

解读《地学元素和离子周期表》

金持跃

(金华职业技术学院, 浙江 金华 321007)

摘要:本文对最近出版、颇受国外学界关注的《地学元素和离子周期表》作了介绍。内容涉及其与传统周期表相比的优点、新的理论基础、构成、其中元素和离子的分类、揭示的地球化学型式与趋势、应用实例、存在的问题、及其对科研与地学教学的意义,即(1)它有助于启迪研究出其他学科的《元素和离子周期表》;(2)它本身将随化学等基础学科与测试手段的发展而进阶,从而解释更多的例外;(3)它是地球化学整体论的成果,是对地球化学、海洋化学、营养化学中的自然组合和趋势的综合,给地球化学普遍型式与趋势一种更清澈的多维标度下的透视。所以它对地球化学总体及更低层次分学科的研究都有指导意义,必将成为地质学的必修内容和地球化学的入门工具。它也是作为挂图模式的纲要视图的杰出案例。

关键词:地学元素和离子周期表;离子势;软硬阳(阴)离子

中图分类号:P59

文献标识码:A

文章编号:1671-3699(2006)01-0071-06

Understanding An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions

JIN Chi-yue

(Jinhua College of Profession and Technology, Jinhua 321007, China)

Abstract:This paper introduces the recently published, overseas academically attention-getting production *An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions*. It covers the table's advantages over the conventional analogs, the new theoretical bases, the makeup, the classification of elements and ions therein, the indicated geochemical patterns and trends, the cases exemplifying them, the existing problems and the significance for scientific research and geoscience education: it helps to instruct scientists to develop analogs in other fields; it itself will be upgraded with the developments of both basic theories in chemistry and geochemical testing instruments; it is a geochemical holistic product synthesizing natural groupings and trends in geochemistry, marine chemistry and nutrient chemistry, and rendering general geochemical patterns and trends a clearer multiscale perspective. Thus it is significant for the researches in the overall and subordinate levels of geochemistry, and will definitely become a requirement for geology majors and an introductory tool for studying geochemistry, and as a model for poster presentations it is an outstanding example of synoptic design.

Key words:An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions; ionic potential; hard or soft cations and anions

引言

自从 L. Bruce Railsback 在 *Geology* (2003 年 9 月第 31 卷 第 9 期)公开发表《地学元素和离子周期表》(即 An earth scientist's periodic table of

the elements and their ions)^[1]以来,这一研究成果引起了学界强烈反响和关注。《Nature》、《Science》、《Science News》、《The Guardian》等 17 家美欧主流学术期刊、媒体、网站都撰文评论。其中《Science News》将它作为封面新闻,《Discover Magazine》将它

选为2003年100大科学新闻之一。作为地质学者,我是怀着兴奋的心情看完L. Bruce Railsback的这一集大成之作。阅后感悟不少;鉴于国内尚缺乏介绍,故成此拙文,以资参鉴。

1 传统元素周期表应用于地学之弊端

在L. Bruce Railsback发表《地学元素和离子周期表》(以下一律简称《新表》)之前,传统元素周期表^[2,3](以下一律简称旧表)在地学中用处不大,因为它们不区分亲石元素、亲铁元素和亲铜元素,也不按自然产出环境(如地幔、海水或土壤)归类其富集元素,而且生物作用过程中必需的元素也没有适当加以归类标明,所以不能为洞察地球及其生物提供一个好的框架。旧表的另一弱点是:是按(不带电的)元素形式排布周期表;而地表或近地表的大多数物质的原子却是带电的。

2 Railsback《新表》的解决方案

《新表》^[4]克服前述旧表的弊端,将地球化学、海洋化学、营养化学中的自然组合和趋势表现得清楚了,因此可对地球科学中的化学进行更普遍的综合,将从地幔到土壤到海水的地球化学联系起来认识。《新表》在阐释地球化学型式时所用的基本概念之一是硬、软阳离子表现出的不同的成键作用,即:硬阳离子喜 O^{2-} ,而软阳离子喜 S^{2-} ;另一基本概念是阳离子有足够大的离子势与 O^{2-} 成键又不引起阳离子之间的排斥的程度。因此,与地幔和地壳中丰度最高的元素——氧的成键作用和配位作用主宰了许多地球化学演化趋势。

