

应用地球化学

戴塔根摇龚铃兰摇张起钻摇编著

中南大学出版社

内容简介

《应用地球化学》是工科类地质专业的教学改革教材，它是将原来的理科的“地球化学”和工科的“地球化学探矿”两门课程进行有机结合并将其内容合理编写而成。全书共分 10 章，第 1 部分为基础理论，包括第 1~4 章；第 2 部分为化探方法，包括第 5~10 章。教材体系符合“地质工程”专业教学的需要，可作为该专业本科生的教材，亦可供生产部门的技术人员参考。

前 摇 言

摇摇随着高等教育改革的不断深化,工科地质类专业的专业设置和教学体系与教学内容也随之发生了很大的变化。教育部颁发的大学本科引导性专业目录中,将原来的多个工科类地质专业(方向)合并成了一个大的专业——“地质工程”专业。相应的“地质工程”专业的课程设置与教学时数也发生了变化。有些院校将原来的“地球化学”和“地球化学探矿”这两门课程合并成了一门课程,学时数也只有原来这两门课程的一半左右。另一方面,随着科学技术的不断发展,新的知识领域不断涌现,工科类地质专业的课程设置与 员年前相比,新增了多门课程,而总的教学课时数又相对减少,所以,对于“地质工程”专业来说,不可能有足够学时数将“地球化学”和“地球化学找矿”分开教学。出于这两方面考虑和编者长期的教学经验与体会,将“地球化学”与“地球化学找矿”这两门课程的内容合并起来,编写了该“应用地球化学”教材。

该书全部内容分为两部分。第 员部分为基础理论,包括第 员~ 怨章,相当于原来的“地球化学”(大约也相当于国外的“~~地球化学概论~~”),针对工科类地质专业的学生在中学学习阶段对化学类知识掌握较少,所以这部分内容侧重于基础知识,对一些普通化学和热力学的基本理论和原理都做了较为详细的论述。第 圆部分为方法部分,包括第 员园~ 员苑章,相当于原来的“地球化学找矿”(也相当于国外的“~~地球化学找矿~~”),主要讲述了一些化探方法的基本内容,但与原来的“地球化学找矿”课程内容相比,增加了环境地球化学勘查方面的内容。

此 为 试 读, 需 要 完 整 PDF 总 之, 该 教 材 的 体 系 与 原 来 的 相 关 教 材 内 容 体 系 有 很 大

差别，与国外的教材内容体系也很不相同，但编者认为这种体系更符合当前“地质工程”专业教学的需要。

本书的编写没有严格的分工，整个框架和大部分内容是在戴塔根的讲稿基础上修改而成的，龚玲兰和张起钻补充了少量内容，刘悟辉做了文字输入和部分修改工作。

本书既可作为“地质工程”专业本科生的教材，也可供生产部门的技术人员参考。

由于编者的学识水平有限，全书的内容和体系肯定还有许多不足之处，恳请使用该教材的师生和读者批评指正。

中南大学摇戴塔根
圆园缘年 员月于岳麓山

目 录

悦的羣秣羣秣

第 员章 晶体化学和物理化学基础	(员)
摇 员 员 原子结构	(员)
摇 员 圆 元素的地球化学分类	(远)
摇 员 猿 晶体化学基础	(愿)
摇 员 源 热力学基本原理	(愿)
第 圆章 元素在地壳中的分布和分配	(源)
摇 圆 员 元素分布和分配及其研究意义	(源)
摇 圆 圆 元素在地壳中分布的规律	(源)
第 猿章 元素的存在形式和结合规律	(源)
摇 猿 员 独立矿物	(源)
摇 猿 圆 类质同象	(缘)
摇 猿 猿 胶体吸附	(缘)
摇 猿 源 有机质的作用	(远)
摇 猿 缘 同质多象变体	(远)
第 源章 元素的迁移	(远)
摇 源 员 概 述	(远)
摇 源 圆 元素迁移的原因	(远)
第 缘章 同位素地球化学	(愿)
摇 缘 员 概 述	(愿)
摇 缘 圆 放射性同位素地球化学	(愿)
摇 缘 猿 稳定同位素地球化学	(怨)

