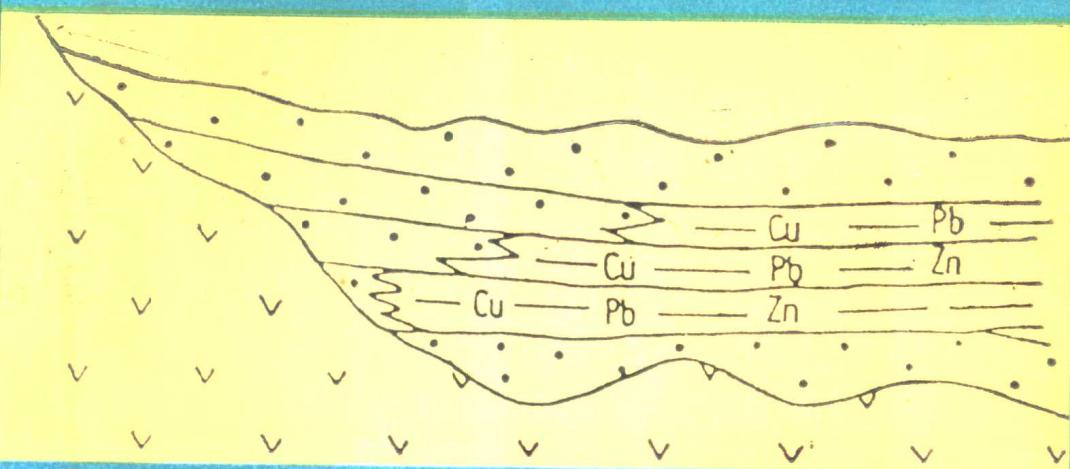




刘本立 编著
北京大学出版社

地球 化学 基础

地球化学基础

刘本立 编著

北 京
北京大学出版社

新登字(京)159号

内 容 简 介

本书是一本地球化学课程的基础教材。编写时基于作者几十年的教学经验,遵循全国地球化学课程指导委员会的指导思想,并注意吸收国内、外多种地球化学教材的长处。

全书共13章,分为3个部分:第一部分包括第1—6章,主要阐述地球化学的基本概念、基本理论;第二部分包括第7—10章,着重介绍各种地质作用过程中的基本地球化学问题;第三部分为第11—13章,分别介绍金的地球化学、地球化学样品的采集和加工处理、现代地球化学的学科分支。

本书不同于一般地球化学教材,不是从地球太阳系讲起,而是由原子的性质开始,元素周期律贯穿全书。各章后都附有习题,许多章节中有实例分析,希望对初学者有所启迪。

本书适用于地质院校的师生,也可供从事地球科学科研及生产部门的工作人员参考。

书 名: 地球化学基础

著作责任者: 刘本立

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-02657-9/P·34

出 版 者: 北京大学出版社

(北京大学校内,邮政编码: 100871)

排 印 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787×1092毫米 16开本 11印张 275千字

1994年9月第一版 1994年9月第一次印刷

印数: 00001—1,000册

定 价: 12.50元

前 言

地球化学是地学三大支柱学科之一。随着学科研究的日益深入,地球化学覆盖的领域也在不断扩大,因而具有异常丰富的内容。但是作为一门基础课程的地球化学,它的任务带有入门性。作为教材,既要反映学科发展的新面貌、新方向及前沿领域,更要注重新内容赖以生长和发展的根基——地球化学最基本的概念、规律、原理以及思维方法。因此,教材需要突出基础、简明扼要。学生从教科书中可能学到的知识与书上所论述的内容并不成正比。没有必要把一本教材写得“大、全、高、深”。简明易懂的教材有利于学生学得透彻、打好基础,也只有这样才能跟得上科学不断发展的需要,进而使学生具备深入钻研甚至创造的能力。教科书的作用,正是应该立足于使学生在这些最重要的方面得到启迪。

本书编写过程中,著名地球化学家黎彤教授审阅了全部书稿并提出了许多宝贵意见;北京大学化学系周公度教授也审阅了书稿,尤其是对有关化学的概念和原理作了审定;本书的出版还得到北京大学教材建设委员会的资助;北京大学出版社赵学范副编审为本书的出版给以很大帮助;在教学与收集资料过程中也得到北京大学地质学系地球化学教研室的同事们的帮助。

作者谨向上述同事,致以诚挚的谢意。

由于作者学识水平所限,书中差错和疏漏之处,谨请使用本教材的读者批评指正。

刘本立

1994年3月于北京大学

目 录

第 1 章	绪论	(1)
1.1	什么是地球化学	(1)
1.2	地球化学发展简史	(2)
1.3	地球化学与某些相邻学科的关系	(4)
1.4	地球化学研究方法	(4)
1.5	如何学习地球化学	(6)
第 2 章	元素周期律与元素地球化学分类	(8)
2.1	电子层结构基本知识	(8)
2.2	多电子原子结构	(9)
2.3	元素地球化学分类	(12)
第 3 章	元素周期律与元素地球化学参数	(18)
3.1	各类原子的离子构型	(18)
3.2	原子价与变价的规律性	(19)
3.3	离子半径	(22)
3.4	电负性	(24)
3.5	配位数	(26)
3.6	化学键	(27)
第 4 章	地壳中化学元素的结合规律	(32)
4.1	元素与氧和硫的结合规律	(32)
4.2	电价平衡问题	(34)
4.3	酸碱平衡与软硬酸碱理论	(35)
4.4	晶体场理论概要及其应用	(38)
4.5	类质同象	(42)
第 5 章	原子核结构与元素分布分配规律	(46)
5.1	概论	(46)
5.2	控制元素分布量大小的原理和经验规则	(49)
5.3	克拉克值及其实际意义	(55)
5.4	元素在主要类型岩石中的分配	(58)
5.5	元素对比值及其地球化学意义	(63)
第 6 章	宇宙化学	(68)
6.1	宇宙物态和作用力	(68)
6.2	太阳系的元素丰度和元素起源	(69)
6.3	陨石化学	(71)
6.4	比较行星学若干问题	(75)
第 7 章	岩浆作用地球化学	(82)
7.1	岩浆作用的时空背景	(82)

