



第 8 讲 元素周期律、元素分配及组合

刘本立

(北京大学地质学系)

本文将元素分配及其组合同元素周期律相联系,提出了元素亲基性与亲酸性的概念;对于元素周期表中的斜对角线规律有所发挥。迄能借此挖掘出尚未被注意的深层信息,而且这种信息是取之甚多的。

关键词: 元素周期律; 元素分配; 元素组合; 亲基性与亲酸性; 地球演化历史

元素的分配及组合是地质作用的结果。这种结果可以反映物质来源、成因、形成环境、演化历史等。如何利用矿物、岩石、矿床、地层以及各种地质体中元素的分配及组合,分析、研究、判断、确定其物质来源和成生机制呢?或者说如何反序地利用大量测试资料去认识和解决地质问题呢?许多单位都会积累大量的实际测试数据,其中存在比较多的信息和内涵未被人们所重视。挖掘其“潜力”不但必要而且可能。许多地球化学的分支学科,例如矿物化学,不可能设想其没有元素分配与组合的研究。近年来,某些新生的分支学科,如元素地层学、构造地球化学等,也不可能没有元素分配与元素组合的研究。元素的分配和组合记录了许多地质作用的过程、环境条件、变化历史等。元素的分配和组合,恰似一种指标、判据,利用其分析、对比各种地质问题具有广泛的实际意义。

元素分配

分布与分配,大体上在研究对象的总体时用“分布”,而研究各种子体时用“分配”。研究元素分配,尤其是微量元素的分配,主要是查明其“去向”和存在形式,查明它在演化系列中随着时间上、矿物生成顺序的变化,随着同名矿物的世代不同而发生的分配规律。这种规律对于认识成岩成矿作用具有极为重要的意义。

控制元素分配的原因是多种多样的。笔者认为,主要控制因素有三:①元素性质;②元素的量比关系;③地质环境。①与②为控制元素分配的内在因素。它们都与元素周期律有关。元素在周期表中的位置决定其地球化学性质,而且还决定某元素与其相邻的、上下位置的其他元素之间的量比关系。化学家不太必要讨论元素间的量比关系,但是地球化学工作中则必须讨论元素间的量比

关系。在元素地球化学分类表上，同系元素中凡有常量元素者，其中的微量元素的分配与存在形式必受常量元素的控制。常量元素就像“带头羊”一样，影响和控制着微量元素的活动规律、分配和存在形式。从元素性质的角度讲，在周期表中斜对角线方向上的元素性质，由于许多元素地球化学参数接近而性质相近。这种认识还需要加以补充。Sr在K的斜对角线下方，但是自然界中，Sr的地球化学行为受K的影响甚小；Y和REE在Ca的斜下方，自然界中Ca对Y和REE的影响甚大；Zr在Sc的斜下方，但自然界中，Zr

基本上不受Sc的影响；Nb在Ti的斜下方，Nb以及Ta的分配与存在形式极大的受Ti的影响和控制；Mo在V的斜下方，但Mo基本上不受V的影响；Re在Mo的斜下方，自然界中Mo极大的影响和控制着Re的分配、存在形式以及富集规律等等。以上事实表明：偶数元素明显地影响其斜下方的奇数元素的分配与存在形式；但奇数元素对其斜下方的偶数元素的地球化学行为并无明显的影响。K在地壳中属第七位的常量元素，但就地球总体而论，K比Sr高些，但量比不大。现将有关数据引入表1。

某些元素的地球丰度 (ppm)

表 1

K	Sr	Ca	Y	Sc	Zr	Ti	Nb	V	Mo	Re
830	40	9200	1.7	4.8	28	840	2.1	40	4.4	2.1×10^{-3}

据黎彤，1976。

由表1清楚说明，Ca比Y，Ti比Nb，Mo比Re的重量丰度高几个数量级。在这种较大的量比关系的前提下，其中的微量元素才会明显地受常量元素，或相对量高 n 个数量级的元素的影响和控制。事实表明，过去人们注意的斜对角线规律，着眼点在元素性质方面。现在看来，斜对角线规律还必须考虑其量比关系。元素在周期表中的位置，其与上、下、左、右元素之间的分布量存在着量比关系。由于这种关系与元素的分配有关，与元素的存在形式有关，因而，可以根据容易认识的常量元素的活动规律、存在形式去推测微量元素的分配与可能的存在形式。

