



# 地球化学

——多媒体课件

自然元素之间的结合并不是任意的，而是有一定规律的！

# 地球化学

- ◆ 为什么不同岩石、矿物中的元素组合千差万别？
- ◆ 为什么有些元素总是相伴出现，而另外一些元素很少共生呢？

## 第二章 自然体系中元素共生结合规律

### 本章内容

- ◆ 自然界元素结合的类型及特点
- ◆ 元素的地球化学亲和性
- ◆ 类质同象代换及微量元素共生结合规律
- ◆ 晶体场理论在解释过渡族元素结合规律上的应用

## 一、自然界元素结合的类型及特点

自然界元素结合分两种：

同种或性质相似元素的结合--非极性键，一般形成共价键；  
异种元素结合--极性键，一般形成离子键。

自然界元素结合特点：

多键性和过渡性；

自然界形成的化合物（矿物）都是不纯的，每一种矿物都构成一个成分复杂、含量变化的**混合物系列**

## 元素结合规律可从两个不同侧面来衡量：

从能量的侧面：衡量元素结合的能量参数：

电负性 (X)、电离势 (I)、电子亲和能 (Y)、晶格能 (U)；

从空间几何形式的侧面：半径（原子、离子）、配位数、原子和离子极化、最紧密堆积等。

## 二、元素的地球化学亲和性

**地球化学亲和性：**主要指阳离子在自然体系中趋向同某种阴离子的倾向。

**元素地球化学亲和性的原因：**

元素本身性质；

元素结合的物理化学条件（宏观上：元素化合反应的能量效应）

**元素地球化学亲和性分类：**

在地球系统中，丰度最高的阴离子是氧，其次是硫；能以自然金属形式存在的，丰度最高的元素是铁。因此，在自然体系中元素的地球化学亲和性的分类主要包括**亲氧性元素**、**亲硫性元素**和**亲铁性元素**三大类型。

## 一、亲铁性

元素在自然界以金属状态产出的一种倾向。

铁具有这种倾向，在自然界中，特别是O，S丰度低的情况下，一些元素往往以自然金属状态存在，常常与铁共生，称之为亲铁元素。

**基本特征：**不易与其他元素结合，因为它们的价电子不易丢失（具有较高电离能）。

# 地球化学

$I_1\text{Au}=9.2$ 电子伏特， $I_1\text{Ag}=7.5$ 电子伏特，

$I_1\text{Cu}=7.7$ 电子伏特

另外,周期表VIII族过渡金属元素（铂族元素）具明显亲铁性：

$I_1\text{Pt} = 8.88$ 电子伏特

$I_1\text{Pd} = 8.30$ 电子伏特

$I_1\text{Ni} = 7.61$ 电子伏特

$I_1\text{Co} = 7.81$ 电子伏特

Pt等元素在自然界往往以金属状态出现。



Au



Ag



Cu



Pt



Pd



Co



Ni



## (二) 亲氧性和亲硫性 (亲石性和亲铜性)

# 地球化学

地壳内易于获得电子成为阴离子、易与其他元素结合的元素，丰度最高的为氧，其次是硫。

**地壳中元素与O、S不同的地球化学亲和性的原因:**

1. O、S 本身的电子层结构差异，获取电子能力和方式不同；
2. 与之结合的阳离子自身的电子层结构。
3. 结合时体系的物理化学条件。

# 1. 氧、硫性质的差异

## 氧和硫某些化学性质参数

	$I_1(\text{ev})$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_{1+2}$	$X$	$R^0$	$R^{2-}$	丰度
(2S2P) 氧	13.57	-1.47	+7.29	+5.82	<b>3.5</b>	<b>0.66Å</b>	1.32Å	47%
(3S3P) 硫	10.42	-2.08	+3.39	+1.32	<b>2.5</b>	<b>1.04Å</b>	1.74Å	0.047%

硫的电负性小于氧 ( $X_s < X_o$ )，而硫的原子半径大于氧 ( $R_s^0 > R_o^0$ )。这样，硫对外电子联系较弱，导致硫受极化程度要比氧大得多。

为此，硫倾向形成共价键（或配价键的给予体），

氧倾向形成离子键（或部分共价键）

与硫形成高度共价键的元素，称**亲硫元素**（具亲硫性），

与氧形成高度离子键的元素，称**亲氧元素**（具亲氧性）。

这样，我们可以根据金属离子与氧、硫结合的电负性差值来判断元素的亲氧性和亲硫性，这是因为：

(1) 元素电负之间的差值可以判断化学键的性质：

离子键： $X_{\text{阳}} \ll X_{\text{阴}}$

共价键： $X_{\text{阳}} \sim \sim X_{\text{阴}}$

(2) 上面讲到元素与氧、硫结合的键性又可以判断元素的亲氧性和亲硫性。

(3) 所以可以根据金属离子与氧、硫电负性的差值来判断它们的亲氧性和亲硫性：

$\Delta$  金属离子--O、S  $\rightarrow$  亲氧、亲硫

## 2. 与之结合的阳离子性质

以第四周期部分金属阳离子为例（电负性）

金属元素电负性与亲和性的关系

	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co	Ni	Cu <sup>2+</sup>	Zn
电负性	0.8	1.0	1.3	1.6	1.4	1.4	1.4	1.7	1.7	1.8	2.0	1.5
Δ金属-O	2.7	2.5	2.2	1.9	2.1	2.1	2.1	1.8	1.8	1.7	1.5	2.0
Δ金属-S	1.7	1.5	1.2	0.9	1.1	1.1	1.1	0.8	0.8	0.7	0.5	1.0