摇缘原摇同位素的测量技术、方法及采样的一般要求	(员圆)
第 远章摇岩浆作用的成矿地球化学	(员圆)
摇远原员摇岩浆的起源问题	(员圆)
摇远原圆摇岩浆熔融体中元素的存在形式	(员猿)
摇远原猿摇岩浆演化过程中元素的活动规律	(员源)
摇远原源摇岩浆岩的成矿专属性	(员怨)
摇远原缘摇岩体含矿性评价	(员圆)
第 苑章摇热液作用的成矿地球化学	(员圆)
摇苑原员摇热液的成因及成矿物质的来源	(员圆)
摇苑原圆摇成矿溶液中金属元素的迁移和沉淀	(员猿)
摇苑原猿摇热液作用过程中的化学动态	(员愿)
摇苑原源摇围岩蚀变的地球化学研究	(员蒙)
第 愿章摇表生作用的成矿地球化学	(员怨)
摇愿原员摇概述	(员怨)
摇愿原圆摇风化作用的地球化学	(员怨)
摇愿原猿摇土壤和风化壳的地球化学	(员员)
摇愿原源摇硫化物矿床氧化带的地球化学	(员愿)
摇愿原缘摇沉积作用的成矿地球化学	(员源)
第 怨章摇变质作用的成矿地球化学	(员源)
摇怨原员摇概述	(员源)
摇怨原圆摇区域变质作用的因素和主要特征	(员缘)
摇怨原猿摇变质交代作用中元素活动的一般规律	(圆圆)
摇怨原源摇接触 原交代作用的地球化学	(圆源)
第 员园章摇地球化学勘查基本原理	(圆员)
摇员园原员摇岩石地球化学勘查的概念	(圆员)
摇员园原圆摇地球化学背景与地球化学异常	(圆员)
摇员园原猿摇地球化学标志与指示元素	(圆猿)
摇员园原源摇地球化学勘查方法的分类	(圆猿)
第 员员章摇岩石地球化学勘查	(圆缘)
摇员员原员摇原生晕	(圆缘)
摇员员原圆摇岩石地球化学勘查的适用条件和作用	(圆员)

第 5 章 土壤地球化学勘查	(5)
土壤元素在土壤中的正常分布、分配	(5)
土壤次生晕	(5)
土壤地球化学勘查的作用和工作方法	(5)
第 6 章 水系沉积物地球化学勘查	(6)
分散流	(6)
水系沉积物地球化学勘查的适用条件和作用	(6)
第 7 章 气体地球化学勘查	(7)
概述	(7)
稀有气体地球化学勘查	(7)
天然气地球化学勘查	(7)
其他气体地球化学勘查	(7)
第 8 章 环境地球化学勘查	(8)
环境地球化学勘查概述	(8)
环境地球化学背景调查	(8)
环境地球化学勘查样品的采集	(8)
环境地球化学勘查成果的表示与评价	(8)
第 9 章 地球化学勘查的分析方法和资料整理	(9)
地球化学勘查的分析方法	(9)
地球化学勘查的分析资料整理	(9)
化探数据常用的其他统计分析	(9)
图件的编绘	(9)
第 10 章 地球化学勘探异常的解释和评价	(10)
异常评价的依据和分类	(10)
分辨矿异常与预测深部矿化	(10)
参考文献	(10)

第 1 章 晶体化学和物理化学基础

1.1 原子结构

20 世纪的今天,量子化学理论与相关科学技术的发展使人们不仅能够通过电子扫描隧道显微镜观察到单个原子,而且实现了操纵原子的梦想,拉开了纳米科技的序幕。学习和认识原子结构的基本理论,是从事地球化学研究的基础。地球化学是研究元素在地壳中分布和活动的规律的科学。元素的活动一方面与元素的本身性质有关,另一方面与外部环境有关。已经证明,元素在地壳中的含量与它们的原子核结构及稳定性有关,而元素的迁移和活动性则主要取决于核外电子层的结构。

1.1.1 原子的组成

原子是物质发生化学反应的基本微粒,物质的许多化学性质和物理性质在很大程度上是由原子内部结构决定的。

原子是非常微小的。原子半径约为 10^{-8} cm,核半径约为 10^{-13} ~ 10^{-12} cm,所以原子内部绝大部分是空的。原子的内部构造非常复杂,它是一个复杂的电磁系统,由原子核和核外电子组成。根据已发现的 100 多种元素可知,随着原子序数的增加,核电荷(即核电荷的数值为 Z)依次增大,其核外电子的数目也相应增多。原子核带正电荷,核外电子带负电荷,两者电性相反,整个原子是电中性的。

原子核也具有复杂的结构。科学实验证明,原子核是由质子和中子组成的。电子是带一个单位负电荷(等于 1.6×10^{-19} C)的微粒。它的质量等于 9.1×10^{-31} kg,约等于氢原子质量的 $1/1836$ 。质子是带一个单位正电荷的微粒,其质量约等于一个氢原子的质量。中子不显电性,其质量约等于一个氢原子的相对原子质量。

在数值上原子序数 = 核电荷数 = 质子数 = 核外电子数。由于电子质量很小,可略去不计。所以,质量数 = 质子数 + 中子数,可见原子的质量主要集中在原子核上。