近年来的研究表明，应用稀土配分，采用全岩样品不如用矿物样品好。例如，花岗岩样品，最富含稀土元素的矿物首先要找含Ca的矿物。石英、钾长石的晶格中含Ca甚微；花岗岩中的斜长石只能是酸性斜长石，含Ca长石分子极低；也就是说主要造岩矿物中含稀土将是很低的。次要矿物黑云母被称为“微量元素的仓库”，其成分和结构都比

较复杂，含有一定数量的稀土元素；磁铁矿及赤铁矿中稀土进入的不会多。再就是副矿物。副矿物的比重都较大，有利于分选单矿物。还需要考虑到，不同副矿物其结构特征不同，有的富含 ΣY ，有的富含 ΣCe 。不同时代，不同地区，不同成因的花岗岩副矿物是有差别的。常见的副矿物有磷灰石、榍石、褐钨钨矿、黑希金矿、细晶石等等。在采样、分选、测试和对比中都应注意区分。

A.E. Ringwood提出相容元素与不相容元素的概念。其含义是：容易进入结晶相的元素，如Ni、Co、Cr等称之为相容元素；不容易进入早期结晶相的一些元素，如Li、Be、Nb、Ta、W、Sn、Rb等，称之为不相容元素。也有人将相容元素称之为耐火（或耐熔）元素。文献中还有“亲花岗岩元素”，“亲超基性岩元素”。笔者认为，“相容”与“不相容”，是否“耐火”，“亲花岗岩”还是“亲超基性岩”具有相对性，而且在周期表中存在着确定的变化趋势：同族元素上部相对亲基性（上部的元素在基性程度高的岩

石中丰度高),而下部的元素相对亲酸性(愈下部的元素愈容易在酸性程度高的岩石中丰度高)。这一规律在主要类型岩浆岩中十分清晰的表现出来(表2)。

主要类型岩浆岩中某些元素
的平均含量(ppm) 表 2

元 素		超基性岩	基性岩	中性岩	酸性岩
I	Na	5700	19400	30000	27700
	K	300	8300	23000	33400
	Rb	2	4.5	100	200
	Cs	0.1	1	(2)	5
II	Mg	259000	45000	21800	5600
	Ca	7000	67200	46500	15800
	Sr	10	440	800	300
	Ba	1	300	650	830
IV	Ti	300	9000	8000	2300
	Zr	30	100	260	200
	Hf	0.1	1	1	1
V	V	40	200	100	(40)
	Nb	1.0	20	20	20
	Ta	0.018	0.48	0.7	3.5
VI	Cr	2000	200	50	25
	Mo	0.2	1.4	0.6	1.0
	W	0.1	1	1	1.5

据维诺格拉多夫, 1962。

上述规律在周期表的前半部明显地表现出来。这种规律与酸碱平衡有关。大家知道, 同族元素下部者碱性增强, 而碱性愈强的元素愈容易在酸性程度高的岩石中富集。碱性愈弱的元素愈容易在基性程度高的岩石中富集。

元素分配在地质历史上具有确定的演化方向。太古代的各种类型的岩石, 都比与其较晚时代的同类岩石更富含亲基性的元素。这是许多学者都一再指出的客观事实。对此问题大体有三方面的解释: ①地球演化的早期, 不同圈层中元素分异不明显; ②与地幔物质的丰富程度有关; ③与陨击作用有关。

