



Research
Metallurgical Engineering—Perspective

从学科交叉角度看地学周期表——地球化学与冶金学的相似性与联系

孙丰龙^a, 赵中伟^{a,b,*}

^a School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China

^b Key Laboratory for Metallurgy and Material Processing of Rare Metals, Central South University, Changsha 410083, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 May 2019

Revised 17 June 2019

Accepted 9 October 2019

Available online 17 April 2020

关键词

冶金学
地球化学
元素周期表
离子势
元素亲和性

摘要

2003年, Railsback概括了地球自然环境中大量的元素地质学信息, 提出了“地学元素和离子周期表”。作为一门应用科学, 冶金学与地球化学一样也关注矿物组成和元素行为。本文基于地球化学规律和诸多冶金学实例, 梳理了地质学与冶金学之间的相似性和联系。例如, 高离子势和低离子势的简单阳离子大多通过湿法冶金提取, 而中等离子势的简单阳离子大多通过火法冶金提取。再如, 地质学中的元素亲和性与冶金过程中元素的迁移行为紧密相关。具体来说, 在火法冶金中, 亲石元素倾向于聚集在熔渣中、亲铜/硫元素倾向于进入硫相、亲铁元素容易进入金属熔体、亲气元素倾向于进入气相。此外, 在湿法冶金中, 可以利用软硬酸碱原理(HSAB)来解释不同溶液中的沉淀与溶解过程, 尤其是氟化物与氯化物的行为。本文提供了多个与地球化学原理相关的冶金学案例, 论证了冶金学与地球化学之间的相似性和联系。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

Railsback [1]在2003年发表了一篇题为《地学元素和离子周期表》的文章。与传统元素周期表仅考虑原子的周期行为不同, 该周期表将离子的化学行为也纳入其中, 并划入不同的群组, 因而更适用于地质学研究。这一新的周期表将大量的信息以直观的方式表达出来, 引起了不同学科的关注。例如, 根据该周期表选取电催化剂[2]和确定溶解度[3], 甚至利用该周期表进行神经学[4]、生物学[5]、基因学[6]和酶的特性[7]的研究。然而, 我们发现, 该周期表与冶金学这门应用工程学科存在紧密的联系, 冶金学中的许多规律, 如元素的亲铜/硫性和离子配位规律等都被无意识地总结在该周期表中。地球

化学和冶金学之间的相似性引起了我们的兴趣, 为此本文详细地研究了该地学周期表, 以期获得启发。

冶金学是一门从矿物中分离和提取金属元素的应用工程学科。虽然冶金方法种类繁多, 但提取方法都受到自然环境的限制。同样, 元素的地球化学行为也受到自然环境的深刻影响。因此, 元素在冶金过程中的行为与其在地球化学过程中的极其相似。例如, 元素在火法冶金过程中的迁移与岩浆的分馏相似、湿法冶金中的化学反应与元素在自然水体中的富集行为相当、氧化与还原反应分别对应于大气气氛和深地条件等。Railsback的新的周期表是对地球化学的一种直观表达, 与常规元素周期表不同, 该周期表用元素的化合态总结化学规律, 与地球上大部分元素都呈化合态赋存的事实更加切合。而

* Corresponding author.

E-mail address: zhaozw@csu.edu.cn (Z. Zhao).

冶金过程中的元素也多呈化合态，因此该地学周期表对冶金过程也有一定的参考意义。

地球上常见的元素有数十种，由于价态不同而呈现上百种化合态。这些元素分布极其不均，而一系列的地球化学反应又导致了矿石种类和矿产资源的多样性。许多冶金技术曾从地球化学研究中获得启发。例如，钨(W)和钼(Mo)的元素性质相近，导致二者在冶金过程中很难被分离。Zhao等[8-10]提出了一种基于W-Mo亲铜/硫性质差异的分离方法，而这种方法所基于的原理在钼硫化矿(MoS₂)与钨氧化矿的地球化学成矿过程中早有研究。另外一个例子是氯化提金(Au)方法[11,12]，即利用Au³⁺与Cl⁻形成[AuCl₄]⁻配合物，其与Au的迁移和成矿机理相同[13-15]。而Au、碲(Te)、铋(Bi)、砷(As)等都是亲铜/硫元素[16]，所以这些元素也往往伴随铜(Cu)元素的冶炼过程[17]。