亲氧倾向性减弱（离子键成分减少）

亲硫倾向性增强（共价键成分增多）

### 3. 体系的物理化学条件——化学反应制动原理

当体系中阴离子不足时，在自然体系中各阳离子将按亲和性强弱与阴离子反应，亲和性强的阳离子将抑制亲和性弱的化学反应（这是自然界的竞争机制）。



## 例1:

在地壳中某体系内，阴离子 $S^{2-}$ 不足，地壳中Fe的丰度比Mn高出两个数量级，况且Fe的亲硫性比Mn强。为此在这样的环境下，只能产生Fe的硫化物和Mn的氧化物（硅酸盐）共生现象，绝对不会发生硫锰矿和铁的氧化物共生的现象。这就是化学反应抑制原理在起作用。

反应自由能：



(25°C时： $\Delta Gr = -11.56 \text{ KJ} < 0$ , 反应向右进行)

## (三) 自然界元素亲和性的特点

### 1. 双重性和过渡性:

自然界元素的亲和性不是绝对的，存在着双重性和过渡性。

亲硫性增加，以硫化物状态

Fe Co Ni  
Ru Rh Pd  
Os Ir Pt

亲铁性增加，以自然金属状态

## 2. 不同价态元素亲和力

Fe, Mn  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+} \text{ 低价具亲硫性, 如 } \text{FeS}_2, \text{MnS}; \\ \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{4+} \text{ 高价具亲氧性, 如 } \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2 \end{array} \right.$

举出类似的元素?

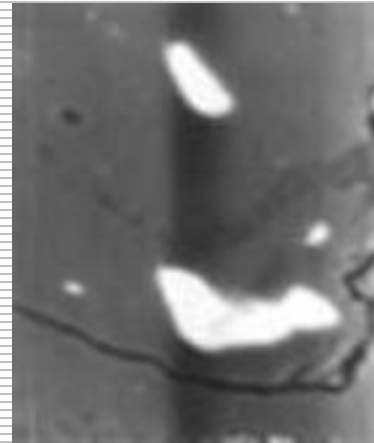




## 二、类质同象代换及微量元素 共生结合规律

自然界的矿物一般都不是按某种化学式来限定成分的纯净化合物，而往往混有杂质，这种杂质按其聚集和赋存状态可分为**五种状态**：

① **机械分散物**：（固相、流体相）是成分不同于主矿物的细小独立矿物或固熔体分离结构（上图）；



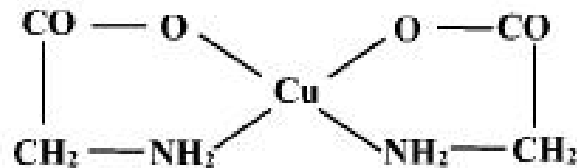
② **吸附相杂质**：不参加主矿物晶格，在矿物表面、裂隙面等呈吸附状态；

③ **超显微非结构混入物**：（ $<0.001\text{mm}$ ）它不占主矿物晶格位置，但又不能形成可以进行矿物学研究的颗粒（其成分和性质不清，下图）；



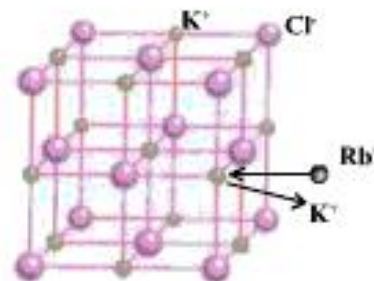
#### ④ 与有机质结合的形式：

金属有机化合物、金属有机络合物、有机胶体吸附(上图)；



#### ⑤ 类质同象：以原子、离子、络离子或分子为单位取

代矿物晶格构造位置中的相应质点(下图)。



**类质同象的结果：**只引起晶格常数的微小改变，晶格构造类型、化学键类型、离子正负电荷的平衡保持不变或相近。

## 类质同象：

类质同象代换是自然界化合物中一种十分普遍的现象，地球化学性质相似的一些元素之间常常出现这种代换关系。

它对于元素的共生组合有着重要的影响，特别是对微量元素的地球化学行为起着重要的支配作用。

## (一) 决定元素类质同象代换的基本条件

内因-晶体化学条件；外因-物理化学条件

### 1、晶体化学条件

① 原子或离子半径相近（离子电价和离子类型相同的离子键化合物）

半径差别增大 ↓ 代换能力下降	$\frac{r_1 - r_2}{r_2} < 10 \sim 15\%$	完全类质同像。（ $r_1$ ：大离子半径， $r_2$ ：小离子半径）
	$\frac{r_1 - r_2}{r_2} = 10\% \sim 20-40\%$	高温类质同像，温度下降，固熔体分解
	$\frac{r_1 - r_2}{r_2} > 25\% \sim 40\%$	高温形成有限类质同像

