

稀有元素地球化学



Н. А. 洛謝夫 著

(内部資料・注意保存)

科学出版社

稀有元素地球化学

H. A. 洛 謝 夫 著

南京大学地质系译

科 学 出 版 社

1960

Н. А. ЛОСЕВ
ГЕОХИМИЯ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

內 容 簡 介

本书系苏联地球化学专家 Н. А. 洛謝夫 (Лосев) 教授在南京大学讲授“稀有元素地球化学”课程时的讲稿。书中系统地论述了各种稀有分散元素的地球化学特点、在岩石矿物中的类质同象存在的形式、分布情况以及晶体构造对它们的影响。同时对稀有分散元素在岩浆作用阶段、伟晶岩作用阶段、气化热液作用阶段以及表生作用阶段中的活动情况和富集规律也做了详细的论述。部分的章节还结合了我国的实际例子，阐述了稀有分散元素矿床成因类型。书中最后并指出了“稀有分散元素地球化学”的研究方向。这对目前我国研究稀有分散元素的地球化学有很大的指导意义。

稀 有 元 素 地 球 化 学

Н. А. 洛 謝 夫 著
南京大学地质系 译

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)

北京市书刊出版业营业许可出字第 051 号

中国科学院印刷厂印刷 科学出版社发行

*

1960 年 3 月 第 一 版

1960 年 3 月 第一次印刷

(京) 0001—4,000

书号: 2107 字数: 216,000

开本: 850×1168 1/32

印张: 8 5/16

定价: 1.35 元

序 言

近代的尖端科学——原子能、火箭、远距离控制及各种新技术等的飞跃发展，都与稀有元素的利用有密切关系。因此正以高速发展着的我国工业和科学技术事业，迫切地要求地质工作者找出各种各样的稀有元素矿产基地，以满足社会主义建设大跃进的需要。

稀有元素地球化学是近代尖端科学之一，它在近数十年来得到了很大的发展。目前在生产、科研和教学各个方面都要求我们迅速地掌握这门新的科学，并利用它已有的研究成果，来解决一系列在生产和科研上存在的问题，所以迫切的需要这方面的参考资料。这本“稀有元素地球化学”一书的出版，希望或多或少地能满足当前工作的需要。

本书是 H. A. 洛谢夫 (Лосев) 教授于 1958—1959 年度在南京大学地质系为有关专业的教师讲授“稀有元素地球化学”课程的讲稿，课后已作某些修改和补充。全书包括 33 种稀有及分散元素，共分为十五章，是作者根据许多年来累积的材料，并参考了现代的最新科学文献编写而成。书中对各种稀有元素的地球化学特点进行了详细的论述，并且比较全面的反映了这门科学的主要内容及其研究成果，最后指出了它的进一步发展及研究方向。

书中章节的划分是我们为读者阅读方便而加上的。本书由我系曹励明同志译出，并由杨美娥同志校对，该书译文亦未经专家审阅，错误之处恐怕难免，希望读者批评指正。

南京大学地质系岩矿教研室

目 录

序言	i
緒論	1
第一章 鋰(Li——3)	5
鋰的地球化学特点	5
岩浆作用阶段鋰的地球化学	10
伟晶岩作用阶段鋰的地球化学	13
表生作用阶段鋰的地球化学	22
鋰矿床普查的特点	26
中国鋰矿床的成因类型	27
鋰矿石的加工及鋰的用途	28
第二章 鉀和銨(Rb——37; Cs——55)	32
鉀和銨的地球化学特点	32
岩浆作用阶段鉀的地球化学	35
伟晶岩作用阶段鉀的地球化学	38
表生作用阶段鉀的地球化学	40
銨的地球化学	41
第三章 鈹(Be——4)	44
鈹的地球化学特点	44
鈹的类质同象关系	47
岩浆作用阶段鈹的地球化学	52
晚期結晶作用阶段鈹的地球化学	53
表生作用阶段鈹的地球化学	60
鈹矿床成因类型的概述	61
中国鈹矿床的主要成因类型	63
鈹在工业上的用途	65
第四章 釷(Sc——21)	68
釷的地球化学特点	68