3 《新表》的构成

《新表》^[4]分主表、插图和图例三部分。主表从左至右分六个区块,即由稀有气体区(族)、硬阳离子区、过渡阳离子及软阳离子区、天然单质元素区、阴离子区,最后又回到稀有气体区(族)。V.4.7版之《新表》^[4,5]中有9幅插图,图例大于37种。在文献^[6]所给的网页还可查到用来说明《新表》用途和应用的10幅附图,其中的三幅已作为插图放入《新表》中。限于篇幅,没插入《新表》的概不附上,有兴趣的读者可自行查阅这些网页。翻译成中文的《新表》见图表

1。汉译过程中,若同一元素有不同价态的阳离子出现于周期表的不同矩形格子中,则不论英文原文是否对其以不同的离子名称相区别(如以ferric ion与ferrous ion分别称呼 Fe^{3+} 和 Fe^{2+}),一律以其价态来称呼,如ferric ion与ferrous ion的汉译名称是三价铁和二价铁; Re^{7+} 与 Re^{4+} 在英文原版中的名称都是Rhenium ion,但由于它们出现于周期表的不同矩形格子中,故汉译版的名称分别是七价铼和四价铼。由于同一元素几乎不存在不同价态的阴离子,所以其名称照英文原文直译;只有H⁻例外,原文为Hydrogen,翻译时按汉语习惯译为“负氢离子”。此外,为了节省空间与表面整洁,原文中的e.g.译为“如”,而原文中用来表示某离子存在方式的as,汉译时用方括号[]来表示。例如, Mo^{6+} 在英文版中的名称为Molybdenum e.g., as molybdate,汉译名为“六价钼,如[钼酸盐]”。下文只对主表作介绍,对图例和插图不再细述。

4 《新表》对离子和元素的分类

《新表》(图表1)与旧表相比最大的不同是按地球上出现的天然离子或单质元素排布。因此,有的元素或离子出现不止一次,有的多达五次。《新表》对离子和元素的分类大体按如下原则:

(1) 将除稀有气体族之外的元素或离子按电性分为阳离子、中性单质元素和阴离子三类,分别居表的左、中、右部。再按外层电子构型将阳离子分为硬阳离子(外层电子构型与稀有气体一致)和非硬阳离子(外层电子构型与稀有气体不同)。硬阳离子与配体络合的优先顺序为 $F > O^{2-} > N^{3-} = Cl > Br > I > S^{2-}$;常与有机配体之羧基的O配位。非硬阳离子再分为过渡阳离子和软阳离子。过渡阳离子剩下一些价电子,可能与 S^{2-} 或 O^{2-} 配位。软阳离子剩下较多价电子,与配体络合的优先顺序为 $I > Br > S^{2-} > Cl = N^{3-} > O^{2-} > F^{-}$;常与有机配体中之C配位。

(2) 离子势就是离子电荷与离子半径之比(Z/r),就是通常所说的离子的场强。它是离子的电荷如何紧密排布的量度。离子势越大,该离子吸引电性相反的粒子或者排斥电性相同的粒子的能力就越强。与离子势较小的阳离子相比,离子势较大的阳离子将更容易与水分子带负电的一端发生反应。在《新表》的硬阳离子区块,从左下往右上,离子势逐渐增大,硬阳离子在水溶液中的存在形式也依次改变,可分为四类:①形成可溶性水合离子的硬阳离子,