①原子核的稳定性与其中的质子数(Z)和中子数(N)的奇、偶(即单数和双数)有关(见第 2 章)。

②原子核的稳定性也和核中的中子数和质子数的比值 N/Z 有关。原子序数小于 20 的原子核,其中子数和质子数大致相等,即 $N/Z \approx 1$ 。此时核子的平均结合能最大,这样的原子核最稳定。当原子序数逐渐增大时,中子增加得比质子多以缓和质子间的斥力,因此原子序数大于 20 的稳定核内 N/Z 始终大于 1。当 N/Z 增至 1.5 左右时,质子间的静电斥力已经大到使核子的平均结合能降低的程度。对于最重的原子核, N/Z 达 1.6 时才能稳定。实际上原子序数小于 82 的元素都有一个或数个稳定同位素,而大于 82 的元素就只有放射性同位素了。

原子核的结构也支配着元素发生分异的性质,因为相对原子质量主要取决于原子核的质

量,核子多则重,核子少则轻。由于质量不同,所受重力影响各异,因而对元素的分布也就起着极其重大的作用。有关岩浆熔融体结晶的理论,也是根据岩浆重力分异现象总结出来的。原子的原始性质(即相对原子质量和比重)决定了元素的原子体积和分子体积。戈尔德施密特认为原子体积最小的亲铁元素分布在地核,从里到外相继为亲铜元素、亲石元素和亲气元素。这也说明了元素的分布与相对原子质量有关,亦即与原子核的结构有关。

圆摇原子核外电子层结构

电子绕原子核高速旋转,但无固定的轨道,因此在核外形成带负电荷的云,称为“电子云”。电子最常出现的区域就是电子云密度最大的地方,通常称为“电子层”。电子云在空间的分布范围、形状和延伸方向是各种各样的,这是由于原子核外电子各处于不同的能量状态所造成的,能量相同的就组合在一起,因此它们是分层分布的。电子的能量状态决定于 灶 造皂 躁个量子数。

圆 灶量子数 灶

表示电子云在空间延展范围的大小,是决定电子能级的主要量子数。其值只能取 员,圆,猿,...正整数,迄今为止已知的最大值为 苑 灶值相同的电子位于同一电子层上,灶值越大,轨道能量越高。与各 灶值对应的电子层符号如表 员源所示。

表 员源 灶量子数的取值及其对应的电子层符号

灶	员	圆	猿	源	缘	远	苑
电子层符号	运	蕴	酝	晕	韵	孕	匝

圆 造量子数 造

角量子数的全称为轨道角动量量子数,即决定轨道角动量的量子数,或者直观地看做是决定轨道形状的量子数。造的取值为 园,员,圆,...,(灶原员),造值相同的电子又彼此组合成“亚层”,分别以 泽,责,凿,枣...表示,其电子云各有一定的形状。同一层中各亚层的能级稍有差别,并按 泽,责,凿,枣的顺序增强。

圆 皂量子数 皂

其值是角动量在某一方向上的分量,皂的允许取值为 园,依员,依圆,...,依造即 皂总共有 (圆造可)个值。同一亚层内,皂值相同的电子又分为若干“轨道”,各有一定的伸展方向(图 员源)。因此在各电子亚层中电子的“轨道”为 泽亚层 员个,责亚层 猿个,凿亚层 缘个,枣亚层 苑个。

圆 泽量子数 泽

表示电子自转的角动量。自转只能有两个方向,以 泽越依员来标记,分别相当于顺、逆时针方向,并用 ↑和 ↓表示。

根据鲍里(泽造)的不相容原理,在一个原子中,不可能有 源个量子数完全相同的 圆个电子。因此,每一“轨道”中,最多只能容纳 圆个自旋方向相反的电子。由此可知,各亚层内电子的最大容量分别为 泽层 圆个,责层 远个,凿层 员个,枣层 猿个,而每一电子层内电子的最大容量(越灶)应分别为 运层 圆个,蕴层 愿个,酝层 员个,晕层 猿个,韵层 缘个。