岩浆作用阶段铋的地球化学	71
气化热液作用阶段铋的地球化学	73
表生作用阶段铋的地球化学	74
第五章 镓(Ga——31)	77
镓的地球化学特点	77
岩浆及伟晶岩作用阶段镓的地球化学	79
亲铜结晶作用阶段镓的地球化学	82
表生作用阶段镓的地球化学	85
镓矿床的成因类型	86
中国含镓矿床的成因类型	87
镓用途的概述	88
第六章 锗(Ge——32)	90
锗的地球化学特点	90
岩浆作用阶段锗的地球化学	91
亲铜结晶作用阶段锗的地球化学	93
表生作用阶段锗的地球化学	95
锗矿床的成因类型	99
中国锗矿床的成因类型	100
锗的性质和用途	101
第七章 铷(Sr——38)	103
铷的地球化学特点	103
内生作用阶段铷的地球化学	105
表生作用阶段铷的地球化学	106
铷的矿物及矿床	109
铷的性质及其用途	110
第八章 锆(Zr——40)和铪(Hf——72)	112
锆和铪的地球化学特点	112
内生作用阶段锆和铪的地球化学	116
表生作用阶段锆和铪的地球化学	119
锆矿床的成因类型	122
中国锆矿床的成因类型	124
锆和铪的性质及其用途	125

第九章 鈮(Nb——41) 和 鉭(Ta——73).....	128
鈮和鉭的地球化学特点	128
岩浆作用阶段鈮和鉭的地球化学	133
伟晶岩作用阶段鈮和鉭的地球化学	137
气化热液作用阶段鈮和鉭的地球化学	141
鈮和鉭矿床的成因类型	144
中国鈮和鉭矿床的成因类型	147
鈮和鉭的性质及其用途	148
第十章 碲(Te——52).....	152
碲的地球化学特点	152
内生作用阶段碲的地球化学	155
表生作用阶段碲的地球化学	158
碲矿床的成因类型	159
碲的性质和用途	162
第十一章 希土元素(TR——57—71)	163
希土元素的地球化学特点	163
希土元素的类质同象及内潜同晶的关系	164
矿物中希土元素成分的某些特点	173
希土元素的分类	176
内生作用阶段希土元素的地球化学	180
表生作用阶段希土元素的地球化学	183
希土元素矿床的成因类型	184
中国希土元素矿床的成因类型	189
希土元素的性质及其用途	191
第十二章 铼(Re——75).....	200
铼的地球化学特点	200
地质作用中铼的地球化学	202
铼矿床的成因类型	203
铼的某些性质和用途	203
第十三章 铊(Tl——81).....	205
铊的地球化学特点	205
内生作用阶段铊的地球化学	208

铊矿床的成因类型	214
铊的某些性质及其用途	215
第十四章 硼(B——5)	218
硼的地球化学特点	218
内生作用阶段硼的地球化学	222
表生作用阶段硼的地球化学	230
硼矿床的成因类型	234
中国硼矿床的成因类型	235
硼的性质和用途	236
第十五章 镉(Cd——48)	241
镉的地球化学特点	241
内生作用阶段镉的地球化学	244
表生作用阶段镉的地球化学	245
镉矿床的成因类型	247
镉的某些性质和用途	247
結束語	249

緒 論

凡在地壳中数量很少，且产生自然富集的机会亦較少的元素則称为希有元素，这个名称在很大程度上还是假定的。希有元素主要是以类质同象杂质的形式少量地存在于岩石和矿物中，很少能形成单独的矿物。在自然界中由于希有元素具有上述的特性，因此大多数情况下它們都不能单独形成具有工业意义的矿床，而仅仅是在其它金属矿石組分中有价值的混入物，与主要矿物相“伴生”。

能形成单独矿物的，亦即能形成具有独立工业意义矿床的希有元素（Li, Be, Nb, Ta, Zr 等）与不能形成单独矿物，而只能是其它金属矿床中伴生成分的希有元素；它們之間界限的划分同样也是假定的，是可以改变的。然而这两类元素的划分对于矿床的普查、评价及勘探都有着很重要的实际意义。