7.2	岩浆岩的化学成分.....	(83)
7.3	岩浆作用中主要造岩元素的地球化学特征.....	(84)
7.4	岩浆作用中微量元素的地球化学行为.....	(86)
7.5	岩体地球化学评价.....	(89)
第8章	热液作用地球化学.....	(94)
8.1	概论.....	(94)
8.2	热液的物质成分及其相互关系.....	(95)
8.3	热液中主要矿化剂的活动规律.....	(96)
8.4	热液作用中金属元素的迁移形式与沉淀条件	(100)
8.5	热液组分的不同来源	(106)
第9章	风化壳的地球化学	(108)
9.1	概论	(108)
9.2	超基性岩的风化壳	(111)
9.3	花岗岩类的风化壳	(112)
9.4	研究风化壳地球化学应注意的几个问题	(113)
9.5	硫化物矿床氧化带的地球化学	(115)
9.6	次生晕与铁帽地球化学评价	(118)
第10章	沉积作用地球化学	(121)
10.1	机械搬运与沉积	(121)
10.2	化学迁移与沉淀	(122)
10.3	沉积作用中的有机质	(128)
10.4	化学沉积的分异作用与成岩过程中元素的再分配	(130)
10.5	辨认海相及陆相地层的地球化学标志	(133)
第11章	金的地球化学	(138)
11.1	金的分布	(138)
11.2	金的基本地球化学性质	(140)
11.3	金的迁移形式与沉淀条件	(143)
11.4	金矿源与金矿床的成矿时代	(148)
11.5	超基性岩带与金矿	(149)
第12章	地球化学样品的采集和加工处理	(153)
12.1	样品数量与代表性样品	(153)
12.2	代表性样品的采集	(155)
12.3	样品的加工处理	(157)
第13章	现代地球化学的学科分支	(160)
13.1	同位素地球化学	(160)
13.2	微量元素地球化学	(162)
13.3	实验地球化学	(163)
13.4	物理地球化学	(164)
13.5	有机地球化学	(165)
13.6	应用地球化学	(166)
主要参考文献.....		(168)

第1章 绪 论

1.1 什么是地球化学

地球化学(Geochemistry)一词于1838年由瑞士化学家许拜因(C. F. Schönbein)首次提出。1842年他预言:“一定要有了地球化学,才能有真正的地质科学。”地球化学是地学的一个科学分支,主要是地质学的科学分支。也有人认为地球化学是化学的一个科学分支。一般认为,地球化学是地质学与化学相结合的边缘学科。地球化学认识问题、研究问题、分析问题的深度和广泛性,引起了地质学和地理学中各分支学科的注意。地球化学渗透到地学的各个领域,随之产生了许多分支学科,如元素地球化学、同位素地球化学、实验地球化学、有机地球化学、生物地球化学、构造地球化学、矿床地球化学、环境地球化学、勘查地球化学、景观地球化学、区域地球化学、历史地球化学、海洋地球化学、地层地球化学、应用地球化学、石油地球化学、水文地球化学、表生地球化学、地幔地球化学、矿物化学、岩石化学、陨石化学、宇宙化学等等。由此可以看出,地球化学的内容异常广泛。因此,人们对于地球化学的研究内容、研究对象和任务,以及研究方法各有不同的理解,因而给地球化学下了不同的定义。

地球化学发展的初期,经典地球化学家分别给出地球化学定义。1922年,维尔纳斯基(В. И. Вернадский)定义为:“地球化学科学地研究地壳中的化学元素,即地壳的原子,在可能范围内也研究整个地球的原子。研究原子的历史、在空间和时间上的分配和运动及其在地球上的成因关系。”在同一时期,菲尔斯曼(А. Е. Ферсман)也提出了类似的定义:“地球化学研究地壳中化学元素-原子的历史及其在自然界各种不同热力学和物理化学条件下的行为。”1933年,戈尔德施密特(V. M. Goldschmidt)定义为:“地球化学的主要目的,一方面是要定量地确定地球及其各部分的成分,另一方面是要发现控制各种元素分配的规律。”

现代地球化学的研究领域更加广泛。美国科学院地球化学全国委员会1973年提出:“地球化学是关于地球和太阳系的化学组成及化学演化的一门科学,它包括了与其有关学科的化学内容;地球化学包括组成太阳系的宇宙尘埃化学;地球、月球和行星化学;地壳、地幔和地核化学;岩石循环(包括风化、侵蚀、搬运和抬升)化学;海洋与大气的化学演化、岩石中有机质的化学;所以,凡与地球和行星演变有来龙去脉关系的一切化学,统称之为地球化学。”1985年涂光炽提出的定义为:“地球化学是研究地球(包括部分天体)的化学组成、化学作用和化学演化的科学。”

概括各家的定义,得到如下共识:地球化学是研究地球及有关天体的化学组成、化学作用和化学演化的基本学科,它研究元素及其同位素在自然界中的习性、分布与分配规律;它研究元素在自然界中迁移与沉淀,分散与富集的规律;它研究元素及其同位素在时间上和空间上的运动变化历史;它研究各种物理化学条件下元素的结合方式、迁移形式、存在形式以及元素共生与伴生的规律。