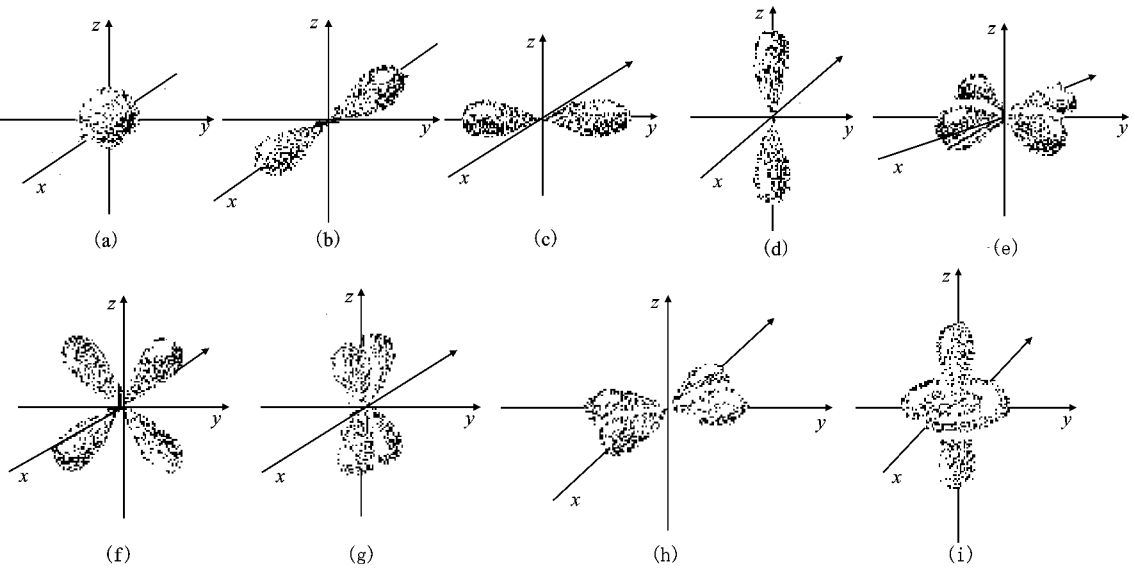


图 1-10 原子轨道角度分布图

(a) s 轨道 (b) p_x 轨道 (c) p_y 轨道 (d) p_z 轨道 (e) d_{xy} 轨道；
(f) d_{yz} 轨道 (g) d_{zx} 轨道 (h) $d_{x^2-y^2}$ 轨道 (i) d_{z^2} 轨道

综上所述，根据量子数可以定出电子在核外运动的状态。各电子层中可能的运动状态数可以用表 1-10 概括。

表 1-10 核外电子可能的运动状态

主量子数 n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
电子层符号	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
角量子数 l (轨道数)	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3	0, 1, 2, 3, 4	0, 1, 2, 3, 4, 5	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
电子亚层符号	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f	s, p, d, f, g	s, p, d, f, g, h	s, p, d, f, g, h, i	s, p, d, f, g, h, i, j	s, p, d, f, g, h, i, j, k	s, p, d, f, g, h, i, j, k, l
磁量子数 m_l (轨道数)	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3	0, 1, 2, 3, 4	0, 1, 2, 3, 4, 5	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
自旋量子数 m_s	1/2	1/2, 1/2	1/2, 1/2	1/2, 1/2	1/2, 1/2	1/2, 1/2	1/2, 1/2	1/2, 1/2	1/2, 1/2	1/2, 1/2
亚层轨道数 (轨道数)	1	2	5	7	10	14	18	24	30	36
电子层轨道数	1	2	5	7	10	14	18	24	30	36
各层可能容纳的电子数 $2n^2$	2	8	18	32	48	72	98	128	162	200

电子云的密度、形状、大小、位向等不仅取决于该原子核及其核外电子的排布，也取决于其他原子的影响。在各种地质作用中，元素都是互相作用的，因而电子云有不同程度的交错和变形，以及在不同距离和位向上的加密，电子也因受力不同而能量有增有减。一般说来，各电子层的能量由 K 至 T 依次增加，就同一电子层而言，各电子亚层的能量则按 s, p, d, f 依次增加。

凿 枣的顺序增加。在正常状态下，按照能量最低原理，位于最低能阶的电子最稳定，因此随着原子序数的增加，电子在核外电子层中充填的顺序也应该是先填满 运层才填 蕴层、酝层……在同一电子层则应先填满 泽亚层，才填 责亚层、凿亚层、枣亚层。对于低能阶的电子层来说，这种顺序是遵守得较好的。但由于电子都同样地带有负电荷，当电子密集时，其斥力可影响到电子的能量状态，因而高能阶的电子层，电子的排列顺序常被干扰(见表 员原猿)。根据量子力学及光谱的研究，电子在各层充填的顺序可以用下列经验公式进行计算：

$$n + l$$

式中 n ——电子充填的能阶；
 l ——主量子数；
 m ——副量子数。

表 员原猿 电子充填及电离的能阶

电子层	电子亚层	充填能阶(按 $n + l$ 计算)	电离能阶(按 $n + l$ 计算)	电离的顺序
运	员泽	员园	员园	员泽
蕴	圆责 圆凿	圆园 圆苑	圆园 圆源	圆责→圆泽
酝	猿责 猿责 猿凿	猿园 猿苑 猿源	猿园 猿源 猿愿	猿责→猿泽
晕	源泽 源责 源凿 源枣	源园 源苑 源源 源员	源园 源源 源愿 源圆	源责→源泽→猿凿
韵	缘泽 缘责 缘凿 缘枣	缘园 缘苑 缘源 缘员	缘园 缘源 缘愿 缘圆	缘责→缘泽→源凿
孕	远泽 远责 远凿	远园 远苑 远源	远园 远源 远愿	远责→远泽→缘凿→源枣
匝	苑泽	苑园	苑园	苑泽→远凿→缘枣

根据表 员原猿, 电子按能量状态大小，得到如图 员原圆所示的多电子原子的原子轨道能级的近似图。

但这个顺序也不是绝对的，有一些例外(参看表 员原猿)。例如 悦的结构式为 猿猿源泽，而不是 猿猿源责，悦的结构式为 猿猿源泽，而不是 猿猿源责，原因是 泽 责电子都是外层充填的，而 凿 枣电子都是在外层已经有了电子后，才在内层增加“ 轨道 ”，所以叫做内层充填。由于内层充