包括碱金属离子和除铍之外的碱土金属离子以及2+价的铁离子;②形成羟基络合物的硬阳离子,一般在水中的溶解性不好,包括 H^+ 、 Be^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} ;③形成可溶于水的氧基或羟基络合物的硬阳离子,如 $B^{3+}(B(OH)_3 \text{ 或 } B(OH)_4^-)$ 、 $C^{4+}(CO_2 \text{ 或 } HCO_3^- \text{ 或 } CO_3^{2-})$ 、 $Si^{4+}(SiO_4^{4-} \text{ 或 } Si(OH)_4^0)$ 、 $P^{5+}(PO_4^{3-} \text{ 或 } HPO_4^{2-})$ 、 V^{5+} 、 Nb^{5+} ;④形成可溶于水的氧基络合物的硬阳离子,如 $N^{5+}(NO_3^-)$ 、 $S^{6+}(SO_4^{2-})$ 、 $Cr^{6+}(CrO_4^{2-})$ 、 $Mo^{6+}(MoO_4^{2-})$ 、 $W^{6+}(WO_4^{2-})$ 、 $U^{6+}(UO_2^{2+})$ 。同理,在非硬阳离子区块的右上角,因其离子势较高,也划分出在水溶液中可与 $O^{2-}(\pm OH^-)$ 络合的阳离子,包括 $S^{4+}(SO_3^{2-})$ 、 $As^{5+}(AsO_4^{3-})$ 、 $Sb^{5+}(SbO_4^{3-})$ 、 $As^{3+}(AsO_2^-)$ 、 $Se^{6+}(SeO_4^{2-})$ 、 $Te^{6+}(TeO_4^{2-})$ 、 $Se^{4+}(SeO_3^{2-})$ 、 $Te^{4+}(TeO_3^{2-})$ 、 $I^{5+}(IO_3^-)$ 。

(3)《新表》还用不同颜色和符号的图例区别标示了以下不同产状的离子或元素类别:通常在残留土壤和残留沉积物中富集的离子;在深海锰铁质结核中比在海水中相对富集的离子;形成地壳过程中地幔里亏损最少的离子;岩浆岩中进入早期晶相的离子;岩浆岩中进入晚期晶相的离子;海水中丰度最高的前22种的溶质;平均河水丰度最高的前8种的溶质;可作为在细菌生长过程中起限制作用的营养素的溶质;海洋中可作为起限制作用的营养素的溶质;陆地上常量营养素溶质;陆地上微量营养素溶质;一些脊椎动物营养作用所必需的离子;地球大气中8种丰度最高的组成;形成简单氟化物矿物的阳离子;形成简单氧化物矿物的阳离子;形成简单硫化物矿物的阳离子;形成简单溴化物或碘化物矿物的阳离子;形成含氧酸盐矿物的阳离子;各自与 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 形成矿物的阴离子;与 K^+ 、 Na^+ 形成矿物的阴离子;与 Mg^{2+} 形成矿物的阴离子;与 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 形成矿物的阴离子;与 Si^{4+} 形成矿物的阴离子;分别在古代、从中世纪至1862年和1963年后就被认识以天然单质矿物出现的元素;分别与Fe、Cu、Os、Pt、Au形成天然矿物合金的元素;可能与S或O构成地核大部的元素。

5 《新表》揭示的地球化学型式与趋势

总的来说,靠《新表》左侧的粒种(英文原词为species,有的译为核素、物类、物种,为元素的表现形

式——离子和单质原子或分子.)是氧化产物,而靠右侧的粒种是还原产物。如在表的左侧,硫和氮的形式分别是硫酸盐中的 S^{6+} 和硝酸盐中的 N^{5+} ,而在右端却是 S^{2-} 和 N^{3-} 。在阳离子中,呈最高氧化态的 Ti^{4+} 、 Mo^{6+} 、 U^{6+} 在最左端的区块,而 Ti^{3+} 、 Mo^{5+} 、 U^{5+} 却较右而落于过渡阳离子区块。更为有意义的对照是,从空间上思考,表左侧是“地球表面的氧化态”,右侧是“地球内部的还原态”;从时间上思考,左侧是“从现代至晚元古代”,右侧是“从前太阳系至太古代至早元古代”。虽然这是一种带有许多例外的大概括,但对通过看表来理解某些地球化学和宇宙化学规律性是有用的。

(1)离子势介于3至10之间的许多硬阳离子和过渡阳离子形成氧化物矿物,它们集中于土壤、锰铁质结核和进入岩浆岩的早期晶相,在地幔中亏损最少,在《新表》中以红棕色图例符号标志,从而构成一条红棕色带。在此带中硬阳离子形成的氧化物熔点最高,溶解度最低,硬度最大,总模量最大。

