



第7讲 元素周期律与元素地球化学参数

刘 本 立

(北京大学地质学系)

本文着重介绍了元素的离子类型、原子价、电负性等地球化学参数;结合周期律论述其变化规律,提出了一些新见解。同时,以实例说明元素地球化学参数的应用意义。

关键词: 元素地球化学参数;离子类型;原子价;电负性

地球化学最主要的是研究元素及其同位素在各种地质作用中的性状。元素的地球化学学习性是原子的电子构型所决定的。我们把从不同角度或侧面反映元素在自然界中的行为和状态的参数称之为元素地球化学参数。这些参数可作为了解和比较元素性质变化规律的基础。元素地球化学参数是决定元素习性、活动规律的内在因素。元素地球化学参数包括:离子类型、原子价、电负性、离子半径、化学键、配位数、电离势、极化系数、原子容积、离子密度、离子电位、能量系数等等。以下着重介绍离子类型、原子价和电负性,并结合周期律论述这些参数的变化规律。

离子类型

化合物是原子、离子、络离子之间的结合。它们相接触的、起作用的或者相互作用的是最外层和次外层电子。本文将离子的最外层和次外层电子的数量和状态用离子类型来表述。文献中往往只提到4种类型,实际上自然界中存在8种离子类型。

1. 惰性气体型的原子

原子的最外层为8个电子(第一周期为2个电子),原子的电子构型为 ns^2np^6 ,均

构成惰性气体。

2. 惰性气体型的阳离子

离子的外电子层为 ns^2np^6 。简单阳离子类和绝大部分亲氧元素属这种离子类型。当亲氧元素的变价离子保留 d 电子时,将不属此类。

3. 外电子层9~11个电子的过渡型离子

其离子的电子构型为 $ns^2np^6nd^{1-3}$,其原子的电子构型为 $(n-1)d^{1-5}ns^{1-3}$ 。由周期表可见,这类离子是亲氧元素上部与亲铁元素过渡部位的那些元素。从离子类型的角度看,它们作为亲氧元素类的一个亚类是合适的。

4. 外电子层13~17个电子的过渡型离子

其离子的电子构型为 $ns^2np^6nd^{5-7}$,其原子的电子构型为 $(n-1)d^{5-7}ns^{1-3}$ 。这种离子类型与亲铁元素相对应。

5. f区的过渡型离子

包括镧系与锕系。

6. 18型的离子

离子的电子构型为 $ns^2np^6nd^{10}$ 。这种离子对外界影响最大的是 d^{10} 。只对应一部

分亲硫元素和一价的Cu、Ag、Au。原子的电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^2$ 。

7. 18+2型离子

离子的电子构型为 $ns^2np^6nd^{10}(n+1)s^2$ ，经典著作中未注意这种类型。实际上，多数亲硫元素属此种离子类型。与18型离子有过渡，亲硫元素低价时为18+2型，高价时为18型。而高原子价的情况下并不表现亲硫。因此，文献中仍沿用“铜型离子”—18型，是不确切的，应该加以纠正。

8. 惰性气体型的阴离子

离子的电子构型为 $ns^2np^{(x+y)+6}$ 。 x 为3、4、5，这是原子原有 p 的电子数； y 对应为3、2、1，这是相互作用中得到的电子。这种离子不应与惰性气体型的阳离子混为一谈。阴离子类与部分两性元素与此类型相对应。

同一种元素由于价态不同可能属不同离子类型。例如， Cu^{1+} —18型， Cu^{2+} —17型； Pb^{2+} —18+2型， Pb^{4+} —18型； Mo^{4+} —过渡型， Mo^{6+} —惰性气体型。

原子和离子的不同类型有着深刻的地球化学意义。离子类型是主要的元素地球化学参数之一。对此应加深认识。笔者提出的元素地球化学分类与离子类型的划分接近一致。根据原子的电子构型和价态，可判断出任一种离子的离子类型。自然界的化学反应是以离子作用为主，离子的外电子层、电子的数量和状态，对于正、负离子的结合，显然要产生很大的影响。这要结合 s 、 p 、 d 、 f 电子云的状态和能量关系加以深刻理解。