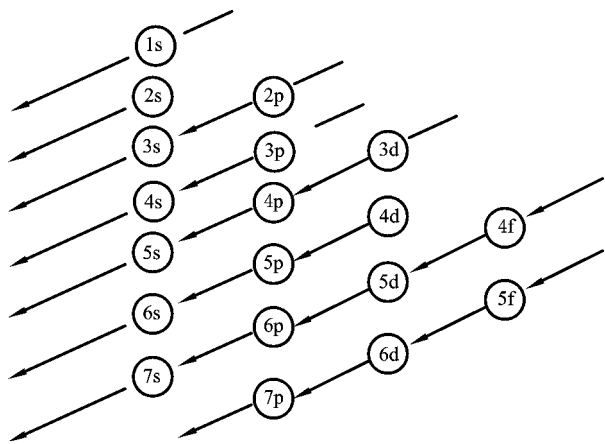


图 1-1 原子轨道电子填充顺序图

填要越过外层电子，同时使得原子半径也相应地缩小了，因此能量有所减少，引起各亚层电子的能阶发生变化。另外，由于核外电子相互排斥，尽可能彼此远离，因此在充填各亚层时，首先由自旋方向相同的单电子占满各“轨道”，然后才依次填入自旋方向与之相反的电子，配成成对的电子。这就是洪德规则。同理在第五周期中 钼元素和 铌元素的排布方式也可以用洪德规则来解释。

各亚层中的“轨道”被电子完全充满或半充满时，能量最低，因而最稳定。例如 氦（s 亚层已充满）是一种惰性气体，而 氮（s 亚层半充满）比起 氧和 氟也比较稳定。上述的 氧也可以认为由于 s 亚层的缘故“轨道”要求亚稳状态而从 p 亚层夺取一个电子。与此相同的还有 铬的 s 亚层，氧的 s 亚层等。但 钒却是例外，这是由于镧系收缩（见第 3 章），外层电子进入内层的能力相对减少的缘故。s 亚层夺取 p 亚层的电子是有条件的，只有当它们的能阶很接近时才能发生。

由于原子的内电子层是填满的，在讨论元素的化学活动能力与电子层结构的关系时，通常以最外层（及未填满的次外层）电子的排布为代表（称简化式）。在周期表上，简化式的写法表示右边的亚层电子先电离（见表 1-1），与上面所写的充填顺序有点不同。周期表上 钠为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ，镁为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 等，与上面所写的恰好倒转过来。在电子充填时，s 电子的能阶跃升，所以后充填，但电离（放出电子）时却不然，这是因为电子充填到壳层后，能阶是不一样的，尤其是内层充填时能阶降低较大，根据光谱数据归纳整理出来的经验公式，这时的能阶为：

$$E(n, l) = -\frac{R}{(n - \sigma)^2}$$

由此可见，在电离时，s 电子应比 p 先脱离，p 电子也比 d 电子先脱离。

原子的核外电子层结构决定了元素的各种物理性质和化学性质，例如它们的活动性、金属性与非金属性（酸碱性）、半径、化合价、电离能等。这些性质又决定了元素在地壳中分布和迁移活动等性能。由此可见，元素之所以具有各种不同的地球化学性质，最根本的原因就在于它们具有不同的原子结构。

元素地球化学分类

周期律的发现，对于研究地球化学性质带来了极大的方便。由于性质相似的元素在地壳中总是密切共生的而且具有相同的迁移性能，因此在地球化学找矿中我们就能根据元素的共生关系，从一些已发现的元素预测还有可能发现的元素。例如我们在伟晶岩中如果发现钠长石、锂云母、粉红色绿柱石和红色电气石，我们就可期望还会发现铯榴石，因为根据它们在周期表上的位置，再加上人们在实际中积累的经验，这些元素是密切共生的，而电气石和绿柱石所具有的红色也是含铯的一种标志。此外铜、铅、锌矿经常共生，铜镍矿床或铬铁矿床往往含有铂族元素，这都可以从周期表上找到原因。在地球化学找矿中我们利用一些指示元素找矿，如用银晕找铜、用镉晕找铅锌等也是这个道理。元素的存在形式和分散、集中的规律往往也可以从周期律获得解释。例如稀土元素与造岩元素钙的性质相似，离子半径也差不多，当岩浆结晶时，它们常会混入含钙矿物的晶格中去。如果一个富含稀土元素的花岗岩体所含的钙也较高时，稀土元素便分散在含钙的造岩矿物如斜长石、角闪石、榍石中，而不能形成它们的独立矿物磷钇矿和独居石。这样的例子还可以举出很多，我们将在后面的有关章节进行讨论。

