



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 $s^2 p^6 d^{10}$ ，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 $s^2 p^6 d^9$ ，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、 Σ 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 ¹		4 Be 2s ²		原子序元素符号电子构型										2 He 1s ²																																																																	
3 Li 2s ¹		12 Mg 3s ²		21 Sc 3d ¹ 4s ²		22 Ti 3d ² 4s ²		23 V 3d ³ 4s ²		24 Cr 3d ⁵ 4s ¹		25 Mn 3d ⁵ 4s ²		26 Fe 3d ⁶ 4s ²		27 Co 3d ⁷ 4s ²		28 Ni 3d ⁸ 4s ²		29 Cu 3d ¹⁰ 4s ¹		30 Zn 3d ¹⁰ 4s ²		31 Ga 4s ² 4p ¹		32 Ge 4s ² 4p ²		33 As 4s ² 4p ³		34 Se 4s ² 4p ⁴		35 Br 4s ² 4p ⁵		36 Kr 4s ² 4p ⁶		5 B 2s ² 2p ¹		6 C 2s ² 2p ²		7 N 2s ² 2p ³		8 O 2s ² 2p ⁴		9 F 2s ² 2p ⁵		10 Ne 2s ² 2p ⁶																																	
11 Na 3s ¹		19 K 4s ¹		37 Rb 5s ¹		55 Cs 6s ¹		87 Fr 7s ¹		88 Ra 7s ²		(1)										13 Al 3s ² 3p ¹		14 Si 3s ² 3p ²		15 P 3s ² 3p ³		16 S 3s ² 3p ⁴		17 Cl 3s ² 3p ⁵		18 Ar 3s ² 3p ⁶		39 Y 4d ¹ 5s ²		40 Zr 4d ² 5s ²		41 Nb 4d ⁴ 5s ¹		42 Mo 4d ⁵ 5s ¹		43 Tc 4d ⁵ 5s ²		44 Ru 4d ⁷ 5s ¹		45 Rh 4d ⁸ 5s ¹		46 Pd 4d ¹⁰		47 Ag 4d ¹⁰ 5s ¹		48 Cd 4d ¹⁰ 5s ²		49 In 5s ² 5p ¹		50 Sn 5s ² 5p ²		51 Sb 5s ² 5p ³		52 Te 5s ² 5p ⁴		53 I 5s ² 5p ⁵		54 Xe 5s ² 5p ⁶		81 Tl 6s ² 6p ¹		82 Pb 6s ² 6p ²		83 Bi 6s ² 6p ³		84 Po 6s ² 6p ⁴		85 At 6s ² 6p ⁵		86 Rn 6s ² 6p ⁶		(7)	
.....(2)		(3)		(4)		(5)		(6)		(7)																																																																					

(1) 简单阳离子类; (2) 亲氧元素类; (3) 亲铁元素类; (4) 亲铜元素类; (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^{10} 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, Σ 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 Σ Pt、Ag、Au。这些事实说明, Fe、Co、Ni, Cu、Ag、Au, Σ 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] 布朝洛, 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 of elements is advanced by the author. A generalized explanation of basic characteristics for different groups of elements is also given.