在 Ca^{2+} 与 Zn^{2+} 、 Na^+ 与 Cu^+ 之间，从价态、离子半径，以及与价态和离子半径有关的许多参数都具有相似性。但是，大家都很熟悉，钙长石中 Zr^{2+} 极少存在，钠的矿物中极少有 Cu^+ 。反之亦然， Zn^{2+} 的硫化物中极少有 Ca^{2+} ， Cu^+ 的硫化物中极少有 Na^+ 。为什么有很多参数接近，但极少相互替换呢？关键是两者属于不同的离子类型。 Na^+ 与

Ca^{2+} 为惰性气体型的阳离子，而 Cu^+ 与 Zn^{2+} 为18型的离子。由上述可见，当我们对比两种元素的性质是以相似性为主，还是以差异性为主时，首先要对比、判断是不是同一种离子类型。实质上，从元素在周期表中的位置及其电子构型，就能迅速判断元素的类别，把握其主要性质。这对于分析、判断元素的共生、存在形式等有重要意义。

原子价与变价的规律性

在自然界中，绝大多数元素是以离子状态出现于各种化合物中，无论运动状态或相对静止状态都是如此。是离子状态，就有一定的化合价。对于化合价的理解，不能仅限于电子转移，要从相互作用的角度加以理解。自然界中相当多的元素离子是变价的。天然的无机化合物，毕竟是电价平衡的，例外的极少。晶体场理论以及配位场理论，对于了解过渡族元素的地球化学行为能提供方便。但是离子价态的不同，确实具有不同的行为；过渡族元素，只就其在自然界的表现而论，绝大多数都是变价的。如果离开变价问题，很多元素的地球化学行为就不能深刻理解。离子变价有时改变了离子类型，如 Cu^+ 与 Cu^{2+} ， Mo^{4+} 与 Mo^{6+} 。离子的不同价态往往使其性质上发生显著的变化，如 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} ， S^{6+} 与 S^{2-} 。离子变价往往敏感地反映出环境条件的改变，不同价态的离子，其存在形式、迁移形式、沉淀条件、共生组合等往往有明显差异，如 U^{4+} 与 U^{6+} 。因此，化合价和变价也是主要的元素地球化学参数之一。离子变价与原子的电子构型有关，也与环境有关。知价态而有利于判断氧化还原条件，依环境可以推断微量元素的价态，进而推断其最可能的存在形式。在实际应用中，可以根据原子的电子构型很快地判断其最可能的价态。周期表中有5部分元素的化合价和变价规律性值得特别注意。

(1) IVB、VB、VIB族元素上部低价

稳定,而下部高价稳定。如铬可呈 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} ,但自然界中 Cr^{3+} 最常见;钼可呈 Mo^{4+} 和 Mo^{6+} ,成矿作用中主要以 Mo^{4+} 形式出现;下边的钨始终以 W^{6+} 形式出现。这是由于屏蔽效应造成的。随电子层的增加核电荷对外层电子的吸引力变小。所增加的电子层起屏蔽作用。这种变价特征出现于亲氧元素与亲铁元素的过渡部位。