## ②化学键类型相同或相似

自然界中：

$\text{Cu}^+(0.96\text{\AA})$  和  $\text{Na}^+(0.98\text{\AA})$

$\text{Hg}^{2+}(1.12\text{\AA})$  和  $\text{Ca}^{2+}(1.06\text{\AA})$

电价相同，半径相似

但在硅酸盐造岩矿物中很少有 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 的存在；

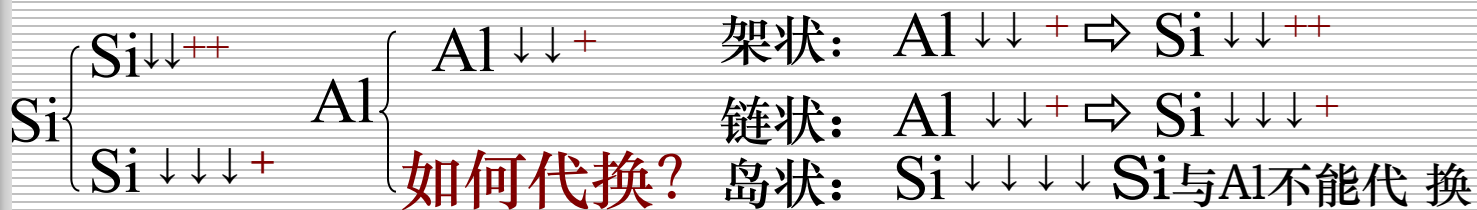
在硫化物（Cu、Hg）矿物中也不易发现 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$

## 键性不同，彼此不能置换

- { Cu,Hg是亲硫元素，倾向于形成共价键
- { Na,Ca是亲氧元素，倾向于形成离子键

代换中，不同键性的相对关系接近，是代换的一个重要条件。

自然界中：Si(Si<sup>4+</sup>,0.39Å), Al(Al<sup>3+</sup>,0.57Å)代换十分普遍 ⇨ 铝硅酸盐



( ↓ 共价电子对，+自由电子)

Al—O(1.7Å)与Si—O (1.61Å) 其键长相差6%，两者间易发生代换。

### ③ 代换前后总电价平衡

“电价补偿”：对于离子化合物来说，类质同象代换前后，正负离子电荷保持平衡，否则将引起晶格的破坏。这对于异价类质同象代换有重要意义。

- 1) 数目不等的代换： $3\text{Mg}^{2+} \Leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$  (云母)
- 2) 高+低  $\Leftrightarrow$  中等离子： $\Sigma \text{Ce}^{3+} + \text{Na}^{+} \Leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$  (磷灰石)
- 3) 成对离子代换： $\text{Pb}^{2+} + \text{Al}^{3+} \Leftrightarrow \text{K}^{+} + \text{Si}^{4+}$  (钾长石)
- 4) 正负离子同时代换： $\Sigma \text{Ce}^{3+} + \text{O}^{2-} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{F}^{-}$  (磷灰石)

## ④被代换的矿物晶体构造特征

被代换的矿物晶体构造愈复杂、松弛(偏离最紧密堆积愈远)，类质同象的可能性愈大。因为这样的晶格，一种离子代换引起的电荷或体积的差异，容易由另外一种离子来进行补偿，甚至在某些铝硅酸盐中由于有较大的空间(10 Å - 1000Å层间空腔)，一些元素可以完全不顾体积补偿，而进行代换。

**例：**沸石类矿物海绵状晶格中：

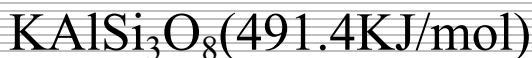




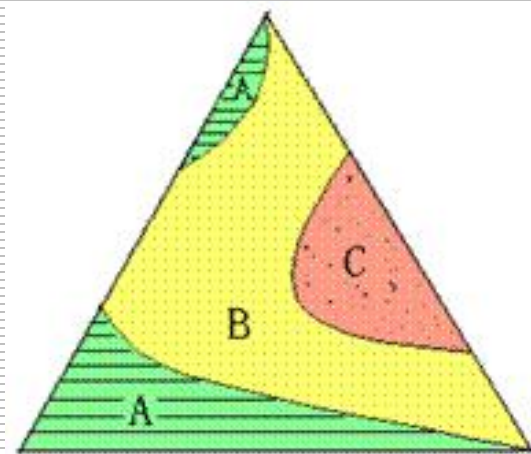
## ⑤ 代换的能量角度

代换前后的能量（生成热）应当相似。

例如：斜长石系列与碱性长石中的钠长石、钾长石之间的代换关系。



钠、钙长石之间能量相似，可以形成斜长石完全类质同象系列；



而碱性长石中钾、钠长石为高温类质同象混熔，低温固熔体分解（条纹长石）



A: 完全类质同像区；

B: 高温时可类质同像区；



C: 不混熔区

## 2. 物理化学条件

① 组份浓度 — “补偿类质同象”：一种熔体或溶液中如果缺乏某种组份，当从中晶出包含此种组份的矿物时，熔体或溶液中性质与之相似的其他元素就可以类质同象代换的方式加以补充。例如：