地球化学是一门新兴学科,它的真正建立和发展是在第二次世界大战之后。显然,对于这

门新兴的、飞速发展的学科,难免出现各种分歧和争论。

作为地球科学的一个分支,地球化学的研究对象是地壳、地球、行星及其他天然作用体系。直到现今,各种天然作用仍然继续发生着,其物理化学条件也还在不断地改变。发生在地球内和地球上的各种机械作用、物理作用、化学作用、生物作用和地质作用等等,都是地球的自然作用。在这些作用中,元素依据自身的化学和物理性质,及其所处的物理化学条件,遵循着一定的自然规律,以不同的速度相对地运动着,并产生物质的化学变化。作为研究化学元素及其同位素的自然历史的科学,地球化学研究只能是反序的。除了少数发生于现代地表上的地球化学过程可以直接观察而外,原子运动变化的历史无法直接观察。在自然界中所能观察到的现象是地球化学作用的结果。而且这些结果也常常需要用仪器才能测定出来。我们只能从这些结果反过来了解其化学演化的过程。作为地质学与化学结合的边缘学科,它既需要地质学的基础,又需要化学的基础。过去,地球化学从化学中吸取了丰富的营养,今后还要更多地将化学各个领域的新成就不断地引进到地球化学中来。化学的基本原理只有结合地质、解决有关地质和环境问题,才能称其为地球化学。作为研究地壳和整个地球的化学组成、化学作用和化学演化的科学,应当充分认识到,化学是地球化学的理论基础。

1.2 地球化学发展简史

地球化学是20世纪的科学,但其萌芽思想却起源甚早。我国是一个文化历史悠久的国家。两千年前的《管子·地数篇》,北宋沈括的《梦溪笔谈》,明代李时珍的《本草纲目》中都记载着一些地球化学思想的萌芽。近代地球化学思想起源于欧洲。英国的工业革命、欧洲近代生产的兴起,促使人们在找矿、采矿、选冶的生产实践中逐步了解到地质作用与化学有某些关系。在此背景下,许拜因提出“地球化学”一词。他还明确指出:在使“描述地质学”过渡为地质学之前,在揭开地球及其无机物质组成的奥秘之前,必须创立一门新学科,这就是地球化学。他还断言,将矿物、化学的研究方法引用到地质学中,已为期不远了。实践证明,许拜因的预言是正确的。

19世纪下半叶,由于工业技术、自然科学的发展,相应地对各种矿产资源的成分进行了研究,而且化学与物理学的理论研究及实验技术方面也取得了重要的成果。如1859年基尔霍夫(G. R. Kirchhoff)和本生(R. W. E. Bunsen)发明了光谱分析法;1869年门捷列夫(Д. И. Менделеев)创建了化学元素周期律;1897年汤姆逊(J. J. Thomson)发现了电子;1911年卢瑟福(E. Rutherford)提出原子结构模型;1913年玻尔(N. Bohr)提出原子结构理论;1919年卢瑟福发现了质子,并于1920年提出中子学说等等。上述发现和发明为地球化学的形成和发展奠定了理论基础。

在地球化学形成和发展的初期,几位有重大贡献的经典地球化学家是应该介绍的。

克拉克(F. W. Clarke, 1847—1931),地球化学的创始人之一。从1884年美国地质调查所成立起,克拉克即任主任化学师。1889年发表了“化学元素的相对丰度”。他根据1091个分析数据,提出了19种元素在地壳中的平均百分含量,这是定量探讨地壳化学组成的最早尝试。1908年克拉克根据自己分析的大量数据写出了《地球化学资料》,书中发表了世界上第一份关于地壳中50种元素平均含量的总结资料,此书至今仍被国际上公认为经典的地球化学著作。在以后的近20年中先后再版过5次。1924年发行的最后版本,虽然某些部分已经过时,但其主体至今仍不失为有价值的重要参考资料。1924年他和华盛顿(H. S. Washington)合作发表

的“地壳的化学组成”一文,首先提出了 61 种元素在地壳中的平均含量。克拉克用 41 年的时间,采用常规的化学方法,系统地分析了世界各大洲各类岩石、水和气体的样品,致力探讨岩石圈、水圈和气圈的平均化学成分,其中很多数据是他亲手测定的。为了表彰克拉克对地球化学发展所作的贡献,俄国地球化学家菲尔斯曼提议,把地壳中化学元素的平均含量称为克拉克值。

戈尔德施密特(V. M. Goldschmidt, 1888—1947),挪威人,地球化学的奠基人之一。他研究了地球化学的诸多方面,包括:地球中化学元素的迁移、组合问题;提出了元素地球化学分类,该分类至今仍是国际上公认比较好的分类;提出了地球分圈层的假说;通过定量光谱研究了许多元素的地球化学。特别突出的是他所从事的结晶化学方面的研究:1933 年他总结提出了晶体化学第一定律;1937 年他首先绘制出太阳系的元素丰度曲线。在他去世以后,他的部分研究成果由苗尔(A. Muir, 1954)编辑成专著《地球化学》。这本书被公认为地球化学的经典著作。

菲尔斯曼(А. Е. Ферсман, 1883—1945),俄国人。菲尔斯曼的著作很多。在 1934 到 1939 年期间,他总结了当时积累的大量地球化学资料,写成了四卷集《地球化学》巨著。欧美学者称其为高产的著作家。1922 年出版了他的《俄罗斯地球化学》,这是第一部区域地球化学著作。他对地球化学的各个领域都有论及,各种天然作用地球化学,尤其是伟晶作用和生物地球化学;天然水的地球化学;个别地区的地球化学;结晶化学;地球化学作用中的能量分析等等。为使地球化学形成完整的科学体系,他不仅进行了系统而全面的理论概括,同时还是一位实践家,他最早提倡地球化学找矿方法,并于 1940 年写成《地球化学及矿物学找矿方法》,而且在其参与指导下找到了磷灰石矿和铜镍矿。1912 年,他第一次讲授了地球化学的大学课程。由于菲尔斯曼在地球化学发展的初期,为使原来的经验科学发展成为现代的理论科学有杰出贡献,人们自然把他誉为地球化学奠基人之一。