元素周期表实质上就是化学元素的一种自然分类，应用门捷列夫周期表可以系统地说明元素的原子结构与其各种物理性质和化学性质之间的关系。长期以来，地球化学工作者在生产实践中从门捷列夫周期表固然得到许多启发，但地球化学要求说明元素在自然作用过程中的行为和自然组合之间的联系，这就要在周期表的基础上结合地球化学条件进行新的分类。到目前为止，不同的工作者基于不同的观点和用途已提出了许多种分类的原则和分类的方法。最常用的分类有戈尔德施密特分类、费尔斯曼分类和查瓦里茨基的分类。

戈尔德施密特的分类

戈尔德施密特以地球的起源和地球内部构造的假说为基础，同时参考了冶炼过程中各种物质的分布情况，提出了一个已被广泛应用的元素地球化学分类。

惰性元素

原子结构为惰性气体型，即离子的最外层有 8 个电子。它们的下降部分，全为顺磁性，与氧的亲合力强。它们的氧化物生成热大于 SiO_2 的生成热，易熔于硅酸盐熔体，主要集中在岩石圈。

铜元素

原子结构为铜型，即离子的最外电子层具有 10 个电子。它们全为逆磁性，与硫的亲合力强，并往往组成复杂的硫化物。它们的氧化物的生成热小于 SiO_2 的生成热，易熔于硫化铁熔体，主要集中于硫化物-氧化物过渡圈。

铁元素

原子结构属过渡型，即离子的最外电子层具有 8~10 个电子。它们全为顺磁性或铁磁性，与 S、O、Fe 等元素结合，氧化物的生成热最小，易熔于熔铁，主要集中于地球深部铁-镍核中。外层电子数愈接近于 8 者，其亲石性愈强，愈接近 10 者，其亲硫性越强。

瀾際氣元素

原子最外层具有 8 个电子,和其他的元素相比,该类元素的原子体积最大,大多数具有逆磁性,具有挥发性或形成易挥发的化合物,呈原子状态(单原子)或分子状态(双原子,多原子,三原子),主要集中于大气圈。

此外戈氏还划分出“亲生物元素”，这些元素多集中在生物圈内。

必须说明,放在某一族中的元素并不排斥其具有其他族的性质。例如铁既有亲石性,又有亲铜性和亲铁性,只是考虑到大家公认地球的质量有 80% 是金属铁,它更多地倾向于亲铁元素,所以才将它归入这一类。

在自然界中可以找到一些典型的元素组合来说明这种分类是符合自然规律的。例如伟晶岩就是亲石元素的典型组合，多金属矿床是亲铜元素的典型组合，含有云母、刚玉等杂质的自然铂是亲铁元素的典型组合。

费尔斯曼的分类

费尔斯曼根据元素的离子类型、离子半径、特别是元素在各种地质作用和成矿作用中的行为和共生关系，将门氏周期表改造成下列形式(表 1 员愿)。

表 员原愿 费尔斯曼的元素地球化学分类

摇族 列摇	I	II	III	IV	V	VI	VII	园	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	列
员 圆 猿	一 一 一	一 一 一	一 月 粤	一 悦 猿	一 晕 孕	一 韵 杂	匀 云 悦	匀 藻 晕	匀 藻 晕	月 藻 早	一 一 一	一 一 一	一 一 一	一 一 一	一 一 一	一 一 一	圆 猿 源
缘 苑 怨	悦 粤 粤	在 悦 匀	圆 隄 栽	圆 藻 栽	粤 宰 栽	藻 栽 栽	月 隄 ?	运 栽 砸	砸 悦 ?	栽 月 砸	再 栽 粤	在 匀 栽	晕 栽 孕	栽 宰 栽	栽 砸 一	砸 栽 孕 栽	远 愿 园

这样化学元素便自然地分成三组，每一组在自然界中具有不同的地球化学行为。费尔
斯曼把它们叫做地球化学场。

普通場

位于周期表的上部,包括原子序数 1~10 (氢→氖) 的元素,是地壳中分布最广的元素,岩石圈、水圈、大气圈中都有。这个场又分为左右两部分:左部为“非金属场”,其中包括形成阴离子的元素和酸性显著、离子半径小和负电性大的元素;右部为“金属场”,其中包括形成阳离子的元素,这些离子半径中等,具碱性,但碱性向右减弱。

● 硫化物場

在表的左下方,主要为重金属元素。这些元素具强亲硫性,与杂类元素等形成较稳定的结构(与氧化物相比),其电离势大于酸性场的元素,因此较难形成离子状态,常形成原子晶格或金属晶格,主要见于硫化物矿床。