$\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$  磷灰岩  $\Rightarrow$  熔浆中结晶 (Ca与P浓度成比例)

如果熔体中Ca和P比例失调，P浓度较大而Ca含量不足时，与 $\text{Ca}^{2+}$ 相似的离子将以类质同象代换形式进入磷灰石晶格。

② 氧化还原电位

还原内生条件： $\text{Fe}^{2+}$ (0.83Å),  $\text{Mn}^{2+}$ (0.91Å) 亲密共生

氧化表生条件： $\text{Fe}^{3+}$ (0.87Å),  $\text{Mn}^{4+}$ (0.52Å) 彼此分离

## (二) 类质同像规律

# 地球化学

1. 对角线规律（由费尔斯曼总结）：异价元素间类质同象要求电价平衡，但对半径要求小些，反映在周期表上，于左上方、位于对角线上的亲氧元素间半径相似，易形成类质同象。

## 2. Goldschmidt类质同象法则：

1) 隐蔽法则：两个离子具有相近的半径和相同的电荷，则它们因丰度的比例来决定自身的行为，丰度高的主量元素形成独立矿物，丰度低的微量元素进入矿物晶格，为主量元素所“隐蔽”。

如 $K^+(1.33\text{\AA})$ 为主量元素形成钾长石、石榴石等矿物， $Rb^+(1.49\text{\AA})$ 为微量元素以类质同象形式为 $K^+$ 所“隐蔽”。

2) 优先法则：两种离子电价相同，半径有别，半径小的离子集中于较早的矿物中，而半径较大的离子（化学键弱）将在晚阶段矿物中富集。



0.78Å

0.83Å

0.91Å

橄榄石等早期矿物

角闪石黑云母

**3)捕获允许法则：**如果两个离子半径相近，而电荷不同，较高价离子优先进入较早结晶的矿物晶体中，称“捕获” (capture)，低价离子“允许” (admit)进入晚期矿物。

如熔体中微量元素： $\text{Sc}^{3+}$  (0.83Å)， $\text{Li}^+$  (0.78Å)

主量元素： $\text{Fe}^{2+}$  (0.83Å)， $\text{Mg}^{2+}$ (0.78Å)

高价的 $\text{Sc}^{3+}$  被早期辉石、角闪石等铁镁矿物所“捕获” ( $\text{Li}^+$  仍在熔浆中)。故Sc在基性、超基性岩中富集。低价的 $\text{Li}^+$ 被晚期黑云母、电气石等铁镁矿物所“允许”。所以，酸性岩、伟晶岩中Li富集。

### 3. Ringwood法则:

理论上， $Zn^{2+}$ (0.83Å)与 $Mg^{2+}$ (0.78Å),  $Fe^{2+}$ (0.83Å)离子性质很相似，按戈氏法则能进入铁镁硅酸盐晶格。

事实上，在硅酸盐熔体中往往形成 $ZnSiO_4$  (硅锌矿),  $Zn_4[Si_2O_7][OH]_2 \cdot 2H_2O$  (异极矿)。

林伍德提出对戈氏法则的补充:

对于二个价数和离子半径相似的阳离子，具有较低电负性者将优先被结合，因为它们形成一种较强的离子键成分较多的化学键。

$Zn^{2+}$  857.7 KJ/mol

$Fe^{2+}$  774 KJ/mol

$Mg^{2+}$  732 KJ/mol

### (三) 研究元素类质同象代换的 地球化学意义

## 地球化学

- ◆ 类质同象是支配地壳中元素(特别是一些微量元素)共生组合的一个重要因素。
- ◆ **元素活动状况**：是微量元素的分布、分配、集中、分散及迁移的规律。
- ◆ **元素的共生组合**：同时、同种成因处于同一空间所形成的元素组合。



# 1. 阐明微量元素在各类岩浆岩中的分布以及微量元素在矿物中分配的实际规律

如岩浆结晶过程中常量元素演化的顺序（鲍文反应系列）：

不连续系列： $Mg \rightarrow Fe \rightarrow Mn \rightarrow Ca$

连续系列： $Ca \rightarrow Na \rightarrow K$

} 同时Si, Al挥发分  
(水) 的含量↑

在此过程中，微量元素地球化学行为？

## 微量元素地球化学行为：

一种倾向是选择与自身晶体化学性质相似的造岩元素以类质同象代换方式进入它们的晶格，呈分散状态，称之为“**晶体化学分散**”。

另一种倾向是那些与造岩元素差别大的微量元素不利于类质同象代换，而在残余熔体中聚积。在某一阶段形成独立矿物（副矿物）或转入到岩浆期后热水溶液中富集成矿，称之为“**残余富集**”。

