对于周期表中某一位置上的元素性质, 就可以从上、下、左、右的对比中把握它, 便于应用。周期律不仅反映出电子构型的有规律变化, 而且也反映着原子核的结构特征和稳定程度。这与元素的分布量有直接关系。元素的化学性质是不需要讨论其分布量的, 但元素的地球化学性质, 尤其是微量元素的地球化学性质却必须讨论分布量。周期表中某一位置上的元素, 可从其位置推断其与上、下、左、右元素之间的量比关系。根据这种关系, 可以估计元素的存在形式, 共生规律, 尤其是微量元素的分配情况。有关元素周期律与元素分布、分配问题, 将另文详述。

(6) 亲氧元素类, 可以考虑分成4个亚类: ①Sc、Ti、V、Cr; ②Y与REE; ③铜系; ④Nb、Ta、Zr、Hf、W。

#### 主要参考文献

- [1] 戈尔德施密特, A. M., 《地球化学》, 科学出版社, 1959.
- [2] 谢有畅, 化学通报, 1979, 第2期.
- [3] 布赖洛, A. H., 《地球化学》, 地质出版社, 1982.
- [4] 徐光宪, 《物质结构》, 人民教育出版社, 1978.

#### 作者附言:

实用地球化学讲座的前几讲, 侧重于某些新方法、新认识。从本讲开始, 介绍元素地球化学基础方面的内容, 重点是周期表分析法。这既是基础, 又是一种地球化学研究法。长期以来, 元素地球化学方面的实际资料是很丰富的。元素含量、元素组合、元素对比值以及存在形式等, 虽然很多文献都有所涉及, 但是仍有大量信息未被挖掘。笔者深信, 掌握好周期表分析法是十分有益的, 应用领域也是广泛的。在可能的情况下, 讲座最后还会谈到新方法或新认识。

#### Periodic Law and Geochemical Classification of Elements

Liu Benli

The classical geochemical classification of elements and the problems emerged from such classification are discussed in the present paper. A new geochemical classification cart of elements is advanced by the author. A generalized explanation of basic characteristics for different groups of elements is also given.