猿酸性场

在表的右下方，其左边为碱金属与碱土金属，但往右则逐渐向酸性元素过渡，这些元素

的电离势较低，易形成离子晶格，具亲石性，主要见于酸性岩浆和残余花岗岩浆。最右边的铂族元素，与普通场的云藻悦燥晕等一起，是基性岩与超基性岩的典型元素。

图1-10 查瓦里茨基的分类

查瓦里茨基以展开式元素周期表为基础，根据元素的电子层结构及其晶体化学参数与元素地球化学性质关系，同时参考元素在岩石和矿床中的共生组合，进行元素地球化学分类。查瓦里茨基还用一定比例尺表示出原子及离子的半径，并标出电子层的构造，这就能够从原子结构这一最本质的原因去理解元素相互组合的内在关系。他将元素分为 11 族。

- ① 氢；
- ② 主要造岩元素族：云藻月藻晕葬配旱粤造蚤运悦葬砸遭戮悦和月葬
- ③ 惰性气体族：云藻晕藻粤戮运戮韩藻础土
- ④ 矿化剂或岩浆射气元素族：月悦晕韵云孕杂悦造
- ⑤ 铁族元素：云藻栽蚤灾悦戮配灶云藻悦燥晕蚤
- ⑥ 稀有金属族：栽铀包括再、戮云疼晕遭栽等；
- ⑦ 放射性元素族：云戮愿包→哉怨圆，其中以砸葬栽燥哉意义最大；
- ⑧ 钨钼族：配燥宰、栽遭砸藻
- ⑨ 铂族元素：砸怎砸燥孕凿韵泽戮戮
- ⑩ 硫化矿床的典型成矿元素族：悦怎在灶员葬员藻粤旱悦凿戮栽灶粤怎云旱栽遭孕凿
- ⑪ 半金属和重矿化剂族：粤泽戮遭月蚤云藻栽藻
- ⑫ 重卤素族：月和限

这 11 种分类各有其独特的地方：戈尔德斯密特的分类着重元素的亲和力；费尔斯曼分类着眼于不同的地球化学环境有不同的元素组合；而查瓦里茨基分类则从岩浆演化的观点出发，强调在不同的演化阶段有不同的元素参与作用。不过任何一种分类都不能说明所有各种复杂的地球化学过程，有待于在元素周期律的基础上，吸取前人分类学说中的精华，提出新的分类，这方面虽有不少尝试，但仍很不完善。因此，我们也不要忘记门捷列夫周期表仍然是一种最好的元素的自然分类。

图1-11 晶体化学基础

前已述及，元素在地壳中的行为主要决定于元素核外电子层的结构，但后者要通过一系列晶体化学性质才能显示它们的作用。例如核外电子层的层数及每层电子的多寡使得不同的原子（离子）有不同的半径和电荷，这就规定了它们和其他原子（离子）竞争进入某一晶格的能力不同，也决定了它们必须有所选择地只与某些元素结合或共生在一起。像这一类问题的解决，对于我们深入研究元素在各种不同的地球化学条件下的行为是很有帮助的。

图1-12 原子半径和离子半径

由于原子核外电子的运动规律是以概率方法统计的，所以原子的大小界限也并不如宏观物体那样分明。任何原子半径的测定都是基于如下的假定：假设原子呈球形，原子间相互接

触并以球面相切，这样测出相邻两原子间距的一半就是原子半径。根据测定的物质的来源不同，原子半径可分为测自以共价单键结合的双原子单质分子的共价半径及测自单原子单质分子晶体的范德华半径和测自金属单质晶体的金属半径。对同一种元素，这三种半径数值差别可能很大，故在比较不同元素原子半径的大小时，应选用同一方法测定的原子半径。

原子半径与原子的电子层数、核电荷数等有关。一般来说，同一主族元素从上到下原子半径随该原子电子层数的增加而依次增大。同一副族元素从上到下原子半径总的趋势也增大，但幅度较小。由于镧系、锕系元素的原子半径十分接近且从左至右逐渐减小呈现镧系收缩现象，使得第五和第六周期同族元素的原子半径很接近。

同一周期从左至右随原子核电荷数的增多，原子核对核外电子的引力增强，故元素的原子半径逐渐减小。由于主族元素的有效核电荷增加比过渡元素明显，所以同一周期主族元素的原子半径减小幅度较大(图 1-10)。

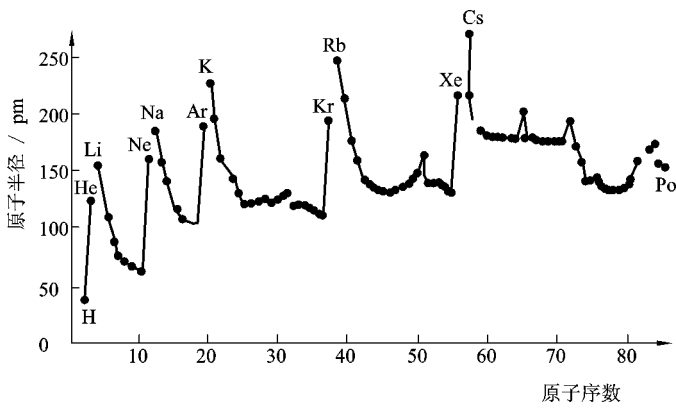


图 1-10 原子半径随原子序数的变化

影响离子的形状和大小的因素

- ①与异号离子的电荷有关，即与价态有关；
- ②与周围接触的异号离子的数目有关，即与配位数有关；
- ③与其相接触的异号离子的电子构型有关，即与离子类型有关。

离子半径的大小还与高自旋与低自旋有关。高自旋——电子将尽可能分占不同的轨道，而后自旋配对，因而高自旋的离子半径较大。低自旋——离子处于激发态下，外层电子能够获得一定的能量用以克服库仑斥力使电子自旋成对，这时少含或不含平行自旋电子，因此低自旋时离子半径要小。