三者可能兼有。

太古代的粘土岩中富含Ni、Cu、Mn等, 这是很自然的, 但是其中还富含Ba, 比其他高20~30倍, Ba属于强烈亲酸性的元素, 研究发现: 太古代早期火山作用强, 而后的沉积物中Ba高; 古生代末, 火山作用强, 而后的沉积物中Ba高; 中生代末, 火山作用强, 而后的粘土页岩中Ba高, 现代大洋中, 凡火山喷发作用强烈发育地区, 其沉积物中Ba含量也较高。这些都说明, Ba的高含量与火山作用的强烈程度有关。当所获资料, 海相页岩中Ba含量高时, 很有可能标志海底火山喷发作用的存在。若其中一系列亲基性元素, Cr、Ni、Co、 Σ Pt、V、Ti等含量突出的高则可能标志着玄武质的火山喷发作用的存在。如果进行区域性的系统研究, 有可能确定古火山喷发的中心部位。

元素分配特征是分析和认识, 甚至是确定某些地质问题的重要标志。人们已经了解到, 不同地质构造单元的 同一种类型的岩石, 其元素丰度有差异; 同样构造环境, 不同地质历史时期形成的同一种类型的岩石, 其元素丰度有差异。就是说, 某种类型岩石中元素的分配, 具有一定的时空规律。利用这种规律, 有可能帮助分析、判断岩石的物源与成生机理。

把Mo看成“亲花岗岩元素”, 是不确切的。Mo的成矿作用常常伴有花岗闪长岩、花岗岩、花岗斑岩、石英斑岩等, 而且还有斑岩型矿床。但是, 上述岩类的 I_r 都比较小, 这与W矿伴有的花岗岩类有明显差别。人们往往不太注意Mo属亲基性的元素。这个特点决定了与深源、下部地壳有关的花岗岩类才会有Mo的较大规模的富集。 I_r 、Pd的分配特征可作为火山喷气、热液和岩浆成因的硫化物矿化作用的判据: 非岩浆Ni矿化具有极低的 I_r 值, 这与 I_r 不易活化、不易被搬运有关; 岩浆型Ni硫化物中, 与其母岩一样, 含有较高的 I_r 和Pd。

元素组合

各家对于元素组合的理解是有差别的。现分述如下：①В.В.Щербина, 分为相关元素与不相关元素。相关元素是指, Cr、Ni、Co、Au、 Σ Pt, 还有Fe-Zn矿床中的Fe与Zn。不相关元素是指, Cr、Ni与Ba、Pb, Mo与U, Ni、Co、Ag与U、Bi。②按元素地球化学分类, 分成亲氧元素、亲铁元素、亲硫元素组合等。③笔者认为, 可根据元素在主要类型岩浆岩中的分配特征, 划分为4种组合: 超基性岩中的组合, 基性岩中的组合, 中性岩中的组合, 酸性岩中的组合。

合。按上述顺序分别为, Mg、Cr、Ni、Co、 Σ Pt、Au, Ca、Ti、V、Cu、Mo、Mn、P, Sr、Na、Zr、Ga、Nb, K、Rb、Cs、Ba、Ta、W、Tl、Pb。某种岩石中富含一定的元素组合, 可能反映其物源和演化历史。例如, Cr、Ni、Co、 Σ Pt、Au这一组合特征, 反映了地幔、陨击作用, 矿与岩石所经历的演化历史较为简单, 或虽然经过长期的地质历史, 但没有明显的物质带进带出。当Cr、Ni与Ba、Pb发生共同富集时, 必然存在着复杂的过程。否则, 强烈亲基性的Cr和Ni不会同强烈亲酸性的Ba与Pb形成共生。

Pb、Zn在主要类型岩浆岩中的平均含量 (ppm)