早期，地球化学家也从冶金学中获取知识。例如，Goldschmidt [18,19]从德国Mansfeld的铜冶炼厂获取了大量数据，划分了元素的亲和性。因此，不论是地球化学给冶金学家提供了新的思路，还是冶金技术契合地球化学原理，冶金学与地球化学之间都存在着许多共性，而这些相似性在Railsback的地学周期表中都有体现。

基于以上思路，本文借助地学周期表所给出的离子性质与存在方式，以开放性的视角阐述了一种用于冶金过程的地球化学思考方式，以揭示冶金学与地球化学之间的内在联系。

2. 地学周期表概述

Railsback在论文[1]中完整地展示了地学周期表，本文的观点主要涉及该周期表中与冶金学相关的部分原

表1 地学周期表对主要元素的划分

Names of main parts	Typical elements
Noble gases ^a	He, Ne, Ar, Kr, etc.
Hard cations ^b	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺ , Si ⁴⁺ , etc.
Intermediate cations ^c	Cr ³⁺ , Mn ^{2/3/4+} , Fe ^{2/3+} , Co ^{2/3+} , Ni ²⁺ , etc.
Soft cations ^d	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Au ⁺ , Ag ⁺ , Hg ⁺ , Pb ²⁺ , As ^{3/5+} , etc.
Element forms ^e	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Au, Ag, Hg, Pb, As, etc.
Anions ^f	C ⁴⁻ , N ³⁻ , O ²⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ , etc.

^a Noble gases with no ionization.

^b "Hard" or "type A" cations with all electrons removed from outer shell.

^c Intermediate cations with some electrons remaining in the outer shell.

^d "Soft" or "type B" cations with many electrons remaining in the outer shell.

^e Elemental forms with zero valence.

^f Anions that commonly coordinate with H⁺.

理。主表包括6个部分，即稀有气体区、硬阳离子区、过渡阳离子区、软阳离子区、天然单质元素区、阴离子区。每个部分的主要元素见表1。

该周期表以离子势(即离子电荷数与半径的比值, z/r)为界线被划分成几个条带。许多化学规律可以利用该周期表被准确地表达出来。例如, 常见阴离子与硬阳离子的结合能力大小的顺序是F > O > N = Cl > Br > I > S, 与软阳离子的结合能力大小的顺序则为I > Br > S > Cl = N > O > F, 这不仅解释了硬阳离子Ca²⁺在自然界中不是以CaS的形式存在而是以CaO或CaSO₄的形式存在, 也证实了常被用作冶金渣添加剂的CaF₂的化学稳定性。相比之下, 软阳离子更倾向于与硫(S)结合, 这也佐证了冶金领域的软阳离子矿物大部分是硫化物形式(如CuS₂、HgS、PbS等)的事实。

主表下方还有8个插图。其中, 插图4是硬阳离子氧化物矿物的溶解度; 插图5是典型的简单含氧酸盐矿物; 插图6是过渡型阳离子和软阳离子氧化物的熔点和分解温度; 插图8是硬阳离子、软阳离子的卤化物溶解性。这些插图在不同的冶金过程中都有很好的借鉴意义。例如, 插图4显示, 由于铍(Be)、铝(Al)、钛(Ti)、锆(Zr)等的阳离子与O²⁻之间具有较强的吸引力, 所以其氧化物矿物铍石、刚玉、金红石、斜锆石的溶解度极低。这种离子间较强的吸引力甚至会影响冶金提取, 因为在冶金过程中, 为了获取Be、Al、Ti、Zr这4种金属, 通常需借助卤族元素进行分离。关于硬阳离子与氧之间的结合能力的分析会在下文进行详细介绍。