例：碱性岩体 Be丰度 $7-9 \times 10^{-6}$ （高），不能形成独立矿物，酸性花岗岩岩体Be丰度 $3-5 \times 10^{-6}$ （低），在酸性花岗岩中的伟晶岩脉中，形成 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ （绿柱石）——

为什么呢？

## Be<sup>2+</sup>的地球化学性质：

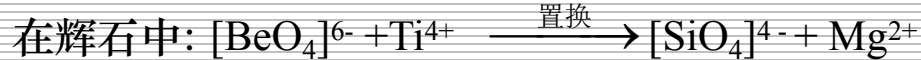
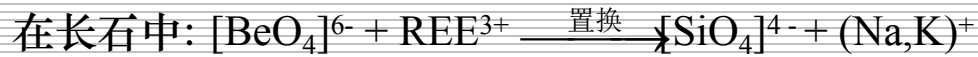
Be<sup>2+</sup>, R<sup>2+</sup>=0.35Å, 电负性1.5, 离子电位( $\pi$ )=5.71, 属两性元素。  
在硅酸盐熔体中, 与Be<sup>2+</sup>最接近的常量元素是Si<sup>4+</sup>, Be<sup>2+</sup>是以  
[BeO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>的形式对[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>进行代换, 实行这种代换需要的两个条  
件:

第一, 介质呈碱性, Be<sup>2+</sup>两性元素, 介质必须在碱性条件下才能以酸根的形式存在;

第二, 具有高价阳离子, 以补偿[BeO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup>的类质同像代换[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>时, 电价和能量的差异。

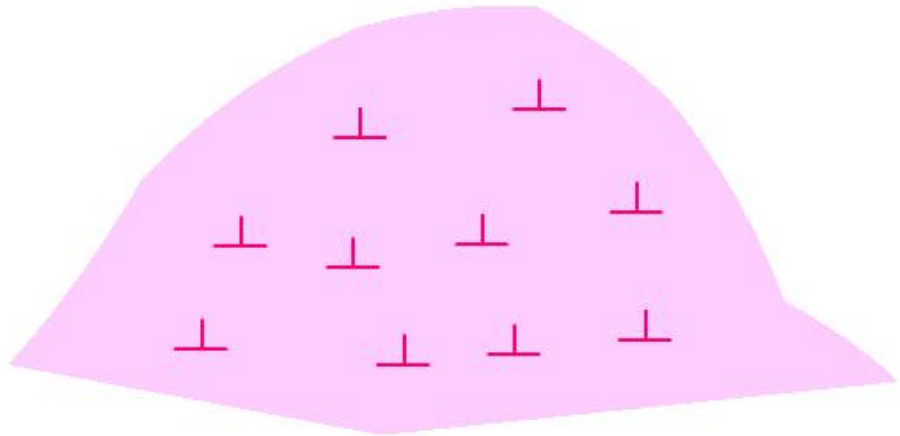
## 碱性岩浆的条件：

富Na,富K, 介质是碱性,  $\text{Be}^{2+}$ 以铍酸根的形式 $[\text{BeO}_4]^{6-}$ 存在, 同时岩浆中具有较丰富的高价阳离子,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ 等, 碱性岩浆的这种条件有利于Be的类质同象代换:



这样,在碱性岩岩浆中Be大量进入造岩矿物晶格而分散在岩石中,不利于Be的富集,虽碱性岩中Be丰度很高,但不能富集成矿。

在碱性岩中Be以类质同象—晶体化学分散的形式存在



## 酸性岩浆的条件：

富Si介质呈酸性， $\text{Be}^{2+}$ 呈 $\text{BeO}$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 形式。这样，不具备与 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 类质同像代换的条件，Be无法进入造岩矿物晶格。

为此，Be元素大量集中在残余熔浆中，最后在富含挥发份的花岗伟晶熔浆中成矿。

在酸性岩中Be形成独立矿物

## 2. 地球化学中的“指纹”——标型元素组合

矿物中含有大量类质同象的“杂质”，每一种矿物构成一套特征的杂质元素组合，对某一成因产状的矿物只富含某种特征类质同象组合（像人体指纹）。根据这种组合可以推断矿物形成的环境，故称标型元素组合。

例如磁铁矿包含两个类质同像系列，其矿物通式为：



式中 $\text{Fe}^{2+}$ 可由 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  ( $r=0.78-0.91\text{\AA}$ ) 代换；

$\text{Fe}^{3+}$ 可由  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$  ( $r=0.50-0.76\text{\AA}$ ) 置换。

## 不同成因的磁铁矿具有不同的标型元素组合：

基性、超基性岩：富 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ ，贫 $\text{Al}^{3+}$ ；

酸性、碱性岩：富 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  而贫 $\text{Mg}^{2+}$ ；