表 3

元 素	超 基 性 岩	基 性 岩	中 性 岩	酸 性 岩
Pb	0.1	8	15	20
Zn	30	130	72	60

据维诺格拉多夫, 1962。

铅锌矿床分布甚广, 有的矿床金属总量达千万吨级, 人们印象深刻的是, Zn与Pb同属亲硫元素。然而, 对于主要类型岩浆岩中Pb与Zn的分配倾向却注意不够。有必要将有关数据引入表3。由表3不难看出, Zn是亲基性的元素, Pb属明显的亲酸性的元素。Pb与Zn经常的、大规模的共生在一起, 假如用简单的岩浆成矿模式, 或简单的沉积成矿理论都不能说明其成矿机理。Pb与Zn在表生条件下的地球化学行为, 也有明显的差别。在岩浆岩和变质岩中的Pb, 绝大部分进入了钾长石, 呈分散状态, 而钾长石是比较耐风化的矿物。Zn在上述岩石中大部分进入暗色矿物, 是容易风化的, Zn比较容易迁移。亲基性的、表生条件下容易迁移的Zn与亲酸性的、表生条件下难迁移的Pb, 构成常见的富集组合, 还有许多“谜”尚未被人们认识。但是, 必须估计到Pb与Zn大规模的同时富集, 必然有其独特的地质背景和

复杂的地质演化过程。

总之, 单一的元素组合往往同简单的地质演化过程相联系, 元素组合愈复杂往往同更复杂的地质演化历史相对应。

元素组合恰似生物群落, 各反映一定的环境, 各反映出其演化历史的阶段性。已有资料表明, 各组元素在地质历史演化中具有确定的变化趋势。同组元素也有一定的分离倾向。元素地层学应把这种变化趋势和分离倾向视为一种标尺。把不断变化的组合同突发事件联系起来, 常常会揭示出极有意义的地质背景和环境条件的改变, 揭示出构造岩

某些岩石中亲基性微量元素的

含量对比 (ppm)

表 4

岩 石	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni
砂 岩	1500	20	35	10	0.3	3
页 岩	4500	130	100	670	20	95
基性岩	13800	250	170	1500	48	130

不同岩相和矿体的磁铁矿中的微量元素对比 (%)

表 5

矿 石 中	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	Co	Ni
巨晶块状矿石	12.74	0.69	0.19	0.146	0.0165	0.025
粗晶块状矿石	10.40	0.79	0.10	0.280	0.0164	0.025
致密块状矿石	10.40	0.70	0.18	0.395	0.0172	0.035
磁铁矿斜长岩中 浸染状磁铁矿	9.02	0.85	0.16	1.200	0.0322	0.033
块状小矿脉	12.40	0.79	0.21	0.390	0.0162	0.043
斜长岩中磁铁矿 样品 1	7.40	0.64	0.14	0.408	0.0045	0.020
样品 2	7.30	0.64	0.13	0.383	0.0032	0.020
苏长岩中磁铁矿	6.42	0.80	0.14	0.950	0.012	0.023
辉长岩中磁铁矿	6.42	0.65	0.13	0.480	0.008	0.023
绿泥石化 1	10.70	0.76	0.17	0.150	0.0168	0.025
斜长岩中 2	10.00	0.90	0.16	0.503	0.0062	0.025
磁 铁 矿 3	8.80	0.84	0.18	0.517	0.0118	0.028

* 北京大学地质系分析室测试, 1975。

浆活动的变化, 揭示出突变的天体事件, 等等。

元素组合是一种综合性的特征。笔者划分的 4 种组合, 是较单一的组合。实际工作中所测定出来的组合, 往往比较复杂。重要的是能优选出各组元素的突出特征。例如, 将同组元素分别计算出其富集系数, 就可能更清晰地反映出其综合性的特点以利于对比。

应用实例

黑山铁矿的围岩中有一种磁铁斜长岩, 它具有条带状构造, 与鞍山式铁矿的条带状贫矿颇为相象。这种磁斜岩是基性杂岩体的一部分还是变质岩的捕虏体? 曾在野外努力从接触关系上找证据, 但未查清。后来设想, 若为浅海相沉积变质岩, 其微量元素组合应具有砂页岩的特征; 若为基性杂岩体的一部分, 微量元素中的一系列亲基性元素应同杂岩体的其他部分相当一致。这种设想是否合理呢? 查阅有关数据列如表 4。

由表 4 可见, 两类不同成因的岩石, 其微量元素组合具有显著差别。因此, 相信测定磁斜岩中的上述元素能反映出其原岩的特

征。在室内工作中并未做岩石样品的测试, 但做了各种磁铁矿中上述元素的测定。考虑到, 产于不同地质体中的磁铁矿, 其生成时的元素组合背景的差异, 其中的微量元素组合将反映出其物源的特点。现将 1975 年测定结果列如表 5。