3. 离子势对地球化学和冶金学的影响

地学周期表以离子势作为参考基线被划为多个条带, 其中基线值分别为1、2、4、8、16、32。对于带正电荷的离子, 比值越高, 其与阴离子的结合能力就越强。因此, 金属氧化物中的阳离子大致可以被划分为3大类: 与氧结合较弱的低离子势组, 如Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Ba²⁺等; 与氧结合较强的中等离子势组, 如Al₂O₃、TiO₂等; 与氧结合极强的高离子势组, 如Cr₂O₄²⁻、WO₄²⁻等。具体分类如图1所示。离子势会影响地球化学中矿物的存在形式, 在冶金学中会影响冶金工艺方法的选择。

根据以上化学特性, 地质学中只有与氧结合能力较强的中等离子势的阳离子会形成独立氧化物矿物(如红色条带中分别由Be²⁺、Al³⁺、Ti⁴⁺和Zr⁴⁺形成的铍石、刚玉、金红石和斜锆石), 而低离子势的阳离子由于与氧

结合能力较弱，会形成卤化物（NaCl、KCl）或者共存于其他矿物（如左侧蓝色条带中的锂云母、钾钠长石）中，与氧结合能力极强的高离子势的阳离子则会形成复杂阴离子化合物（如右侧蓝色条带中的亚铬酸盐 $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ 、黑钨矿和白钨矿 WO_4^{2-} ）。这3种分类以及对应的典型矿物见表2 [20–29]。

离子的离子势对冶金学的影响与地球化学相似。与氧结合能力较弱的阳离子通常以湿法冶金的方式进行提取，如从锂云母中提取 Li^+ [22]或从海绿石中提取 K^+ [30]。由于中等离子势的阳离子很难与氧分离，因此，在冶金过程中，通常将其氧化物转化为卤化物再进行提取。例如，在900~1300 °C条件下用镁（Mg）还原 BeF_2 [31]， Al_2O_3 溶于熔融冰晶石（ Na_3AlF_6 ）后，在

950~970 °C下采用Hall-Héroult方式进行电解[32]，以及通过Hunter法[33]用钠（Na）或通过Kroll法[34]用Mg将 TiCl_4 还原。高离子势的阳离子通常以复杂阴离子的形式存在，如 VO_3^{3-} 、 MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} 等，由于其与氧极强的结合作用，使带电荷的阴离子之间产生排斥，因而又可被溶解在水溶液中进行提取。

冶金过程不只限于提取，还包括富集、纯化、精炼等。按照溶解度不同，冶金方法大致可以被分为两类，即湿法冶金和火法冶金。按离子势原则，图1对比了地球化学和冶金学在硬阳离子方面的相似性。在图2中，我们标出了更多元素的阳离子离子势，并考虑了相同元素的不同价态[35]。例如， KMnO_4 中的锰（Mn）的化合价是+7、离子势为8~16，而 MnO 中的Mn的价态是