接触交代型酸性岩：富 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ ；

沉积变质岩： $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 。

### 3. “骨痛病”的元凶是谁？

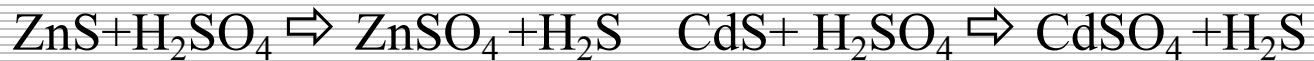
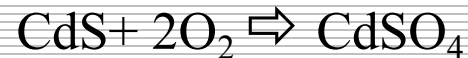
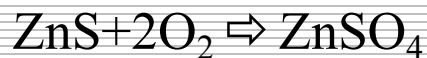
十九世纪末，欧洲有一个矿业主，开铅锌矿暴发后，转入了金融界，他在废弃矿场附近的风景优美处，盖起了一幢豪华别墅，把他的双亲及仆人接进别墅享晚年。然而没有过几年，别墅中的主人、仆人都得了一种奇怪的病，浑身上下的骨骼疼痛难忍，到了后期骨骼极为疏松，手脚稍用力，弯腰略一闪，骨骼就断裂、破碎，最后住在别墅中的人一个个痛苦地死去。

这期间富翁请了许多名医都未能查出病因，怀疑有人下毒，最后请了法医来鉴定。法医左查右查，终于发现病人破碎的骨骼中有一种叫镉（Cd）的元素含量异常高。这种病症当时在欧洲还是首次发现，后定名为“骨痛病”。



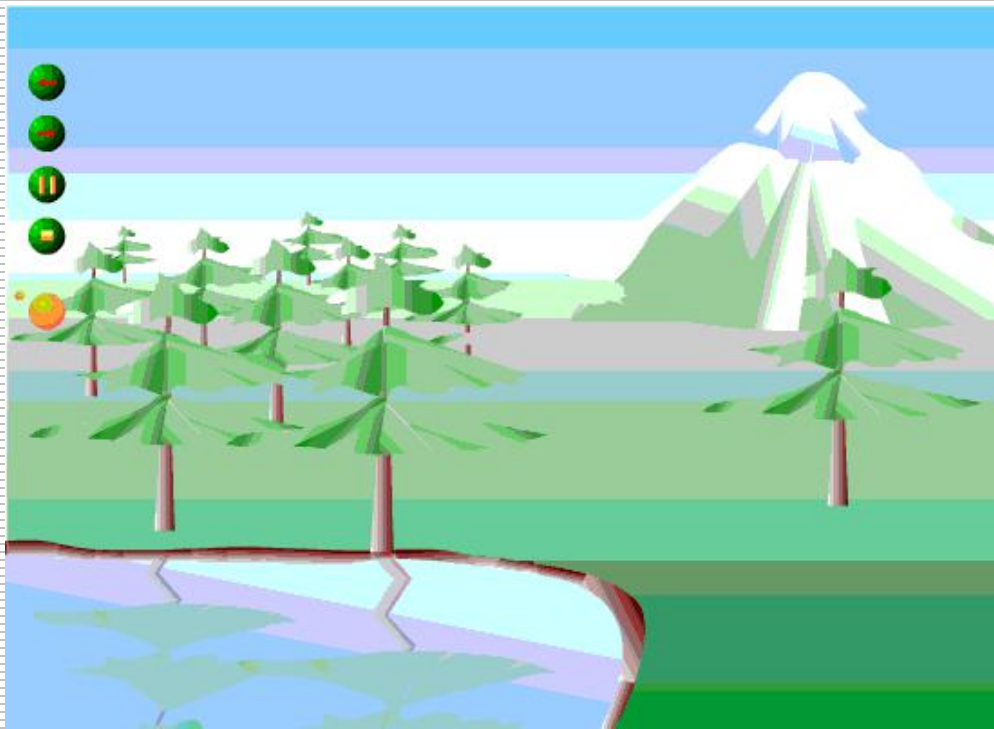
## 案例分析：

废弃的矿山是铅锌矿，一般都是为PbS、ZnS等硫化物矿石。其中，Zn<sup>2+</sup>，0.83Å，电负性1.6，地壳丰度70×10<sup>-6</sup>；Cd<sup>2+</sup>，0.97Å，电负性1.7，地壳丰度0.2×10<sup>-6</sup>。两者地球化学性质极为相似，Cd往往以类质同像的形式置换闪锌矿(ZnS)中的Zn。矿石开采出经选矿后其废渣堆放在地表（其中仍有一定量的PbS和ZnS）。在地表的强氧化环境下：



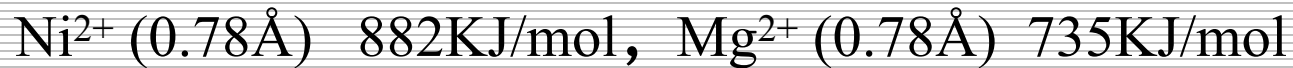
## 结论：

$ZnSO_4$ ,  $CdSO_4$  溶解度大，能长期溶解在水中迁移（只有在强碱性条件下，才会沉淀）。人长期饮用含有  $Cd^{2+}$  离子的水，食用在生长过程中吸收并浓集了溶于水中  $Cd^{2+}$  的粮食、瓜果、蔬菜等， $Cd^{2+}$  渐渐地在人体骨骼中聚积，而导致中毒。