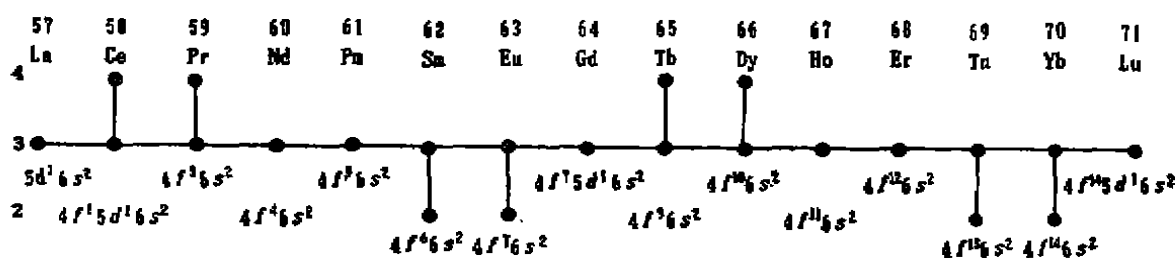
(2) 由 $\text{Cr} \rightarrow \text{Cu}$,原子价有逐渐降低的趋势。这是亲铁元素的变价规律,当为 d^5 以上时,随 d 电子的增加而更难于参与外界作用。因为内层充填是随电子数目的增加,原子半径减小;而原子序的增大,即质子数增加对外层电子的吸引力增强,造成其参与外界作用更加困难; Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^0 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 。例如,当磁铁矿与磁黄铁矿共生时,钴的价态与存在形式主要呈 Co^{2+} ,大部分要进入磁黄铁矿中。

(3) 亲硫元素中,同族上部高价稳定,而下部低价稳定。从本质上说,反映出下部元素更容易保留 ns^2 ,甚至还可以保留 np^{1-3} 。这是钻穿效应决定的。钻穿效应实际上就是一种回壁其他电子的屏蔽,钻穿效应的大小,主要是看该电子钻到核附近的机率大小。据计算,当 n 一定时, l 值愈小的轨道($s < p < d < f$)电子云钻到核附近的机会越多。这样,对于避免其他电子的屏蔽较好,因而轨道能量较低,较稳定。 n 愈大钻得愈深,轨道平均受核吸引力越强。吸引力大而便于稳定的保留而不参与相互作用。

因此,Hg、Tl、Pb、Bi的 ns^2 容易保留。甚至 np^{1-3} 在一定条件下也可以保留。除此而外,自然铋容易出现还同半充满有关。从另一角度说,这部分元素的下部都是经过多次内层充填,其结果使得有效核电荷增强很多,因为内层充填造成原子收缩,核电荷增加很多,原子半径不增大甚至减小,Hg、Tl、Pb、Bi又在镧系收缩之后,因而下部的元素低价稳定,甚至形成自然金属。总之,主量子数 n 愈大,角量子数 l 愈小,钻穿效应越显著,越容易保留外层电子,造成下部的元素低价稳定。

(4) 稀土元素的变价规律:其变价的主要特征是:开始有 f 电子、接近半充满;接近全充满时,价态最多。一般常为3价。这可由如下图式表达:

不难看出,La、Gd、Lu只能呈3价;Ce、Tb最容易呈4价;Eu、Yb最容易呈2价。应用REE配分,应用Eu的异常解释岩石成因、物质来源等可提供重要信息。60年代人们已经注意到,REE的分配主要受Ca的控制和影响。看来在REE中最容易受Ca控制的当属Eu。最容易脱离Ca的影响的当属Ce。富Ca且 f_{O_2} 低的环境中形成的岩石,不会出现Eu的负异常,而是平直的,甚至出现Eu正异常。前寒武纪,尤其是太古代、下元古代形成的岩石,或者是起源于地幔,或者与陨击作用有关,或者与当时的缺氧环境下形成的岩石,将不呈现Eu负异常。来自壳源的岩石,显生宙形成的岩石,在 f_{O_2} 较高情况下形成的岩石,将出现明显的Eu负



稀土元素变价规律图

异常。应用稀土配分规律解决岩石成因问题，不仅是个统计规律，而且在理论上主要是由于Eu容易呈 Eu^{2+} 而引起的各种变化。这反映出物质来源与环境条件的关系。相信，利用Ce、Eu、Tb、Yb等将会发掘出更多的尚未被充分了解的自然过程。