表 5 表明, 磁斜岩磁铁矿中的微量元素与各种矿石和岩石磁铁矿中的元素含量相当接近。因而, 判断磁斜岩属于基性杂岩体的一部分, 而非变质岩的捕虏体。

张本仁等曾发现涑源的镜铁矿含 Ti 量高低不均。这种现象与温度有关还是与产出部位有关? 检查分析样品发现: 凡产于粉砂岩和页岩中的镜铁矿含 Ti 量都高; 而白云质灰岩和灰岩中的镜铁矿含 Ti 量都低。怎样认识这一事实呢? 地球化学工作者应从如下两方面考虑: ①元素分布分配的特征, 查对有关沉积岩中 Ti 的含量、碳酸盐岩中含 Ti 400~700ppm, 而砂页岩中含 Ti > 4000ppm, 两者相差近 10 倍。因此, 从高背景的砂页岩中结晶析出的镜铁矿必然要含 Ti 量高, 从低背景的白云质灰岩和灰岩中结晶析出的镜铁矿必然含 Ti 量低。②从 Ti 的地球化学性质分

析,它容易形成稳定矿物,主要是机械迁移,因而粉砂岩和页岩中Ti的丰度必然要高;Ti的化学迁移性很差,化学沉积物中Ti的丰度必然要低。在地质地球化学研究中,总是要取得相当数量的测试数据。对于元素地球化学来说,要经常注意,元素丰度,元素性质,而且要结合地质背景加以分析,才可能得出正确的、比较符合实际的结论。否则,只同文献对比,也可能得出含Ti高与温度有关的结论。若得出此结论,那么对于当地成矿、成岩作用的认识将发生一系列的谬误。

众所周知的五元素建造,其主要的成矿元素组合为Co—Ni—Ag—U—Bi。按笔者的观点,这一组合中明显分为两部分:亲基性的Ni、Co、Ag;亲酸性的U和Bi。这两种分布规律不同的元素组合共同的富集在一起,必有其复杂的地质演化历史,不可能以简单的岩浆期后成矿热液的观点阐述清楚。至少得有两种物质来源。例如,U、Bi可能与花岗岩有关,而Co、Ni、Ag可能与基性或超基性岩有关。苏联某五元素建造的矿床得出上述认识。

我国南方下寒武统的黑色页岩,在多处发现沉积Ni—Mo矿床,其中已查明许多种可供综合利用的金属及贵金属: Ni、Mo、

V、P、REE、Co、Cu、Pb、Zn、U、Pt、Pd、Au、Ag等。其中除了REE、Pb、U而外,均属亲基性元素。海相黑色页岩中一系列亲基性元素的富集,而且大范围内多处富集成矿。这种情况表明,其物源有可能是两种来源:①来源区较广泛的发育有基性超基性岩;②存在海底基性火山喷发作用。现代深海沉积物中某些元素含量突出高:P、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、La、Ce、Eu、Gd、Pb等。一般认为与海底基性火山喷发有关。从元素组合对比可清晰地看出:我国南方下寒武统黑色页岩中富集的元素组合同现代深海沉积物中含量突出高的元素组合是相当一致的。因此,元素组合及其类型,可作为对比地层、物源、成因的“类比”的基础。Pb为什么含量高?页岩中Pb的丰度为20 ppm,而深海沉积物的粘土中Pb的丰度为80 ppm。按一般规律讲,Pb是亲酸性的元素,而且在地表水系中是很难迁移的。这如何同海底火山喷发相联系呢?深海粘土中Pb高4倍这一信息,有待进一步研究和说明。太古代贱金属矿床最独特之点是贫Pb。元古代开始出现了较富的Pb和Ag。而后随着时代的发展,出用愈来愈复杂的元素组合。K. Condie (1984)在前寒武纪地壳演化讨论会上

华南不同时代花岗岩类微量元素平均含量 (ppm)