## 四、晶体场理论在解释过渡族元素 结合规律上的应用

问题提出：对于有些过渡族元素的共生结合，用类质同像、林伍德法则是解释不了的，例如：



Ni的电负性比Mg大，按林氏法则Ni不利于早期代换Mg，而实际上Ni在橄榄石结晶的早期就取代Mg。这就需要用新的理论来加以解释——

### 晶体场理论

## (一) 晶体场理论概要

### 1. 什么是晶体场理论？

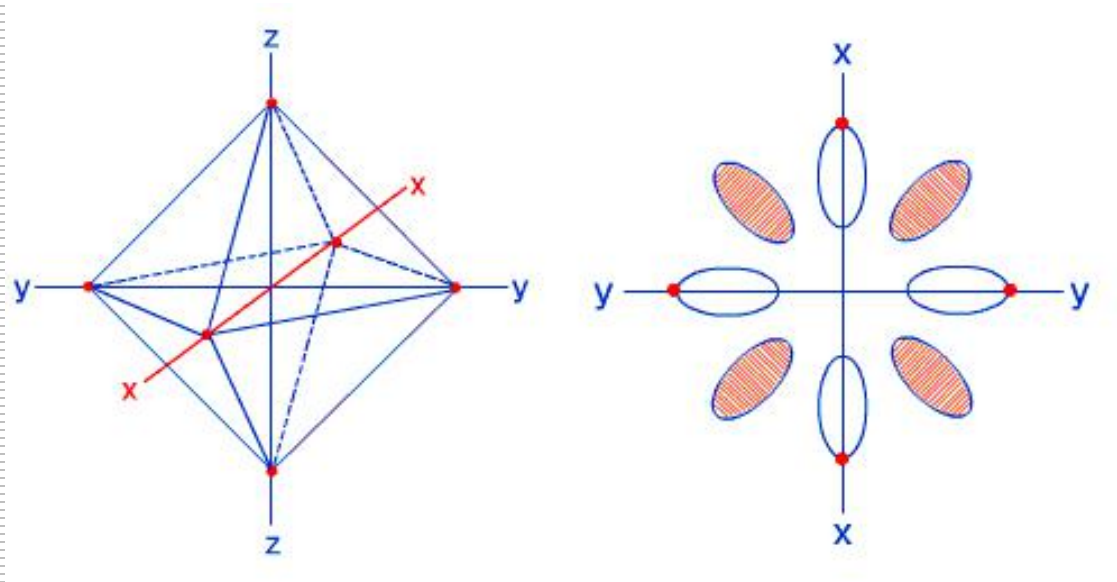
晶体场理论是研究过渡元素(络合物)化学键的理论。着重研究配位体对中心离子的d轨道或f轨道的影响，来解释过渡族元素，镧系元素的特性和化学性质

静电理论

量子力学

群论（研究物质对称性的理论）

## 八面体配位中配位体和过渡金属离子d轨道方位：



左：配位体相对于直角坐标轴的方位；

右：在八面体晶体场中过渡金属离子的x-y平面。阴影椭圆圈为dxy轨道；空椭圆圈为 $d_{x^2-y^2}$ 轨道；黑圆点是配位体。

## 2. 晶体场理论的几个要点

- ◆ 过渡金属的离子是处于周围阴离子或偶极分子的晶体场中，前者称为**中心离子**，后者称为**配位体**。
- ◆ 中心离子与配位体之间的作用力是单纯的静电引力，把**配位质点当作点电荷**来处理。不考虑配位体的轨道电子对中心离子的作用。

晶体场理论只能用于具有**离子晶体矿物**，如硅酸盐、氧化物等。

在负电荷的晶体场中，过渡金属中心阳离子d轨道的能级变化，取决于：

- 晶体场的强度（周围配位体的类型）。
- 电场的对称性（配位体的对称性）。

### 3. 晶体场稳定能 (Crystal Field Stabilization Energy, CFSE) 和八面体择位能 (Octahedral Site Preference Energy, OSPE)

具体的一个过渡元素离子在晶体场中所得到的总稳定能，称晶体场稳定能。

过渡金属离子在八面体配位中所得到的总稳定能，称八面体晶体场稳定能。 $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ 等离子将强烈选择八面体配位位置。

过渡金属离子在四面体配位中所得到的总稳定能，称四面体晶体场稳定能。 $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ 等离子将选择四面体配位位置。

**八面体择位能：八面体与四面体晶体场稳定能之差叫八面体择位能。**

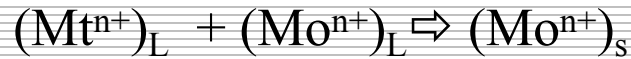
它反映了一个过渡元素离子对氧化结构中八面体配位位置亲和性的大小。 $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , 等在氧化物和含氧盐类等矿物中将强烈选择八面体配位位置。



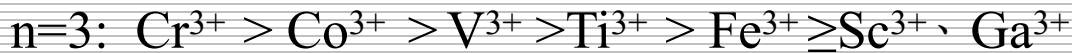
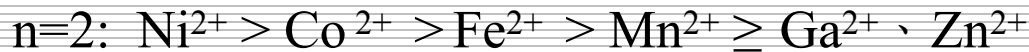
## (二) 晶体场理论的应用