二次大战后,地球化学进入了蓬勃发展时期。各尖端科学技术飞速发展,需要大量矿物原料,尤其是稀有、分散、贵金属以及放射性元素的急需,单纯靠传统地质学的宏观及经验找矿方法很难奏效。作为研究微观粒子运动变化规律、研究原子自然历史的地球化学,正是得到了社会生产发展的促进和推动。数、理、化各基础学科的发展,尤其是化学热力学、化学动力学以及量子力学等的引入,使地球化学发展到现代的地球科学中研究物质成分方面的主干学科。各种新的测试技术的出现,使地球化学研究有可能利用高精度、高灵敏度和自动化的仪器测定微量、稀有、分散、贵金属。这一时期,研究机构、学会、协会的数目不断增加;经费开支增大;研究领域更开阔、更深入;论文集、刊物、杂志数量不断增多。可以毫不夸张地说,地球科学中学术活动最活跃的当数地球化学。在这种形势下,地球化学的各分支学科如雨后春笋脱颖而出,茁壮成长。

我国解放前,地球化学领域几乎是空白。在 1956 年制定 12 年科技发展长远规划中提出了要大力发展地球化学。1958 年中国科学院地质研究所成立了地球化学研究室。1964 年成立了中国科学院贵阳地球化学研究所。此后,各地质系统内都相继建立了地球化学研究室或组。1956 年制定规划的同时,由涂光炽、郭承基,还有已故的司幼东、李璞等提议在北京大学地质地理系建立地球化学专业,并且率先开出地球化学专业课。在同期,中国科学技术大学、南京大学、北京地质学院等先后建立了地球化学专业。现在,中国地质大学已经建立了地球化学系。同时,由我国学者编著的地球化学教科书和专著也大量出版。我国地球化学的科学水平与某些基

基础雄厚的发达国家间的差距正在逐步缩短。几乎所有地球化学分支学科都在不同程度上开展了研究和应用。以地大物博的伟大祖国为基地的中国地球化学事业必将兴旺发达。

1.3 地球化学与某些相邻学科的关系

地球化学,顾名思义,就是研究地球的化学。它是研究地球的各种化学现象的科学,是研究地球物质的化学运动和变化过程的科学。从它萌芽时期起,就是以研究原子在自然界中的性状、习性、行为开始,以研究原子自然历史为其特点。量子化学这一新的化学分支刚刚形成,在地球化学文献中就很快出现了有关量子化学简介、量子化学在地学中应用的文章。可以说,地球化学的形成和发展,每前进一步都同化学的发展有联系,都不断受益于化学理论和研究方法的发展。正是从这个意义上讲,地球化学的理论基础是化学的基本理论。

与化学相比,地球化学既有复杂的一面,又有简单的一面。强调复杂或简单,主要是指涉及到我们对于化学原理、化学规律能不能用,怎么用,以及用到什么程度的问题。

地球运动过程中的化学反应是多组分开放体系,温度和压力变化范围很大,而且是不可逆过程。然而,地壳中所进行的化学作用是在相对狭窄的氧化还原电位的范围内进行。因此,地壳中变价离子的价态要受很大限制。如工厂和实验室可制取 U^0 、 U^{2+} 、 U^{3+} 、 U^{4+} 、 U^{5+} 、 U^{6+} 等的化合物,而地壳中只出现 U^{4+} 、 U^{6+} 的化合物;又如化学上有 Mn^0 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Mn^{6+} 、 Mn^{7+} ,但地壳中只有 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} ,其中 Mn^{3+} 不稳定而很少出现。在很多情况下,天然化学反应更为简单。在此意义上,作者赞同别捷赫琴(А. Г. Бетехтин)的看法:在地质现象发展的每一阶段,在造矿作用时元素所表现的行为的规律性完全与化学、晶体化学及物理化学的定律相符。

天然化学反应规模要大得多,往往需要经历漫长的时期。地质上几十万年是允许误差,可是人类若去再造它,则是不可思议的。因此,在我们承认有复杂的一面时,不能把化学原理拿来简单套用,而必须把化学原理、规律结合地质现象,分析、研究、解决地质问题,这才构成地球化学。

地球化学与研究地球物质成分的学科,如结晶学、矿物学、岩石学、矿床学有着十分密切的关系。一方面因地球化学研究的对象是原子,较其他地质学科有着更深入、更广泛的意义;另一方面,近代矿物学、岩石学、矿床学的发展,都同时引入并发展了许多地球化学思想,都应用了许多地球化学规律。而且众多的地球化学家本来就是矿物学家、岩石学家和矿床学家。这一来,更使得这些兄弟学科之间在理论上、在研究方法上相互渗透、相互联系。因此,从事地球化学研究的同时,必须充分注意到各兄弟学科的新成就和实际资料,要把地球化学的发展同上述学科密切结合起来。

地球化学还与许多其他学科有关系,它与相邻学科之间,与某些应用学科之间,以及与各基础学科之间相互渗透、相互结合繁衍出 20 多种分支学科。我们的着眼点应注重于学科间的结合,既不能因复杂而不用,又不能简单套用。要清醒地认识到,分支学科和各学科的结合容易繁衍出许多重要的研究方向和课题。要努力探索,将会结出更多、更新的硕果。