表 6

元 素	雪 峰 期	加里东早期	加里东晚期	印 支 期	燕山早期	燕山晚期
V	50	30	30	30	15	10
Cr	16	20	15	15	~8	—
Co	10	10	~5	—	—	—
Ni	10	10	~8	~8	~5	—
Cu	28	23	20	13	16	12
Zn	38.5	28.9	16.5	18.5	14.2	13.6
U	0.45	2.74	0.89	4.71	6.9	17.9
Pb	19.3	18.1	14.8	16.3	21.5	11
W	1.9	1.3	2.1	2.5	7.6	6
Sn	7.4	5.4	9.7	8.7	25	12
Be	1.55	1.8	4.0	7.4	9.8	9
Zr	150	114	125	158	160	155
Ga	22	13	21	21	22	24

据南京大学地质系, 1980。

(下转第38页)

以上储量为基础的,未考虑有些矿床的D级储量和更低级资源量,所以,预测结果是偏于保守,其可靠程度较高。

3. 由于在建立资源量估计模型时,单元矿床数 N' 的负二项分布形式具有较大的方差;其次矿床储量 Q 的分布的样本偏小,所以,预测结果离散较大,即精度不够高(表6)。但以中等概率水平的预测值作为G级资源量,是可以采用的。

4. 成矿要素模型法估计出的资源潜力不包含本区未来可能找到的新成因类型的铅锌资源量。

5. 由于预测单元包含了绝大多数已知

矿床,且预测资源量分布于预测单元中,所以,本区铅锌找矿潜力主要在已有矿床的附近或外围。

6. 据预测资源量不大及其空间分布情况,可认为在本区可找到的铅锌资源以中小型矿床及已知矿床储量的进一步扩大为主,但不排除发现个别大型新矿床的可能性。

7. 在上述预测方法的实施中,成矿要素的确定是以矿床地质的深入研究为基础的,并未使用任何地质意义不明确的信息,故该法本身决定了其较高的地质确信度;提高预测精度的关键是建立比较完善的矿床成因模式和符合实际的单元资源量分布模型。

Potentiality Prediction of Pb-Zn Ores of the Devonian Period in Qinlin Mountains by Using Genetic Modelling

Zhang Zhenfei Qi Sijing Li Ying

The exhalative-sedimentary type Pb-Zn ore deposits in Qinlin Mountains are of great economic importance. In this paper a statistical method of genetical modelling is presented to make a quantitative prediction the potentiality of Pb-Zn ore resources in the above mentioned district.

(上接第31页)

指出:在太古宙末玄武质岩石中Ti、Zr、Nb、Ta、P有戏剧性的增高。白垩纪与第三纪接触地带的粘土层中 ΣPt ,尤其是Ir,还有Co、Ni、As、Sb等元素为正常含量的十几倍到数十倍。看来,元素丰度与元素组合的上述种种变化和异常特征,反映了地质历史过程的记录。要认识和查清其实质,首先必须揭示这些“记录”。

以华南花岗岩为例,说明其微量元素的演化规律。按元素相对亲基性与亲酸性的特点,重新将原表的次序整理如表6。

由表6不难看出,V、Cr、Co、Ni、

Cu、Zn这几个亲基性的元素,随着时间的演化而呈丰度降低的明显趋势。而亲酸性元素组合,U、Pb、W、Sn、Be,随着时间的演化进程而具有丰度明显增高的趋势。中性岩中丰度较高的元素,Zr与Ga则变化甚小。

综上所述,本文一再提及的元素相对亲基性与亲酸性,是同周期律相联系的;是同自然作用过程的酸碱平衡相联系的;是同地球演化、地壳演化、幔壳物质的交换、陨击作用的强烈程度相联系的。这篇短文只是从某一侧面论及了一些问题。缺点与不足难免,敬请读者批评指正。

Element Periodic Law: Element Distribution and Association

Liu Benli

Element distribution and association have an inner link with element periodic law. In light of this relation, a concept on acidophilic and basicophilic types elements is suggested. A further elaboration to some extent is given to the inclined diagonal regularity of element distribution and association in their periodic table in this paper. With the help of this concept many important information overlooked in the past could be digged out progressively.