

(1) 亲氧性与亲硫性的过渡 周期表自左向右亲硫性增强, 亲氧性减弱, 自右向左相反。如四周期Sc、Ti仅成氧的化合物。V绝大部分成氧的化合物, 硫化物极少。Cr只在铁陨石中成稀见的辉铬铁矿(FeCrS_4)。Mn只在缺氧、高硫条件下才成硫锰矿(MnS)。Fe的亲氧、亲硫性相近, 富氧或氧化条件下与氧结合, 富硫或还原条件下与硫结合。Co、Ni亲硫性大于亲氧性, 优先和硫结合。Co在氧化条件下可成氧化物, Ni在自然界则不见氧化物。Cu是典型亲硫元素, 绝大部分与硫化合, 氧化物少而不稳定。

(2) 化学活泼性与化学惰性过渡 以 ΣPt 、特别是Ir为中心, 在周期表中向上、向右化学惰性减弱, 活泼性增强。六周期化学惰性向右还延续到Hg、Pb和Bi。 ΣPt 为惰性金属, 化学活泼性很差, 主要成自然元素或金属(半金属)互化物。向上在陨石中可见自然铁, 向右上Cu、Ag可成自然元素。向右Au主要成自然金。自然汞、自然铅少见, 自然铋较常见。

(3) 离子键、共价键与金属键的过渡 亲氧、亲硫性的过渡实质是离子键与共价键的过渡。与化学惰性的过渡实质是与金属键的过渡。本类元素化合物的键性很复杂, 不仅不同元素间键性不同, 而且某些键本身也具有过渡性。左半部元素的化合物以离子键成分为主, 愈左上所占成分愈高, 如Sc。自左向右共价键成分增大, 愈右上所占成分愈高, 如Cu。向上向下、向右向左至Ⅷ族, 金属键成分增加, 以Ir为最高。

(4) 酸性与碱性的过渡 元素的酸性即非金属性、成阴离子或络阴离子的性能。碱性即金属性、成简单阳离子的性能。大多数过渡元素呈酸、碱“两性”, 既能成简单阳离子, 又能成络阴离子, 因外界pH条件而变。自然界水体中, 哪些元素易成阳离子, 哪些易成阴离子, 需要什么pH条件, 要看它与 H^+ 争夺氧的相对能力。能力不同, 形成物的形式及酸碱性各异, 同时破坏了水中 H^+ 和 OH^- 的相对平衡, 使之具一定的pH值。这种与 H^+ 争夺氧的相对能力, 可用它的离子电位(π)来衡量, π 相当于离子单位面积上的电荷数, 因之正比于电价(W), 反比于离子半径(R_i)。 $\pi = W/R_i$ 。

不同 π 的离子在水溶液中行为如下:

① $\pi < 1.5$ 的离子: 排斥不了 H^+ , 吸引不了 O^{2-} , 只能成简单阳离子, 为强碱元素。过渡元素不属此类。

② $1.5 < \pi < 2.5$ 的离子: 只能排斥部分 H^+ , 可成碱式阳离子, 弱碱溶液中沉淀氢氧化物, 为弱碱元素。如 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等过渡元素。

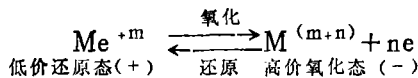
③ $2.5 < \pi < 4$ 的离子: 基本上还争不过 H^+ , 除非在强碱条件下, 大量 OH^- 加入夺取 H^+ , 它就不能成络阴离子。在弱酸性条件下仍成简单阳离子, 弱碱至弱酸时成氢氧化物。为两性偏碱元素。如ⅢB的 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 TR^{3+} 及 Th^{4+} 等过渡元素。

④ $4 < \pi < 10$ 的离子: 与 H^+ 争夺 O^{2-} 的能力已接近, 在弱碱条件下, 只要有少量 OH^- 加入夺取 H^+ , 即可成络阴离子。酸性条件下才成简单阳离子。酸性增强成氢氧化物。为两性偏酸元素。如大部分过渡元素 V^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 U^{4+} 、 V^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 U^{6+} 、 W^{6+} 、 Mo^{6+} 、 Re^{6+} 等。

⑤ $\pi > 10$ 的离子: 吸引 O^{2-} 的能力已大于 H^+ , 故能排斥 H^+ , 成络阴离子, 不成简单阳离子, 为酸性元素。过渡元素不属此类。

(5) 高价与低价的过渡 大部分过渡元素具多价性, 因外界氧化还原条件而变价。氧化还原反应的实质是电子的转移, 没有变价元素的存在, 就不能发生电子得失的电化学反应, 虽然自由氧浓度增高, 也不起氧化还原作用。氧化还原反应一般以半反应式表示($\text{Me}-$

金属元素)：



低价还原态失电子变为高价氧化态，正价增高（负价减低），自己被氧化，对方被还原。高价氧化态得电子变为低价还原态，正价减低（负价增高），自己被还原，对方被氧化。发生电子转移的双方是一对矛盾，互为得失电子，相互依存而制约。氧化还原也是一对矛盾，有被氧化的一方，必有被还原的一方，缺一不可。通常在氧化环境中，亲氧性强的元素被氧化，亲氧性弱的元素被还原，这就是黄铜矿($\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$)在氧化带变为辉铜矿(Cu_2^{1+}S)和赤铁矿($\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$)组合的原因。