1.4 地球化学研究方法

地球化学研究方法大体可以分成三类。

一、与地质学有关的方法

作为地质学的分支学科,地球化学必须系统而全面地进行野外地质地球化学观察,收集第一性实际材料。野外要有原始记录,要制作反映客观实际的图件、采集标本、样品等。必须强调指出,采集地球化学样品是研究工作的第一步,可谓“千里之行,始于足下”。一般说来,行家都特别注意选择最佳的采样方法、最佳的样品加工与处理以及最佳的样品分析测试方法。虽然宏观地质现象千姿百态、复杂多样,时空结构异常宽阔,但出于经济方面的考虑,应采集尽可能少的代表性样品,而又要取得尽可能多的地质地球化学信息。

采集各种薄片、光片样品,室内做系统的岩矿鉴定工作。地球化学工作者在进行岩矿工作时,要着眼于观察、判断元素的存在形式、微量元素的可能载体和状态;结构构造反映的物理化学条件;定名一种岩石后,能判断其中元素的相对丰度;某些矿物的出现,反映出其成分变化特征,形成时的 E_h^* 、pH、 f_{O_2} 、 T 、 P 的条件;要在矿物成分、结构构造的基础上分析判断出元素的运动变化;等等。

二、与化学有关的方法

通过化学分析和仪器分析获取各种地球化学数据时,有些要亲自动手。即使引用他人的数据,也必须对测试方法有所了解,以便明确数据可用程度及所得科学结论的自信程度。例如,克拉克的元素丰度,基本是他亲手获得的数据,常量元素的分析结果,至今仍有重要参考价值,用现代方法获取的新数据,也仍然要同它相比较。许多著名学者做出科学结论的主要依据,往往是亲自动手的,或者与他人合作测试的。某些重要数据、关键点的数据需要反复检验,永远经得住检验,至少在做科学结论的时候,自己对测试的数据是充满信心的。

在地球化学研究中,经常要应用各种物理化学的研究方法。例如,电渗析、淋滤实验,主要是研究元素的存在形式。为了研究介质条件,常常要测定或计算 pH 与 E_h 值、 T 与 P 、能量关系、反应的趋势等。但是这种研究,一定要结合地质问题。

三、地球化学研究法

这里所指的是相对独立的方法。为了解地球化学作用过程中的化学机制和物理化学条件,要做模拟地球化学实验。自然界中所发生的地球化学过程,除了某些现代生物作用而外,基本上不能直接观察、测定。那么,我们按获取的各种资料、论据,所得出的结论是否符合实际,这还要再进行实验。经实验证实的结论更加可靠、更加准确,而靠收集的资料、观测的数据以及各式各样的测试结果所得出的认识,只可能是一种近似的解释推断。因此,那种囿于经典地质学的研究方法——观察描述,过分强调地质过程的复杂性,而不重视实验研究的观点日趋减少;实验研究的重要意义越来越被人们所认识。

以周期律为理论基础的周期表分析法是值得提倡的。在充分了解周期律的前提下,能从某元素在周期表中的位置,了解、推断其性质、行为、状态、共生组合、富集规律等。元素在周期表中的位置,反映其原子核的结构特征。依据各元素的分布量和性质的相互关系,还可以推断被研究区域内可能发现其他元素的富集与状态。本书将在一些章节中应用周期表分析法。这里

* E_h 表示环境的氧化-还原电位。

不赘述。

将所测试的数据用图表的形式表示出来,比较不同时间、不同空间、各种地质作用过程中元素含量的变化趋势,元素组合的变化趋势,元素对比值的变化趋势,元素存在形式的变化趋势,等等;并以此来分析元素迁移、演化的过程,进而分析解决地质问题、找矿问题。上述程序被称为地球化学图解法。它虽是一种常规的、简便易行的方法,但并不见得人们都能应用得好。对于元素含量的变化趋势,人们是常用的;而对于元素组合、元素对比值、元素存在形式的变化趋势的认识和应用,取决于对周期表分析法的理解程度。

统计分析法,有时也被划在地球化学研究法之中。地球化学工作中可以获得各式各样的大量数据,这对于应用数理统计方法,提取更多的信息,无疑是一种优势。这里需强调指出,统计分析法只是一种辅助手段,一定要有合理的地质解、地球化学解。

1.5 如何学习地球化学

学习地球化学时,首先要注意到,它观察、考虑、讨论的对象,大到宇宙,小到基本粒子。可以说,宏观在字,微观在握。入门既可从宏观开始,亦可由微观着手。宇宙体是原子组成的。了解原子的自然历史,应将其放到宇宙体中去认识,放到地质演化历史中去认识原子的性质、行为、状态以及分布、分配规律等。

菲尔斯曼很早就指出,“对地球化学问题进一步的研究只有在对原子构造和原子特征的研究基础上来进行才是可能的。”按矛盾论的观点,地球化学的主要矛盾是原子的性质与自然界的物理化学条件的统一。离开宏观地质讲原子的性质,则属于一般化学,而不是地球化学;离开原子的性质、行为,单纯讲环境的影响,也不可能揭开物质运动的本质。

我们的研究对象是大自然中的元素性质、行为、状态及其历史,而实际所能观察到的是地球化学作用的结果。从这些结果出发,分析、研究、判断、甚至实验模拟,去了解它的过程,了解它的历史。原子的自然历史,是自然物质运动中最深刻、最本质的内容。地球化学就是要揭示地质现象背后的规律性,透过现象,认识本质。要学会从地质现象中观察、分析地球化学问题。从初步学会一些到善于观察和提出地球化学问题,需要经过长期反复的努力。总之,对于地球化学研究具有反序性的理解 and 应用是非常重要的,是衡量是否具备地球化学思维的主要标志——学习地球化学是否入门,就要看具不具有反序性的地球化学思维。