(2)离子势小于4的硬阳离子形成氟化物矿物,有的在河水或海水中丰富,有的为重要的营养素。离子势大于8的阳离子或在海水中丰富,或且为重要的营养素,或且形成象硫酸盐、磷酸盐那样的含氧酸盐。这两类阳离子在《新表》中以蓝色或绿色图例符号标志,从而构成蓝绿色带。之中的硬阳离子与亲石元素重叠,而过渡及软阳离子在总体上与亲铁元素和亲铜元素重叠。

(3)离子势等值线从硬阳离子区延伸至过渡阳离子区,红棕色带也随此延伸,因为离子势介于3至8之间的过渡阳离子也形成氧化物矿物,集中于土壤、锰铁结核和进入岩浆岩的早期晶相,等等。而最低的离子势等值线(1~2)圈出了软阳离子,它们包括造币金属(Cu、Ag、Au),形成以黄色方块(标志形成硫化物、溴化物和碘化物矿物的离子)为特征的区域中心。

(4)《新表》揭示的最普遍的认识是:地球表面的化学风化作用与地球将地幔与地壳相分离的演化从地球化学的角度上来看是大致相同的过程,即都是将具有低离子势或高离子势的硬阳离子和过渡阳离子与具有中等离子势的阳离子相分离的过程。其结果是①许多具中等离子势的阳离子在地幔和地球表面土壤里的集中(表中的红棕色带);②具有低离子势或高离子势的硬阳离子和过渡阳离子最终被排到大洋中(表中的蓝色带)。此过程在大洋中还在继续,表现为具有中等离子势的阳离子被分

离进入锰铁结核,并且在海水中的居留期较短。

(5) 地球的另一大作用即生物作用也与此相仿。因为生命的开始和大部分进化在水溶液中进行,并且化学物质必须溶解后才能穿透细胞膜,所以生命一直在利用并依赖着可溶性的化学形态。因此生命必需的营养质(表中的绿色符号)与自然水体里溶解的化学物质类型(表中的蓝色符号)相重合。一些生命体在走向陆地的进化中将已置身于由化学风化带走这些营养素的土壤环境。这结果对喜水植物来说是个谜:富含营养素的土壤在没有风化作用带走营养素的干旱地区相当常见,而具有对生物有利的湿润条件的土壤却以淋滤走营养素为特征。举例阐释这个进化难题的是动植物都利用 ± 1 价的离子:现代农民普遍都施含钾肥料促植物生长,脊椎动物经常光顾盐碱地来补钠离子,前现代社会将NaCl作为珍贵品买卖。现代人仍然继续这一趋势:用加I食盐,喝加F水,饮含K⁺的运动饮料,甚至服Li⁺药丸。

6 《新表》应用举例

6.1 不同类型阳离子的特性举例

Ca²⁺等一些硬阳离子存在天然氧化物与硫酸盐矿物却不存在硫化物矿物,而铂族离子存在天然硫化物矿物却不存在天然氧化物。硬、软阳离子的区别也表现在插图3和6中:具中等离子势的阳离子的氧化物熔点从硬阳离子至过渡性阳离子至软阳离子降低。插图8表明可以从区分硬、软阳离子来推测卤化物溶解度的相对大小,即:硬阳离子卤化物的溶解度从F至I增加,软阳离子卤化物的溶解度从F至I减少。软阳离子Cu⁺和硬阳离子Na⁺的电价与半径几乎一致,故离子势很相近,但Cu⁺不能在斜长石中与O²⁻成键置换Na⁺;软阳离子Tl⁺和硬阳离子K⁺的电价一致、离子势相近,但Tl⁺不能置换K⁺。

6.2 硅的特殊性

硅的独特性是指它丰度高(地壳中丰度第二高),离子势处于临界位,即介于相对不溶的中等离子势的阳离子与形成可溶性基团的高离子势的阳离子之间。具体表现在三方面:

(1) Si⁴⁺既在风化残留物(如砂、砂质土和高岭土)中富集,又在自然水体中富集,如在河水中硅的溶解量在所有溶解物质中排在第二位高,在海水中排在第11位。

(2) 在岩浆岩岩石学中也有重要意义。大多数岩浆成因矿物是硅酸盐,但其中最先结晶相(如尖晶石和铬铁矿)不含一点硅。在最先结晶的硅酸盐矿物橄榄石(Mg>Si)和钙长石(Ca+Al>Si)中Si⁴⁺也不占多数;只有在晚期结晶相Si⁴⁺才在阳离子中占多数。只有在鲍文反应系列的末端在不相容元素进入固相后,SiO₂才以石英生成。在硅酸盐岩浆结晶过程中,Si⁴⁺具有轻微的不相容性是因为Si⁴⁺处于形成稳定氧化物之离子势上部边界。实际上,与Si⁴⁺仅相隔一步的C⁴⁺、N⁵⁺、P⁵⁺在岩浆岩中都是不相容的。

(3) 植物生理学上的有趣特征。Si⁴⁺丰度很高,又在溶液里可溶(溶质为(Si(OH)₄⁰))而被植物根系吸收,但在植物湿组织里却溶解度太低而积淀出被叫作植物岩的蛋白石硅团。

6.3 金的极端性质

金的极端性是指其含量极端稀少,Au⁺离子势极端低,Au⁺在硬软阳离子谱系中是极端软的阳离子。因此,Au不形成氧化物矿物,Au单独也不形成硫化物;唯一可与假想的AuS₂对等的是两个AuTe₂矿物和一个Au₂Bi矿物。Au对大阴离子的喜好也表现于在溶液中广泛与Cl⁻络合;正是靠这种络合形式来大量运移金才形成了金矿床。另一方面,Au对氧的冷淡是人类视之为贵重的原因之一——尽管几个世纪暴露于O₂中它却依然闪闪发亮。

6.4 Fe、Mn、Ce作为古氧化还原指示元素

《新表》中对阳离子的区分和对离子势的考量说明了一些阳离子为何被广泛用来估算古氧化还原条件。Fe、Mn是可形成非硬阳离子的丰度最高的元素。Fe³⁺的性状与参与成壤和形成氧化物矿物的Al³⁺相似,但Fe²⁺的性状与可风化、可溶解的Mg²⁺相似。Ce的丰度不如Fe、Mn高。Ce³⁺的水溶性比Ce⁴⁺好。Ce³⁺可形成氟化物矿物,此性质与K⁺、Na⁺类似;而Ce⁴⁺可形成氧化物矿物,此性质与Al³⁺、Sc³⁺类似。

6.5 铀、钍及测年问题

铀系法放射性测年是对年龄小于50万年的物质定年的一种有用方法。但此法的一个问题是在地表U以U⁶⁺存在,所以形成可溶性的氧络合物UO₂²⁺;相反Th以Th⁴⁺出现,是不可溶的。因此,母体U通常从矿物中丢失而子体Th却保存下来,从而给出不正确的偏老的年龄。这个问题从旧表看不明显,但在《新表》中却可以预测,因为U⁶⁺落在具高离子势、相对可溶的硬阳离子构成的兰绿色带内,而Th⁴⁺落在具中等离子势、相对不溶的离子构成的红棕色

带内。

6.6 从硅酸盐到硒酸盐

沿着 $Z/r=8$ 的离子势等值线从 Si^{4+} 到 V^{5+} 到 Mo^{6+} 到 Se^{6+} , 不管是硬阳离子还是非硬阳离子, 都与 Si^{4+} 一样离子势处于临界位, 既有氧化物矿物又有含氧酸盐矿物, 并且是脊椎动物的必需营养素。但 Se^{6+} 却不同, 它大致处于 $Z/r=16$ 的离子势等值线上, 因而与 P^{5+} 、 S^{6+} 相似, 有含氧酸盐矿物, 也是重要的营养素, 但不形成氧化物矿物。