氧化还原反应时，还原态（+极）和氧化态（-极）之间有一定电位差，电子自动从+极流向-极所做的电功，称为氧化（还原）电位（ E_h ），以（ eV ）计。每一氧化还原（半）反应式都有一定的 E_h 值， E_h 愈大，表示氧化还原能力愈强。两种变价元素的半反应式 E_h 相差（ ΔE_h ）愈大，氧化还原反应愈易发生。不同过渡元素在不同 E_h 条件下价态不同，由于自然界不能象实验室那样任意调节 E_h ，所以过渡元素常见的价态有限（见表）。

（二）

这些复杂的过渡性，是本类元素原子结构、特别是外电子层结构所决定的。外电子层的特征电子排布见表。通式可写作 $(n-1)d^{1 \rightarrow 10}ns^{0 \rightarrow 2}$ （ $n=4 \rightarrow 7$ ）。价电子层有五个 d 、一个 s 、三个 p （七个 f ），共九个（十六个）轨道，这些轨道能级相差不多，从能量上看， $np > (n-1)d > (n-2)f > ns$ 。

这些轨道有的本是空着的（如 np ，有时部分 d ），有的只充填了一个未成对电子（如 s 、 d ），有的经过激发后可以腾空出来，接收其他元素的独对电子（如 d ）。因此，在外界不同电场影响下，便会发生各种电子转移方式、电子云重迭变形和轨道杂化或分裂，导致了各种过渡性的表现。

（1）同周期自左向右，元素核电荷数顺序增一，外电子数也相应顺序增一，但均在 $(n-1)d$ 、 $((n-2)f$ 或 $ns)$ 轨道中充填，核与核外电子双方因质量与电荷增大，相互吸引增强，使原子半径逐渐减小（见表）。左部开始几族对价电子吸引较弱，半径较大，电子易失去，故离子键成分高，亲氧性强。右部最后几族对价电子吸引增强，电子不易失去而可共用，外层电子多、电荷高、半径小，因之极化能力强，能使大阴离子（如 S 、 Se 、 As 等）被极化变形，电子云重迭变形，轨道杂化。所以共价键成分高，亲硫性强。

（2）同一层随外电子增多半径收缩的趋势，在六周期、特别自 La 至 Lu 更为显著（见表），称为“镧系收缩”。使以后的 Hf 至 Pt 虽再进行充填，而添一新层的电子排斥，抵消不了吸引的影响，半径仍缩。这就导致了下列结果：

①五、六周期同族元素半径相同或极近，使之相互代替在体积因素上更为有利，成矿作用中常常很密切地共生。如 $Zr-Hf$ 、 $Nb-Ta$ 、 $Ru-Rh-Os-Ir$ 、 $Pd-Pt$ 、 $Ag-Au$ 等（ $Mo-W$ 仅在一定条件下才密切共生）。

②ⅥB以前的元素在自然界价态高（ $3^+ \rightarrow 6^+$ ），以后的元素价态低（ $2^+ \rightarrow 0$ ）。特别是 La 系收缩后的元素，在自然界常见价态比周期表允许的要低。如自然金（ Au^0 ）最常见，

而 Au^{1+} 、 (Au^{3+}) 化合物少见。五周期同族的银则常呈 Ag^{1+} （辉银矿、角银矿、淡红银矿、浓红银矿等），自然银（ Ag^0 ）较少于自然金， Ag^{2+} 化合物少。

③Ⅷ_B（d 轨半充填）后，六周期（其次五周期）Ⅷ族，电子层、d 电子多，吸引强，半径小，丢失的电子少，自由电子在正离子间弥漫，因之 ΣPt 金属键性和化学惰性显著。向上向右各元素吸引虽渐弱，而半径仍小，极化力仍强，电子共用，向共价键过渡（如Cu）。向左向上各元素吸引既弱，半径又较大，极化力弱，电子可失，向离子键过渡。

（3）ns、 $(n-2)f$ 、 $(n-1)d$ 、np 能级相差不大，其中除轨道全空（ s^0 或 p^0 ）、半充满（ s^1 或 d^5 、 f^7 ）、全充满（ s^2 或 d^{10} 、 f^{14} ）的状态比较稳定外，其他状态在不同电场下，电子较易于或多或少地丢失，因之过渡元素呈多价性和变价性。

（4）d 与 p 比 d 与 s 的能量相差小，激发后 d 电子优先跳到 p 轨，使 d 轨腾空。或者几个 d 轨都不成对的电子集中在少数 d 轨中成对，空出其他 d 轨来容纳他种元素的独对电子，发生各种轨道杂化形式，形成各种络合物和复杂化合物。由于五个 d 轨电子云形状和方向不同，形成的共价键也具方向性，使得过渡元素具有不同数目的配位。一般以四次（四面体形式）和六次（八面体形式）配位最为常见。