元素离子半径的变化在周期表中的规律

- ①同一周期的阳离子随原子序数的增加，离子半径减小。对于长周期元素，由于内层电子的影响与价态多变而复杂，但其同价阳离子半径的大小也是随原子序数的增加而减小。
- ②同族的阴离子或阳离子，自上而下离子半径渐大。
- ③稀土元素的离子半径从 La 的 1.06 Å 逐步缩小到 Lu 的 0.97 Å，称为“ 镧系收缩 ”。使得以后的元素的电离势和同族元素相比，非但没有减少，反而都有了增加。这就增加了这

些元素呈自然金属出现的能力。例如银在自然界中常呈单质(淡红银矿、辉银矿、角银矿等) 存在,而金则只呈单质。又尽管银的克拉克值为金的 1/4 倍,但金多呈独立矿物而银则主要分散在自然金或硫化物中。

④同一元素离子的价态不同,具有不同的离子半径。高价阳离子的半径小于其低价阳离子半径;高价阴离子半径大于其低价阴离子的半径。

⑤周期表的左上方到右下方的斜对角线方向上,离子半径相近或相等,成为斜对角线规律。

球体最紧密堆积和配位数

原子和离子大体上可以看成是具有一定大小的球体,而矿物的晶体结构又可分为不同方式的球体的最紧密堆积。由于晶体的基本性质之一是具有最小内能,因此晶体结构中,质点间的作用力(引力) 尽可能地使质点互相靠近而占有最小的体积。这样,晶体的内能最小,才能使晶体趋于最稳定状态。但是构造单位的相对大小,对质点紧密排列和堆积的形式影响很大,它是决定晶体构造在几何形式上的重要因素之一。为了简便起见,首先研究构造单位大小相等的矿物,如各种自然元素矿物——自然铜、自然银及金属镁等,它们的构造可看做是等大球体的最紧密堆积,最常见的有下列两种最基本的堆积方式。

六方最紧密堆积

等大球体的最紧密堆积可以看做是一些紧密排列的层经过堆叠而成的(图 1-1) ;第 1 层紧密排列的球(粤),每个球的周围在同一平面上被 6 个等大的球所包围。球与球之间形成三角形空隙,其中一半空隙尖端向上(悦),另一半空隙尖端向下(月)。当堆积第 2 层球时,只有一种形式,因无论放在 悦或 月的位置上,其结果都相同,只要将图 1-1 绕 180° 或 360° 旋转 180° 或 360° 两层球的排列方式便完全相同。若再堆积第 3 层时,显然就有两种不同的方法。一种是第 3 层球的中心与第 1 层球的中心对应,即第 3 层球与第 1 层球重复,成 粤月,粤月,粤月,...,这样两层重复一次,因球体的分布位置相当于六方底心格子,故称六方最紧密堆积(图 1-2)。

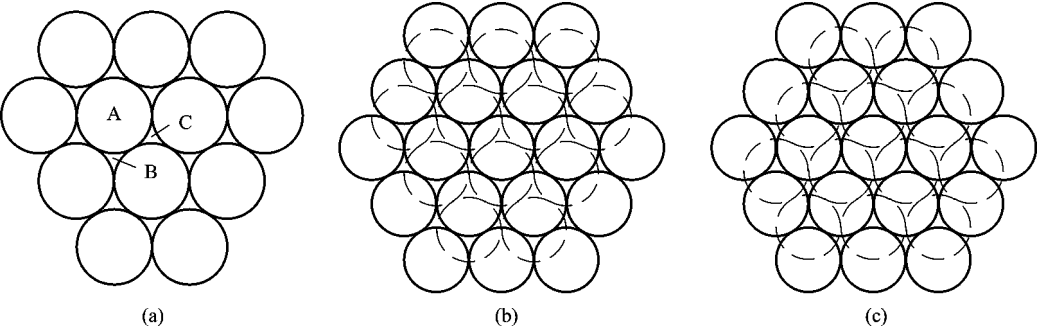


图 1-1 两层球的最紧密堆积

(粤第 1 层球的最紧密堆积 (粤第 2 层球(虚线) 置于尖端向下的三角孔上 ;
(粤第 3 层球(虚线) 置于尖端向上的三角孔上