最初被划入希有元素組的金属有 Au、Pb、Bi、W（費尔斯曼），直到最近被划为希有元素的还有 Sn、W、Mo、Co、Hg（B. И. 斯米尔諾夫 1957 年），以及 B、V、Ti 等，下面我們將按照目前大多数地質学家所公認的，把下列元素划为希有元素組：

I. 能形成单独矿物的希有元素：

- | | |
|------------|------------|
| 1. 鋰 Li 3 | 4. 鈮 Nb 41 |
| 2. 鈹 Be 4 | 5. 銻 Cs 55 |
| 3. 鋯 Zr 40 | 6. 鉭 Ta 73 |

II. 大部分不能形成单独矿物的希有元素：

- | | |
|------------|-------------|
| 1. 鈦 Sc 21 | 6. 銲 In 49 |
| 2. 鎳 Ga 31 | 7. 碲 Te 52 |
| 3. 銻 Ge 32 | 8. 鈹 Hf 72 |
| 4. 硒 Se 34 | 9. 銻 Re 75 |
| 5. 鉀 Rb 37 | 10. 鉍 Tl 81 |

这組元素一般称为分散元素。

III. 希土元素——TR

本族元素又可分为下列兩組：

A. 鈾組元素

- | | |
|------------|------------|
| 1. 鐳 La 57 | 5. 鉅 Pm 61 |
| 2. 鈰 Ce 58 | 6. 釷 Sm 62 |
| 3. 鐳 Pr 59 | 7. 鈾 Eu 63 |
| 4. 釷 Nd 60 | |

B. 釷組元素

- | | |
|------------|------------|
| 1. 釷 Y 39 | 6. 鈳 Er 68 |
| 2. 釷 Gd 64 | 7. 鈳 Tu 69 |
| 3. 釷 Tb 65 | 8. 釷 Yb 70 |
| 4. 釷 Dy 66 | 9. 釷 Lu 71 |
| 5. 釷 Ho 67 | |

上述希有元素的分类在一定的程度上与維尔納茨基所拟定的元素地球化学組相吻合(“地球化学概論”, 1954 年第三版):

IV. 分散元素:

Li_3 、 Sc_{21} 、 Ga_{31} 、 Br_{35} 、 Rb_{37} 、 Y_{39} 、 $(\text{Nb } 41)$ 、 In_{49} 、 I_{53} 、
 Cs_{55} 、 Ta_{73} 。

VI. 希土元素:

La_{57} 、 Ce_{58} 、 Pr_{59} 、 Nd_{60} 、 Pm_{61} 、 Sm_{62} 、 Eu_{63} 、 Gd_{64} 、 Tb_{65} 、
 Dy_{66} 、 Er_{68} 、 Tm_{69} 、 Yb_{70} 、 Lu_{71} 。

我們的分类中,某些元素属于維尔納茨基划分的第Ⅲ組,即循环元素組,这組元素的特点是能参加可逆的化学作用: Be_4 、 (Ge_{32}) ? Sc_{34} 、 (Zr_{40}) ? (Te_{52}) 、 (Hf_{72}) 、 (Re_{75}) 、 (Ti_{31}) 。