（三）

这些性质在找矿地球化学中有多方面的应用。例如：

（1）判断元素的存在形式 偏碱性、亲氧性强的 Sc 可在基性或碱性 岩浆岩中进入硅酸盐矿物晶格，成矿作用中进入 Y、 ΣY 、Ti、Zr、Nb、Ta 的复杂氧化物中，黑钨矿矿渣中可以回收 Sc。斑岩铜、钼矿的母岩，弱碱性的 Cu60% 是花岗闪长岩类，而偏酸性的 Mo 则多为花岗岩类。强亲硫性的 Cu 不进入硅酸盐，只呈微裂隙硫化物细脉，而亲氧性较 Cu 强的 Mo，除了成硫化物细脉外，也可进入长石晶格。钒钛磁铁矿矿床、铬铁矿矿床中的 ΣP ，主要为 Ru、Rh、Os、Ir，可进入氧化物晶格或呈自然元素、金属互化物的显微包裹体。而铜镍硫化矿

离子	轨道杂化	配位型	实例
d^{10} Zn^{2+} Cu^{1+} Ag^{1+} 等	sp^3	四面体	闪锌矿 ZnS 、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$
d^9 Cu^{2+} Ag^{2+} 等	dsp^2	四面体 正方形	黄铜矿 CuFeS_4 黑铜矿 CuO
d^8 Ni^{2+} Pd^{2+} Pt^{2+} 等	dsp^2	正方形	硫铂矿 PtS 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$
d^6 Fe^{2+} Ru^{2+} Os^{2+} Co^{3+} Pd^{4+} Pt^{4+} 等	d^2sp^3	八面体	黄铁矿 FeS 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

（下转第12页）

集成工业矿体。然而，下石炭统底部和泥盆系均为灰岩和白云岩，对成矿有利。同时，据现有资料，该地段指示元素锰含量随深度增加而增高（表5），所以在该地段深部热

锰含量与深度的关系 表5

深度 (米)	锰含量 (%)
0~280	0.001~0.008
280~370	0.001~0.097
370~555.57	0.15~0.554

液菱铁矿的工业矿体存在可能性很大。

3. 矿区北西延展部位珠市河背斜，是与水杉背斜同一体系，伴随背斜广泛发育有北西向断裂，现在在北西向断裂中亦已发现有热液菱铁矿矿化和矿点，如三望坪、发达等地，是找矿的有利地段。

4. 北西向的垭都一窝颇背斜现已发现菱铁矿床，其南东延长地段，与观音山邻近的陡箐—堕脚背斜上的有利部位，寻找热液菱铁矿，也是一个不可忽视的地区。

（上接第20页）

床中的 ΣPt 以Pd、Pt为多，可与S、Se、Te、Sb、Bi等结合。这是找Pd、Pt的指示元素。

（2）根据共生元素的分异条件找矿 Zr和Hf、Nb和Ta地球化学行为极相似，但前者轻、迁移远，后者重、迁移近，故可用Zr/Hf、Nb/Ta分带，比值愈大离矿源愈远。Zr—Hf比Nb—Ta偏碱性，故Zr—Hf的母岩比Nb—Ta的偏碱性，Nb—Ta的母岩比Zr—Hf的偏酸性。Au比Ag化学惰性强，氧化带中Ag比Au活泼，易淋失或下降，故砂卡岩铜矿铁帽及氧化带愈上部Ag/Au愈低。Fe比Cu亲氧，Cu比Fe亲硫，故地表的巨厚磁铁矿体，深部常可变为黄铜矿—磁黄铁矿矿床。

（3）特征矿物的成因或找矿指示 硫锰矿（MnS）指示高硫缺铁、缺氧的还原环境。黑铜矿（CuO）指示弱碱性、弱氧化环境。绿色铁菱锌矿（Zn,Fe）（CO₃）是近矿指示，而褐铁矿染白色菱锌矿Zn（CO₃），则无找矿意义。蓝黑色粉末状蓝钼矿（Mo⁴⁺Mo⁶⁺O₈）指示酸性的较深部辉钼矿床氧化带。霓石Na〔Fe³⁺Si₂O₆〕指示Si和Al不足、Na过剩的钠交代作用等等。

（4）根据变价性找富矿 例如按含铜%排列：

辉铜矿	铜蓝（CuS）	斑铜矿（Cu ₅ FeS ₄ ）	黄铜矿
$Cu_2^{1+}S > Cu^{2+}[S-S]^{2-} \cdot Cu_2^{1+}S > Cu^{2+}Fe^{2+}S_2 \cdot 2Cu_2^{1+}S \gg CuFeS_2$			
79.8	66.4	63.3	34.5

实质上富铜矿物均含Cu¹⁺，完全是Cu¹⁺的最富，其次的Cu¹⁺、Cu²⁺并存；单硫（S²⁻）和对硫〔S—S〕²⁻并存，这是弱氧化条件的指示。因此找富铜，对斑岩铜矿要找次生富集带，对砂岩铜矿要找慢速到快速沉积的转折部位。这也是辉铜矿—斑铜矿—黄铜矿—黄铁矿分带的原因。