【例 1-1】 北京房山县史家营地层剖面中的下寒武紫色层问题。起初踏勘剖面时,反复寻找也未发现紫色层。后来发现,上覆层位与华北一般情况基本相符。到了该出现紫色层位时,见到了层状的、有黑云母和绿泥石的岩层,而且这两种矿物呈均匀分布。岩石的结构构造,属砂岩和粉砂岩。黑云母和绿泥石只可能是变质矿物,当时并没有注意到是在浅变质带中工作。当注意到了黑云母和绿泥石的变质产状后,考虑到在变质的温度和压力条件下,由于还原条件的出现,使 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 。这样,从原来 Fe^{3+} 呈红褐、红紫色的岩层,到还原成 Fe^{2+} ,呈黑、黑绿、绿色的岩层。现在观察到的黑与绿色特征的岩层就是代表了变质前的紫色层。经过对照标准剖面,岩石组合、地层厚度等均相符。这表明,当具有反序性的思维方法时,认识问题、分析判断问题的角度和深刻性会大不一样。

【例 1-2】 在山东找铅锌矿的过程中,曾遇到下述情况:

(1) 地表观察,局部可见到 PbCO_3 (白铅矿) 和 PbSO_4 (铅矾),还可以见到方铅矿残晶,但

未见闪锌矿;铅 1—3%, 锌 0. *n*%;

(2) 探槽中刻槽取样分析结果, 铅 1—5%, 锌 1—2%;

(3) 向铁帽带的两侧取样, 铅 0.3% 以下, 锌可高达 3—4%, 厚度达 3—4 m;

(4) 钻探深 50 m 处, 矿体只有 0.5—1 m 厚。

总起来说, 铅在地表、探槽中以及钻孔中品位变化很小, 矿体厚度基本不变; 而锌在地表贫化, 探槽深处局部富集, 而且矿体厚度加大; 钻探深 50 m 处, 铅、锌矿体都只有 0.5—1 m, 是一致的。即原生矿中铅、锌一致, 而次生矿体中铅与锌发生分离。为什么铅与锌在地表条件下会发生分离呢? 在内生条件下, 铅构成 PbS , 锌构成 ZnS ; 在氧化条件下, $\text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4$, $\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnSO}_4$ 。又由于 ZnSO_4 的溶解度较大, 而 PbSO_4 的溶解度很小, 因而, 锌在地表氧化和风化淋滤的条件下远比铅容易迁移。容易迁移的锌, 在地表要贫化, 在深部次生富集带中要发生次生富集。难迁移的铅, 在矿体的上、下品位基本一致, 矿体厚度也一致。假如不是这样分析和认识, 在打钻前, 会误认为矿体向下厚度加大, 导致远景估计过分乐观。

我们可以推论, 在次生晕中, 当铅与锌都出现异常, 假如原生矿体是铅与锌的组合, 那么, 锌异常的范围远比铅异常要大; 铅异常范围接近矿体的位置; 若布置探槽时, 以略大于铅异常范围即可。

上述两例说明, 观察到的地质现象和所获得的测试数据, 是地球化学作用的结果, 依据结果去反序地了解、判断、认识其形成过程及最可能发生的原因。这是一种由表及里的认识方法。只有建立这种思路, 才算是具备了地球化学思维。掌握了地球化学思维的工作者, 才称得上是地球化学工作者。因此, 学习地球化学, 只努力钻研概念、原理、规律是不够的。更重要的是要学会善于运用概念、原理、规律去能动地以反序性的思维方法分析、解决地学的各种问题。

习 题

- 1.1 简明介绍一下什么是地球化学。
- 1.2 戈尔德施密特对地球化学发展有哪些贡献?
- 1.3 举例说明你对反序性的认识。
- 1.4 简单介绍地球化学与化学的关系。

第2章 元素周期律与元素地球化学分类

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的周期性是周期律的基础。布朗洛(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……,可以认为周期表反映了元素可以被推断的性质。”正如前述,周期表包括了大量的化学信息,某元素在周期表中的位置,反映出其地球化学性质。换言之,根据元素在周期表中的位置,就能推断其性质、行为、分布、状态、结合方式、存在形式、富集规律,等等。

2.1 电子层结构基本知识

对于原子电子层的认识有3个方面:原子的核外电子数,即其原子序数;多电子原子的核外电子的运动状态和分布;核电荷对壳层电子吸引力的大小。

一、几率分布

电子衍射实验表明,电子在原子的空间里呈现几率分布。对大量粒子行为而言,粒子出现数目多的区域衍射强度(或波强度)大,粒子出现数目少的区域波强度小。对一个粒子行为而言,到达机会多的区域是衍射强度大的地方。几率分布规律与波的强度有关,波的强度反映粒子出现几率的大小。电子的运动有一定的和波的强度大小成正比的空间几率分布规律。

波的强度与电子在空间某点处单位体积内出现的几率成正比。人们把几率密度的形象称为电子云。波函数 Ψ (“原子轨道”)或波函数平方 Ψ^2 (几率密度、电子云密度都是较复杂的数学函数(详见有关结构化学的书)。人们为了较为形象而又简明地描述它们,常常分别以径向部分或角度部分的波函数或它们的波函数平方来作图,得到波函数或几率密度在空间离核远近不同和方向不同时的分布状况,即电子云径向密度分布图和电子云角度分布图。这两种图形对了解原子的结构和性质有重要意义。