### 1. 阐明岩浆结晶过程中过渡元素的地球化学行为

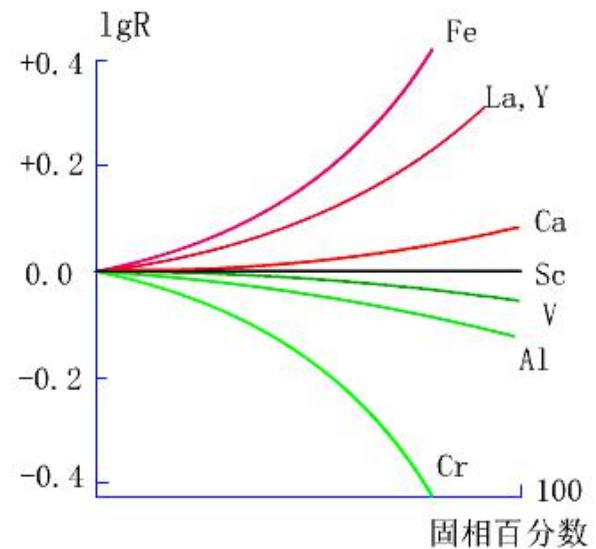
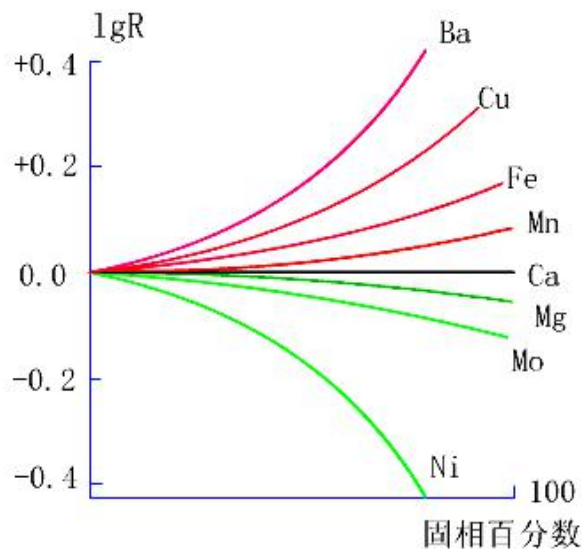
硅酸盐熔体中既有八面体位置，也有四面体位置。过渡金属元素在两种位置中都可能存在。但是，在岩浆岩的硅酸盐矿物的四面体配位位置中几乎没有过渡元素离子，它们都占据八面体配位位置。其分配关系：



S: 矿物晶体； t:四面体 L:岩浆熔体 o:八面体



# 地球化学



过渡金属离子从岩浆结晶析出进入硅酸盐矿物的情况

左图：二价阳离子；右图三价阳离子；

R是百分之x的岩浆固结后岩浆中某元素浓度和该元素在原始岩浆中浓度比值。

## 2. 为评价中酸性斑岩体含矿性提供评价的地球化学指标

Fess (1978) 实验表明，岩浆熔体中随着 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ 比值的增加，熔体中 $\text{Ni}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$ 所占的四面体位置减少，而八面体占有率增大。

如在花岗质岩浆中 $\text{Cu}^{2+}$ 的两种行为：

1) 高的碱金属含量： $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ 比值减小，熔体中四面体增加，八面体减少，这样 $\text{Cu}^{2+}$ 不宜在熔体中保存，将使 $\text{Cu}^{2+}$ 与早期的晶体结合，在晚期熔浆中含量明显减少，不利成矿。

2) 较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与合适的碱金属含量：比值增大，这样在硅酸盐熔体相中四面体相对减少，而八面体的数目达到最大， $\text{Cu}^{2+}$ 八面体晶体场稳定能(92.4KJ/mol)大大地高于四面体晶体场稳定能，致使 $\text{Cu}^{2+}$ 进入熔体相，最后在岩体顶部、边部裂隙带富集成矿。

## 下图为长江中下游地区各类含矿岩体SiO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+CaO图

- 1-含铁、铜岩体；
- 2-含铜岩体；
- 3-含钨岩体，含锡岩体；
- 4-无矿岩体

含矿岩体SiO<sub>2</sub>: 58-66%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+CaO: 1.28~1.43

## 小结

自然界元素的组合和结合规律对元素的存在形式和迁移能力有重要影响。自然体系中元素间的互相作用与人为控制的化学反应不同，因为自然体系的组成和物理化学条件不可能人为设定。本章从元素的自然属性和自然环境出发，评论了元素的地球化学亲和性、类质同象规律等元素间结合和分配的基本规律，并利用应用化学和晶体化学基本理论从微观角度探讨了以上规律的控制因素。

# 地球化学

## 思考题

# 地球化学

- 1.自然界元素的基本结合规律。
- 2.元素的地球化学亲和性及其分类。
- 3.类质同象规律对微量元素地球化学行为的影响。
- 4.晶体场理论对过渡元素行为的控制。
- 5.地壳中元素的主要存在形式。