我們确定分散元素时,仅按照这些元素不能形成单独的矿物及它們在地壳中的克拉克值很低,实际上这已是一个相当簡化的“分散”概念。

关于元素分散状态的概念,維尔納茨基首先把它引用到地球化学中来,并賦予它以深刻的地球化学内容。

按照維爾納茨基的概念，我們可以把地殼中化學元素存在的各種形式分為四類：

- 1) 在礦物中的分子及其化合物；
- 2) 在生物有機體中的化學元素；
- 3) 在矽鋁岩漿中的元素；
- 4) 呈分散狀態的元素。

大部分的分散元素不參與化合物，它們始終都呈惰性氣體的分散狀態，分布在我們周圍的物質中。

所有的元素都可以處於分散狀態，下列 11 種元素在大多數情況下，經常是分散狀態的。

Li Se Nb Br
Rb Ga Ta I
Cs Y
In

稍後，A. E. 費爾斯曼又發展了維爾納茨基的思想，並把物質聚集的形式劃分為五類，其中亦包括分散狀態。

1) 分散狀態：元素以單獨原子（離子）的形式分散在完全與自己不同的環境中。

2) 捕獲狀態[內潛同晶]：某些原子它不能單獨存在，但可以和其他大小及性質與之相似的原子同時出現；這種狀態是或多或少有規律的捕獲，這與原子的性質有關。

3) 類質同象狀態：這裡元素聚集的數量已能超過克拉克值。

4) 自結晶狀態：能形成單獨結晶格子的元素可屬於這種狀態，自結晶狀態可從元素的總含量低於克拉克值的稀少、零星自晶體狀態過渡到含量大大超過克拉克值的狀態。

5) 富集狀態：元素的聚集已超過其克拉克值，並可引起礦床的形成。

A. K. 鮑爾采列夫(Болцырев)在研究了富集、堆集、分散的基本概念後，企圖使分散的概念更為精確，因而他又把分散的概念分為三方面：

1) 质量分散: 元素以单独原子(离子)的形式进行分散, 这种分散与该元素的数量无关。

2) 数量的地球化学分散: 化学元素在某一地段中, 其含量低于整个地区的平均含量(克拉克), 这种分散与该元素是处于游离的原子状态或处于与其他元素化合的状态无关。

3) 数量的实际分散, 化学元素在某一地段中的含量低于经济上和技术上对开采要求的状态。

从上列分散状态的定义中我们可以理解到, 其中以个别原子形式进行的分散仅是一个假设的概念, 但是与富集状态相对立的分散状态, 的确是自然界中客观存在的现象, 必须进一步地深入加以研究。

参 考 文 献

- [1] Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. АН СССР. 1950.
- [2] Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов. Сборник «Проблемы рудных месторождений». ИЛ—1958.
- [3] Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов.
Изд. Ленинградского Университета.
- [4] Ферсман А. Е.
 - а) Геохимия. Том II—1934
Том III—1937
Том IV—1939
 - б) Избранные труды. Том I, II, III. АН. 1953.
- [5] Goldschmidt V. M. Geochemistry, 1954.
- [6] 全国第一届矿产会议材料, 1958年。

第一章 鋰 (Li—3)

鋰的地球化学特点

鋰位于門捷列夫周期表第一族第二周期(氖周期)中。

鋰是于 1817 年为学者阿尔費特松(Арфедзон)在透鋰长石中所发现。而純鋰是在 1855 年才为德国化学家 P. 本晉(Бунзен)和英国物理家 C. 馬齐松(Маттисон)以电解熔融氯化鋰的方法取得。这种純鋰之所以长期没有提取成功,是由于它易于与其它元素相互作用的緣故。

鋰的主要地球化学参数列在表 1。

表 1

原子序数	元素	原子量	比 重	原子容积	RA	Ri	电 介	电离势
3	Li	6.94	0.53	13.0	1.57	0.78	+1	5.37
熔 点	离子势	負电性	ЭК	ВЭК	形成热	重量 克拉克 (1949)	原子 克拉克	共生序数
180	1.28	1.0	0.55	0.55	+143.3	$65 \cdot 10^{-8}$	0.019	0.3

鋰在主要类型岩石和土壤中平均含量的数值列在表 2。

表 2

超基性岩 (純橄欖岩 橄欖岩)	基 性 岩 (玄武岩、輝长岩、 苏长岩、輝綠岩等)	中 性 岩 (閃长岩、安 山岩)	酸 性 岩 (花崗岩、流 紋岩)	沉 积 岩 (黏土,頁岩)	土 壤
$2 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