二、4个量子数

由波动方程解出的 Ψ 可以描述在原子中电子的运动状态。不同的电子运动状态可用下述4个量子数来区别。

1. 主量子数 n

主量子数 n 规定电子出现最大几率区域离核的远近和电子能级的高低,它决定层数,自核向外依次命名为K、L、M、N、O、P、Q等,分别与1、2、3、4、5、6、7层相对应。主量子数不同的s态电子如1s、2s、3s、4s、5s、6s、7s的径向分布主峰随主量子数增加而离核渐远。凡 n 相同的电子(如2s、2p)属同层电子,同层中的电子能量仍有所差别。

2. 角量子数 l

角量子数 l ,又名轨道方位量子数,和 M 有关($|M| = \sqrt{l(l+1)} h/2\pi$),与电子云形状密切相关。 l 值受 n 值的限制, $l \leq 0-(n-1)$ 。 l 决定核外电子亚层,其符号为s、p、d、f,分别对应

于 0、1、2、3。 $n=1$, 只有 $l=0$ 的角量子数, 只有一个 1s 态; $n=2$, $l=0, 1$, 有 2 个亚层, 即 2s、2p; $n=3$, $l=0, 1, 2$, 有 3 个亚层, 即 3s、3p、3d; $n=4$, $l=0, 1, 2, 3$, 有 4 个亚层, 即 4s、4p、4d、4f。以此类推。

3. 磁量子数 m

磁量子数 m , 又称轨道取向量子数, 表示轨道角动量在磁场方向上的分量大小, 它反映了原子轨道在空间的不同取向。 m 的取值为 0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, 轨道数目为 $2l+1$ 个。因 s 亚层的 l 为 0, 只有 1 个轨道; p 亚层的 l 为 1, 有 3 个轨道; 因 d 亚层的 l 为 2, 有 5 个轨道; 因 f 亚层的 l 为 3, 有 7 个轨道。

4. 自旋磁量子数 m_s

电子有自旋运动, 自旋角动量的大小由自旋量子数 s 决定 ($|m_s| = \sqrt{s(s+1)} h/2\pi$)。 s 的数值只能为 1/2, 而自旋角动量在磁场方向的分量由自旋磁量子数 m_s 决定, $m_s = \pm 1/2$ 。按鲍利(Pauli)原理, 1 个轨道中最多容纳 2 个电子, 并且自旋方向相反。常用箭头 $\uparrow\downarrow$ 来表示 1 个轨道中自旋相反的电子。

综上所述, 4 个量子数 n, l, m, m_s 确定了原子中每个电子的运动状态: 主量子数 n 决定电子的能量和电子离核的远近; 角量子数 l 决定电子轨道的形状, 在多电子原子中也影响电子的能量; 磁量子数 m 决定电子轨道在空间伸展的方向; 自旋磁量子数 m_s 决定电子自旋的方向。

2.2 多电子原子结构

在多电子原子中, 对某一指定电子而言, 它除了受到核的引力而外, 还受到其他电子的排斥作用。由于电子间存在复杂的瞬时相互作用, 其势能函数的形式比较复杂, 通常在已有精确解的氢原子结构的基础上进行近似处理。中心力场模型是一种近似处理方法, 它将原子中其他电子对第 i 个电子作用看成是球对称的作用, 此时 Schrödinger 方程可近似求解, 得到波函数和能级。

一、多电子原子轨道能级

美国著名化学家鲍林(L. Pauling)根据大量光谱实验数据以及理论计算的结果, 按原子轨道能量高低顺序排列绘成近似能级图。能级图表明: 角量子数 l 相同的能级其能量由主量子数 n 决定, 如 s 和 p 能级的能量顺序是

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} \dots; \quad E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} \dots$$

主量子数 n 相同, 角量子数不同的能级, 能量随 l 的增大而升高, 例如

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

此现象称为“能级分裂”。当主量子数 n 和角量子数 l 均不相同时, 还会出现下列“能级交错”现象, 例如

$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}, \quad E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}$$

按上述各轨道能量高低的顺序来填充电子, 其结果与光谱实验得到的各元素原子中电子排布大致相符合。

近似能级图中各轨道能量由低到高的总顺序是:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} < E_{5s} < E_{4d} < E_{5p} < E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p} < E_{7s}$$

二、核外电子排布

根据原子光谱实验和量子力学理论,原子核外电子排布服从如下两个原理。

1. 鲍利(W. Pauli)不相容原理

“在同一原子中没有 4 个量子数完全相同的电子”。亦可表述为:“同一原子轨道仅可容纳 2 个自旋相反的电子”。这样 4 个量子数可决定一个电子的运动状态,按前述填充顺序可推算各能级组最多容纳的电子数。

2. 最低能量原理

“在不违背不相容原理的前提下,核外电子在各原子轨道上的排布方式应使整个原子能量处于最低的状态”。

洪特(F. Hund)从大量光谱实验中发现:“电子在能量相同的轨道上分布时,总是尽可能以自旋相同的方向分占不同的轨道”,这样的电子填入方式可使原子能量最低。当轨道被电子半充满或全充满时较为稳定(如 p^3, d^5, f^7 或 p^4, d^{10}, f^{14})。实际上它是属于能量最低原理。

根据不相容原理和最低能量原理,随原子序数增加,将电子依次(1s, 2s2p, 3s3p, 4s3d4p, 5s4d5p, 6s4f5d6p, 7s5f6d)填入到各原子的原子轨道中,将内层电子按主量子数能量顺序书写,即可得到各个原子的基态电子构型。

三、屏蔽效应和钻穿效应

屏蔽效应和钻穿效应是指在多电子原子中由于各个电子的量子数 n, l 不同,电子云分布不同,电子和电子之间、电子和核之间相互的作用不同,导致能级交错。这两种效应从不同的角度提出:屏蔽效应把电子看作客体,研究它受其他电子的屏蔽影响;钻穿效应把电子看作主体,从它自身分布的特点来解释。