化合价是元素地球化学的主要参数之一。周期表中由4个量子数决定的电子构型是表示能量关系的，标示出这些亚层的电子可能全部或部分参予相互作用，由此能够判断出其最可能的价态。价态的改变使离子半径、电负性、配位数、离子电位、极性等参数，都要相应的发生变化，这些变化就决定了同一元素不同价态的几种离子具有完全不同的地球化学行为。离子变价受外界条件的影响，特别是Eh和pH。如 Fe^{2+} 的化合物常呈绿色、黄绿色、黑绿色； Fe^{3+} 的化合物常呈褐色、紫红色、红色。知道了铁的价态可以推断其他元素离子的价态存在形式和成生条件。

电负性

原子相互作用时，其外层电子要发生重新配置。原子对这些电子（价电子）吸引能力的大小称之为电负性。电负性愈高，吸引电子的能力愈强，即接受电子的能力强；电负性愈低，接受电子的能力愈弱，失去电子愈容易。因此，电负性值相差较大的元素之间相互作用时，电负性高者易形成阴离子，而电负性低者则形成阳离子，它们之间的结合形成典型的离子键。如果两种元素离子的电负性相当接近时，其价电子为两者所共有，形成共价键。在许多化合物中，常出现离子键与共价键的过渡类型，我们常常希望知道其比例关系。例如，当钾长石与石英共生时，氧的重同位素总是富集于化学键强的化合物中。上述两种矿物中根本性的差别在于Si—O与Al—O，已知Si的电负性值为1.8，Al为1.5，电负性值高者化学键强，石英的 $\delta^{18}\text{O}\%$

要大于钾长石。稳定同位素中还有阳离子效应，例如， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 同时与 CO_3^{2-} 结合形成碳酸盐矿物，在同族元素中上部的电负性大，因此当菱镁矿、白云石、方解石、菱锆矿共生时，其 $\delta^{18}\text{O}\%$ 依次减小。

电负性是表述原子在分子中吸引电子的能力。与原子的有效核电荷有关，电负性随有效核电荷的增加而增加，随离子半径的增大而减小。因此，可用 $K \frac{W}{R_i}$ 表示其大小。

式中K为常数，W为化合价， R_i 为离子半径。从物理意义上讲，此式表示离子球面单位面积上的电场强度。在周期表中原子价和离子半径的变化是有规律的。因而，电负性值也必然呈规律性变化。周期表中右上方各元素电负性均较大，容易形成阴离子；而左下方各元素电负性较小，因而形成化学活性很强的阳离子。同周期中电负性随原子序数的增大而增大；同族中愈下部的元素电负性愈小；变价元素，低价者电负性小，而高价者电负性大。在周期表中，斜对角线方向上电负性值相近。

对照元素地球化学分类表可见，各类元素的电负性值有一定范围。赵仑山教授依据电负性划分了元素的地球化学分类。

当利用电负性值对比元素性质时，要特别注意离子类型和价态。这两者差别较大，不易对比。如 Cu^+ 的电负性为1.8， Si^{4+} 的电负性也是1.8，但它们属于不同离子类型，不同价态、离子半径相差较大，因此它们之间无论迁移形式和存在形式均无相似点。

某些早期文献中曾以某一个参数来论述地球化学规律。例如，A.Г.Бетехтин(1954)，曾以电离势为主写了“论地球化学的基本规律”。V.M.Goldschmidt在30年代以离子半径为主论述了元素之间的关系——类质同象法则。A.E.Ringwood(1955)曾以电负性为主论述了“控制微迹元素在岩浆结晶过程中分配的原理”。这些名家从某个侧面的

论述,有其深刻的意义,至今仍值得一读。但都难免存在一定的局限性。认识一种元素的地球化学学习性,应从不同侧面、多方面或“全方位”的分析判断可能要准确些。

元素地球化学参数应用实例

例1 在某钒钛磁铁矿床工作时,有人认为90%以上的Co与Ni存在于硫化物中。经过反复选冶实验,只提取40~50%。解决这一问题的关键是钒钛磁铁矿矿石中Co、Ni的分配情况,为此应考虑以下因素:

(1) Co与Ni是微量元素,它们的迁移、沉淀、存在形式必然受与其性质最接近的常量元素Fe的控制。

(2) Fe在成岩成矿作用中的分配是:基性岩中可达8~10%,在早期结晶的Fe—Mg硅酸盐矿物常达 $n \sim n \cdot 10\%$;后期结晶的磁铁矿、钛铁矿常达 $n \cdot 10\%$;期后形成的硫化物只有1~3%。比硫化物高一个数量级的铁矿物和含铁矿物中,必然有相当数量的Co和Ni加入其中,呈分散状态。

(3) 从晶体场理论角度分析,二价阳离子的八面体择位能 $Ni > Co > Fe$ 。由于Ni与Co进入八面体位置在能量上比Fe更有利,因而Ni与Co将有相当比例加入Fe的矿物中。虽然Co与Ni是亲硫性较强的元素,但经过“早期”与“后期”两种分散机制后,残留到岩浆期后的Ni和Co能占50%已足够多。

(4) 矿石中主要由四类矿物组成:斜长石,磁铁矿、钛铁矿,Fe—Mg硅酸盐矿物,Fe的硫化物。将可能含有相当比例Ni和Co的矿物—硅酸盐、氧化物、硫化物,用仪器快速分选后,经准确测定,就能对Co与Ni的分配提出大致的估计。

例2 作者1959年曾对安徽省桃花山矿点作过评价工作。该铀矿点曾被认为是淋滤型而加以否定。后来重新评价时,注意到热液成因的可能性很大,主要根据是:中低温

热液蚀变相当发育;矿化与构造有关;次生铀矿物呈原生沥青铀矿的假象。但是,铀矿化点赋存于厚层的红色砂岩、粉砂岩中。这种特征反映氧化条件,而迁移过程中呈 $[UO_2]^{2+}$ 络合物形式,要发生沉淀需要还原介质。即当 $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$ 时才会形成沥青铀矿。因此,巨厚的红色层位中是否存在具有还原性的夹层成了关键所在。在区域上确实存在灰色的含细粒黄铁矿的粘土页岩夹层。后来查明,在矿化点的深部约80~100m处存在着产状平缓的粘土页岩层。故推断,该层位以下有可能存在原生铀矿。按地层产状、蚀变强弱、构造特征等设计了孔位。经验证,在预计部位打到了原生矿。这个矿点的评价成功,就实质而论,是把握离子的价态与环境的关系。 Fe^{3+} 的存在以红色、褐色为特征,标志着氧化环境;灰色、含黄铁矿的粘土页岩说明为 Fe^{2+} 的存在,标志着还原介质。 $[UO_2]^{2+}$ 络离子容易迁移,还原成 U^{4+} 易形成沥青铀矿,发生沉淀富集。

例3 60年代我国南方某些钨矿脉的深部发现Nb和Ta的富集;某些锡矿脉的尖尖处发现Ta的富集。对此可作如下分析:

(1) Nb、Ta与W同属亲氧元素,可能共迁移、共沉淀;

(2) Sn是亲硫元素中比较特殊的一个元素,其主要表现是亲氧的;与Nb、Ta、W一样同属酸性岩中富有的元素;

(3) W、Sn在矿脉的上部,而Nb、Ta在矿脉的下部与它们的电负性有关: $W^{6+} - 2.0, Sn^{4+} - 1.8, Nb^{5+} - 1.7, Ta^{5+} - 1.6 \sim 1.7$ 。上述元素迁移过程中,最容易形成F的络合物,当配位体相同时,络离子的稳定程度与电负性有关。电负性愈大,络离子愈稳定,迁移得远,容易在矿脉的上部富集;而电负性小者键合力差,络离子容易解体而在矿脉的下部先期沉淀。因此,W或Sn矿脉的深部出现Nb和Ta的富集存在着必然性。