在花岗伟晶岩中, 锂的含量为 0.15%, 较在酸性花岗岩类岩石中的含量大数十倍。酸性岩石是 Li 的母岩, 其中 Li 的含量高于其克拉克值。

锂在自然界的稳定同位素已知的只有一个(表 3)。

表 3

元素	A	含量百分比	在地壳中的 原子百分含量	A—Z	同位素质量	结合能 微电子伏特	原子类型
Li	6	7.52	$9.10 \cdot 10^{-4}$	3	6.017028	5.33	$4q+2$
	7	92.48	0.011	4	7.018225	5.61	$4q+3$

根据锂具有较大的极化能力, 它似乎是位于惰性气体的球型离子与铜型离子之间, 锂盐难于溶解, 且一般易成复盐, 即与这一性质有关, 复盐可被认为是形成络盐的一个过渡阶段。Li¹⁺ 极化系数 $\alpha = 0.0295$, 它大大地低于门捷列夫表第一族中其它一价碱金属离子的极化系数, 如下列的数值所示:

$$\alpha = \text{Na}^{1+} \text{——} 0.182, \quad \text{K}^{1+} \text{——} 0.844,$$

$$\text{Rb}^{1+} \text{——} 1.42, \quad \text{Cs}^{1+} \text{——} 2.45.$$

锂是典型的亲岩元素, 且属于主要与氧有关的元素组, 通常是形成氧化物, 特别是矽酸盐型的化合物。在戈尔德施密特的原子容积曲线上, 锂位于第一个凹陷的下降曲线部分, 且位于亲岩元素 (F, O, Be, Al, Si, Na, Cl, Ca, B, Ti, Sc 等) 范围中(表 4)。

以锂在门捷列夫周期表中的位置为例, 可在三个方向上把它的地球化学意义特别清楚地表现出来。

垂直方向。位于第一族(Li, Na, K, Rb, Cs)中元素的特点是: 均为一价元素, 外电子壳层一般总是多少具有同样的轨道结构, 所以它们应该有特别相似的化学性质。地球化学上已经熟知这族元素, 在自然混合物中可进行类质同类的替换(表 5)。