1. 屏蔽效应

在多电子的中性原子中,每个电子除了受原子核(Z)的吸引外,同时还受其他($Z-1$)个电子的排斥。这种排斥作用实际上相当于部分地抵消(或削弱)了原子核对 i 电子的吸引,其他($Z-1$)个电子的电子云分布在核周围,像一个“罩”屏蔽了一部分原子核的正电荷,这时 i 电子所受有效核电荷为 $Z' = Z - \sigma$, σ 称为屏蔽常数,相当于核电荷被抵消的部分。这种由核外电子云抵消部分核电荷的作用即称为“屏蔽效应”。

多电子原子中原子轨道的能量取决于核电荷 Z 、主量子数 n 和屏蔽常数 σ ,而 σ 又取决于电子 i 所处状态。因此,一个内层电子不仅由于它靠核近(n 小),而且它被其他电子屏蔽得少,所以核对其吸引力强,它的能量低;而一个外层电子不仅由于它离核远(n 大),而且它受内层电子屏蔽多,所以核对其吸引力弱,它的能量高。

2. 钻穿效应

主量子数 n 相同而角量子数 l 不同的轨道,能量由低到高的次序为: ns, np, nd, nf 。这是因为主量子数相同的各态中, s 态径向分布峰的数目最多,而主峰离核最远,在最外层;越靠近核的峰越小,随着核电荷的增加,最靠近核的小峰既离核近又能有效地避开其他电子的屏蔽,对该轨道能级的降低影响较大。核近处的小峰(即钻得深),使得 s 轨道的平均位能降低,平均受核吸引力较大,较稳定。钻穿回避内层电子的能力一般是 $ns > np > nd > nf$,而且 n 愈大、 l 愈小钻穿效应愈显著。这是造成自然界中某些元素易呈低价态甚至呈自然金属的主要原因之一(详

见第3章)。

在多电子原子中,随着原子序数的不断增加以及内层电子增多,内层电子屏蔽效应越加显著,使得外层电子回避屏蔽而产生的钻穿效应随之增强,因而发生能级分裂,而且分裂的程度越来越大,进而使得原子轨道相继发生能级交错现象。例如, K 和 Ca 的 $E_{4s} < E_{3d}$, 但 Sc 以后的元素 $E_{4s} > E_{3d}$, 这可解释为: 4s 电子云从整体看比 3d 离核远, 当两个 4s 电子填入以后核电荷同时增加了两个质子, 而当 3d 电子填入时, 有效核电荷继续增加, 对 3d 电子吸引力增强, 使 3d 能量降低。此时由于 3d 电子比 4s 电子离核要近, 又对 4s 起屏蔽作用, 相比之下 4s 钻穿作用不再突出, 4s 电子又高于 3d 电子了。同理, Rb 和 Sr 的 $E_{5s} < E_{4d}$, 而 Y 的 $E_{5s} > E_{4d}$; Cs 和 Ba 的 $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d}$, 而 Ce 的 $E_{6s} > E_{5d} > E_{4f}$ 。

四、全充满与半充满

当 p^6, d^{10}, f^{14} 时为全充满, 当 p^3, d^5, f^7 时为半充满。据洪特规则, 在等价轨道上配布的电子将尽可能分占不同的轨道, 而且自旋平行。后来经过量子力学计算证明, 这种电子配布可使能量最低。这表明半充满时能量低、稳定。 p^6 为稀有气体稳定的电子构型; d^{10} 和 f^{14} 属内层充填, 由于它们对外层电子的屏蔽和有效核电荷的增加, 核电荷对它们的吸引力增强, 使其能量降低, 而自旋方向相反填满完满的电子组态时能量降低, 使原子或离子形成稳定结构。正因为全充满和半充满的电子构型使其原子或离子形成稳定结构, 造成铜的电子构型为 $3d^{10}4s^1$, 钼的电子构型为 $4d^55s^1$, 铈为 f^7 (半充满), 镱为 f^{14} 。这种电子“跳位”现象均发生于接近半充满或全充满的那些过渡族元素或镧系与锕系中。半充满与全充满对元素性质、行为的影响很大, 因而它是决定元素地球化学分类的重要依据之一。这一点应引起人们的足够重视。

五、相对论效应

相对论效应可理解为光速 c 的有限值, $c = 137.036 \text{ au}$ (au 为原子单位)。从相对论推得物质质量 m 的表达式为

$$m = m_0 / \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

式中 m_0 为静止质量, v 为物质运动速度。

玻尔(Bohr)计算氢原子基态时, 1s 电子的运动速度为 $v = 1 \text{ au}$, 这个数值只有光速的 $1/137$ 。此时质量 m 为 m_0 的 1.00003 倍, 差别甚小。对于原子序数为 Z 的原子, 可近似算得 1s 电子的平均速度为 $Z\alpha$ 。因 v 增大 Z 倍, 相对论效应就很显著。例如 Hg 原子 $Z=80$, 其质量可估算如下:

$$m = m_0 / \sqrt{1 - \left(\frac{80}{137}\right)^2} = 1.23 m_0$$

m 增大, 电子绕核运动的半径收缩, 电子靠近原子核, 能量降低, 此即相对论的稳定效应。

第六周期元素的许多性质可用 6s 轨道上电子具有特别大的相对论稳定效应加以解释。

例如: 第五周期的 Mo 其电子构型为 $4d^55s^1$; 而其下的第六周期的 W 则为 $5d^46s^2$ 及 Pt 为 $5d^96s^1$ 等等。这是由于 6s 轨道电子相对论稳定效应大, 致使同族元素原子的基态电子组态发生改变。

例如: 因相对论效应使 6s 能级下降幅度大于 5s 能级, 而促成惰性电子对效应出现。致使