6.7 氯的奇特作用——杂而不精

Cl 在地壳中的丰度没有 F 高, 但在大多数自然水体里 Cl 的丰度比 F 高。造成这一悖论的原因可从《新表》中窥出端倪。Cl 占据《新表》右侧阴离子的中间位, 所以它与硬阳离子配位形成可溶性的矿物, 如石盐和钾盐; 也与软阳离子形成相对稀少的矿物, 如氯银矿 $AgCl$ 。相比之下, F 与硬阳离子构成强键来形成如萤石这样不溶性的矿物, 而隔离于其中, 所以在自然水体里丰度相对较低。而 Cl 与硬阳离子与软阳离子都不构成强键, 只能形成相对可溶性的矿物, 所以它在自然水体里丰度相对高, 并且只有当它和与其成弱键的 Na^+ 达到饱和时才析出石盐。

7 《新表》问世的意义

(1) 目前对元素周期表的改进方案多如牛毛, 它们都从表面排布与美观的角度出发的。象《地学元素及离子周期表》这样从某个学科实用的角度出发而作的较少^[7]。因此, 其他学科也可能受启发、研制出类似的较综合的图表, 如《月球或火星元素和离子周期

表》、《生物学或材料科学元素和离子周期表》等。

(2) 软硬酸碱理论与离子势的概念是《新表》的两大基础。因此化学基础学科的进一步发展(如软硬酸碱的定量标度)必将带动《地学元素及离子周期表》进阶。而进阶后的《地学元素及离子周期表》应尽可能多地解释上述与以后新出现的例外。

(3) 现有的地球化学测试结果是《新表》的事实基础。而目前的许多测试都不是高温高压下的现场测试, 故与实际之间可能有较大的偏差。因此, 随着测试手段的完善, 《新表》也将进一步改进。

(4) 《新表》的诞生对地质学、特别是地球化学科研与教学有重大的指导意义。它是对地球化学、海洋化学、营养化学中的自然组合和趋势的综合, 是地球化学整体论的成果, 所以它对地球化学总体及更低层次分学科的研究都有指导意义。它必将成为地质学的必修内容和地球化学的入门工具。它是作为挂图模式的纲要视图的杰出案例^[8]。它给地球化学普遍型式与趋势一种更清澈的多维标度下的透视。目前的大学教育太偏重片面的知识, 特别是“摩登”的知识, 却忽略整体性、历史性的科学架构。《新表》为我们克服这一弱点做了好榜样。

鸣谢 作者对《地学元素和离子周期表》汉译得到其原作者美国左治亚大学地质系教授 L. Bruce Railsback 的同意和支持以及英文版版权所有方美国地质调查局发行部主任 Jon Olsen 先生的默许。Railsback 教授不但给作者赠送了英文版《地学元素和离子周期表》的巨幅挂图以及提供 v.4.9 版本的底稿, 而且解释了作者对版权的疑虑和翻译过程中遇到的问题。在此深表谢意!

参考文献:

- [1] L Bruce Railsback. An earth scientist's periodic table of the elements and their ions[J]. Geology, 2003, 31(9): 737-740.
- [2] Courtney A. A brief history of the development of the periodic table [EB/OL]. <http://www.wou.edu/las/physci/ch412/perhist.htm>, 1999.
- [3] L Bruce Railsback. Sources of information used in constructing table, and related notes: GSA Data Repository item 2003109[EB/OL]. www.geosociety.org/pubs/ft2003.htm, 2003.
- [4] L Bruce Railsback. the new version of The Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions with pop-ups[EB/OL]. <http://www.gly.uga.edu/railsback/PTPopups2.html>, 2004.
- [5] L Bruce Railsback. Accompanying text to an Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions[M]. Geological Society of American Map and Chart Series MCH092, 2004.
- [6] L Bruce Railsback. An earth scientist's periodic table of the elements and their ions [EB/OL]. <http://www.gly.uga.edu/railsback/PT.html>, 2005.
- [7] Alexandra Goho. Attempts to change the periodic table raise eyebrows [EB/OL]. <http://www.sciencenews.org/articles/20031025/bob9.asp>, 2003.
- [8] Rhodes D D, Arrowsmith J R. The Synoptic View as a Model for Poster Presentations Eos Trans. AGU, Fall Meet. Suppl[J]. Abstract, 2004, 85(47).