这族元素从上到下其离子半径是增加的, 但与此同时其能量系数 ΣK 和 $B\Sigma K$ 值却随着原子容积的增大而减少(表 6)。

表 4

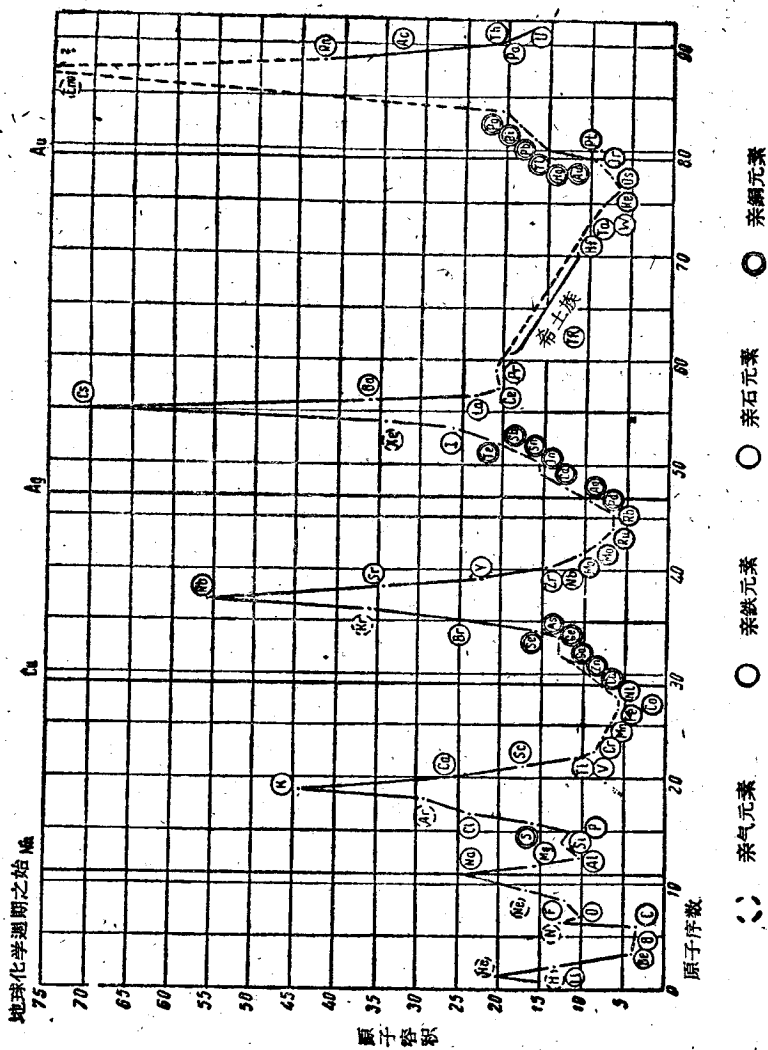


表 5

电子层	K	L	M	N	O	P
主量子数	1	2	3	4	5	6
次量子数	s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d
3	鋰	2 1				
11	鈉	2 2 6	1			
10	鉀	2 2 6	2 6	1		
37	鉀	2 2 6	2 6 10	2 6	1	
55	鉍	2 2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1
4	鈹	2 2				

因此,位在上部的元素其能量就較強,能形成能量大及穩固性強的晶格,而位于下部的元素,其特点則是化合物的晶格能較低,因而易于离解,形成含簡單阴离子的易溶化合物,且一般均具有較強的活动性。

表 6

序数	元素	Ri	ЭK	ВЭK
3	鋰	0.78	0.55	0.55
11	鈉	0.98	0.45	0.45
19	鉀	1.33	0.36	0.36
37	鉀	1.49	0.33	0.33
55	鉍	1.65	0.30	0.30
4	鈹	0.34	2.65	1.32

水平方向:这一方向上,紧接着鋰的次一个元素是鈹,鈹的特点是比鋰增加了一价,它們在性質上的相似,是因为新的价电子增加在内部已有的电子层上(参看表 5)。在这一方向上Be的离子半径减小,而ЭK 值則強烈增大。

对角綫方向:在門捷列夫周期表中,从左上方至右下方繪一对

角綫时,則可把离子半径大致相近的元素連在一起,但在这一方向上离子的半径仍有某些增加(表7)。

表 7

序数	元素	Ri	W	ЭК	БЭК
3	鋰	0.78	+1	0.55	0.55
12	鎂	0.78	+2	2.10	1.05
21	鈦	0.83	+3	4.65	1.55
40	鈾	0.87	+4	7.85	1.96
72	鈾	0.86	+4	7.81	—

由于离子的大小大致相近,这就从理論上决定了位于对角綫上的元素在化合物中能彼此进行最大限度的替换,同时,离子的能量亦表明,当离子大小相同时,价数高的具有較大的能量活动性,則較价数低的离子更有利于进入晶格中。由此便可以得出类质同象的定向性,所謂定向就是在对角綫中,位于下部的所有元素进入結晶格子时,在能量上总要較位于其上的元素有利。

在自然界中,已知鋰可以在对角綫上相隣的元素,鎂的結晶格子中产生局部的富集,这时 Mg^{2+} 則为 $Al^{3+} + Li^{+}$ 所替换,亦即异价替换,这种作用并将随着熔融体的冷却而逐漸加强,使鋰分布到所有的地質相中。

例如在鋰云母伟晶岩中,伟晶岩作用的最后阶段形成特征的石英-云母集合体,它替代了紅电气石、鋰輝石、透鋰长石、鋰云母、有时还代替微斜长石,这种新形成的集合体通常被称为“鋰綠泥石”。

鋰綠泥石是一种特殊含鋁——鋰的綠泥石,其中起作用的二价金属离子(作六次配位的)不是 Mg 和 Fe,而是 Li 和 Al;亦即在这里所有的含鋰矿物都是异价的类质同象, Mg^{2+} 均为 Li 和 Al 所替换。

异价类质同象时,相应构造单位的半径大小,其差数可能大大地超过格利曼(Гримма)-戈尔德施密特規則中所确定的允許差数