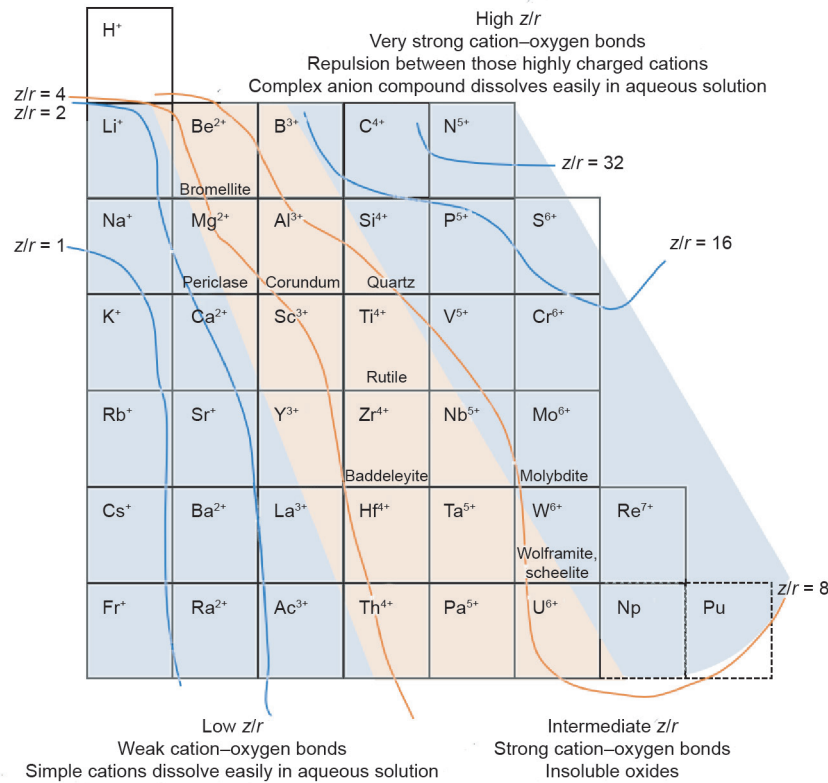


图1. 按离子势等级对硬阳离子进行梯度划分。

表2 离子势对矿物存在形式的影响以及对应的提取方法

Ionic potential	Examples of typical minerals	Extraction methods
Low z/r	Lepidolite ($\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$) [20] and feldspar ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	Released in the form of simple cation (Li^+ , K^+ , Na^+ , etc.) [21–25]
Intermediate z/r	Bromellite (BeO), corundum (Al_2O_3), rutile (TiO_2), and baddeleyite (ZrO_2)	Transformed into halides (BeF_2 [26], Na_3AlF_6 , TiCl_4 [27], and ZrCl_4)
High z/r	Chromite ($(\text{Fe},\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$), wolframite ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$), and scheelite (CaWO_4)	Released in the form of complex anions ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-}) [28,29]

+2、离子势为2~4，因此前者是一种复杂阴离子，而后者是简单阳离子。

在图2中，虚线斜率的倒数为离子势，它可以表示离子与氧的结合能力。基于图1所示的趋势，离子势很低或很高时，离子的水溶性较高，而离子势越趋于中间，离子水溶性越差。低离子势的阳离子，与氧的结合能力较弱，在水溶液中以简单阳离子形式游离存在；高离子势的阳离子，与氧的结合能力极强，可单独束缚多个氧离子，形成复杂阴离子，也溶解在水中；而中等离子势的阳离子（离子势2~8）由于与氧的结合能力适中，所以多个离子与多个氧离子共同结合，形成难溶于水的氧化物矿物，如前面提到的铍石、刚玉、金红石、斜锆石。相应地，针对这些氧化物矿物的湿法提取方法所需要的条件往往极为苛刻。例如，拜耳法[36]就是通过极高的碱浓度和极高的温度实现铝土矿的浸出。

以上规律可概括为：当离子与氧结合能力较弱时，形成的氧化物可以在水溶液实现分离；当结合能力有所增强时，对应元素的提取则变得困难；当结合能力极强时，由复杂阴离子形成的化合物又会因阴离子的排斥作用而使溶解度增加。基于这种规律和实际案例，火法

冶金法针对的对象多集中于离子势中间的位置，而湿法冶金法针对的对象则分布于低离子势和高离子势两端。

锂（Li）是21世纪的一种能源金属，目前大多数锂来自于锂云母或锂辉石[37]。事实上， Li^+ 作为一种低离子势的离子，其水溶性较好。锂资源更多地分布于多个盐湖，单个盐湖中的平均锂储量为1.45 Mt，远超过单个锂矿中的平均锂储量（0.11 Mt）。盐湖中的锂资源（21.6 Mt，分布于阿根廷、玻利维亚、智利和中国）占据全球锂资源（31.1 Mt）的70%左右[38]。因此，未来锂冶金技术将从火法焙烧锂矿石[22]转向湿法提取盐湖锂[21,39,40]，这也说明了元素地球化学正在影响着锂冶金技术的发展。

4. 元素亲和性的冶金解度

1922年，Goldschmidt通过研究陨石和冶金熔炼产物[41]后，首次提出了元素亲和性这一概念，他将元素分成了亲石元素、亲铜/硫元素、亲铁元素、亲气元素四个类别[19]。Railsback的研究（图3）[1]大体上继承了Goldschmidt这一划分。Railsback在周期表中将 $\text{Cu}^{2+}/$

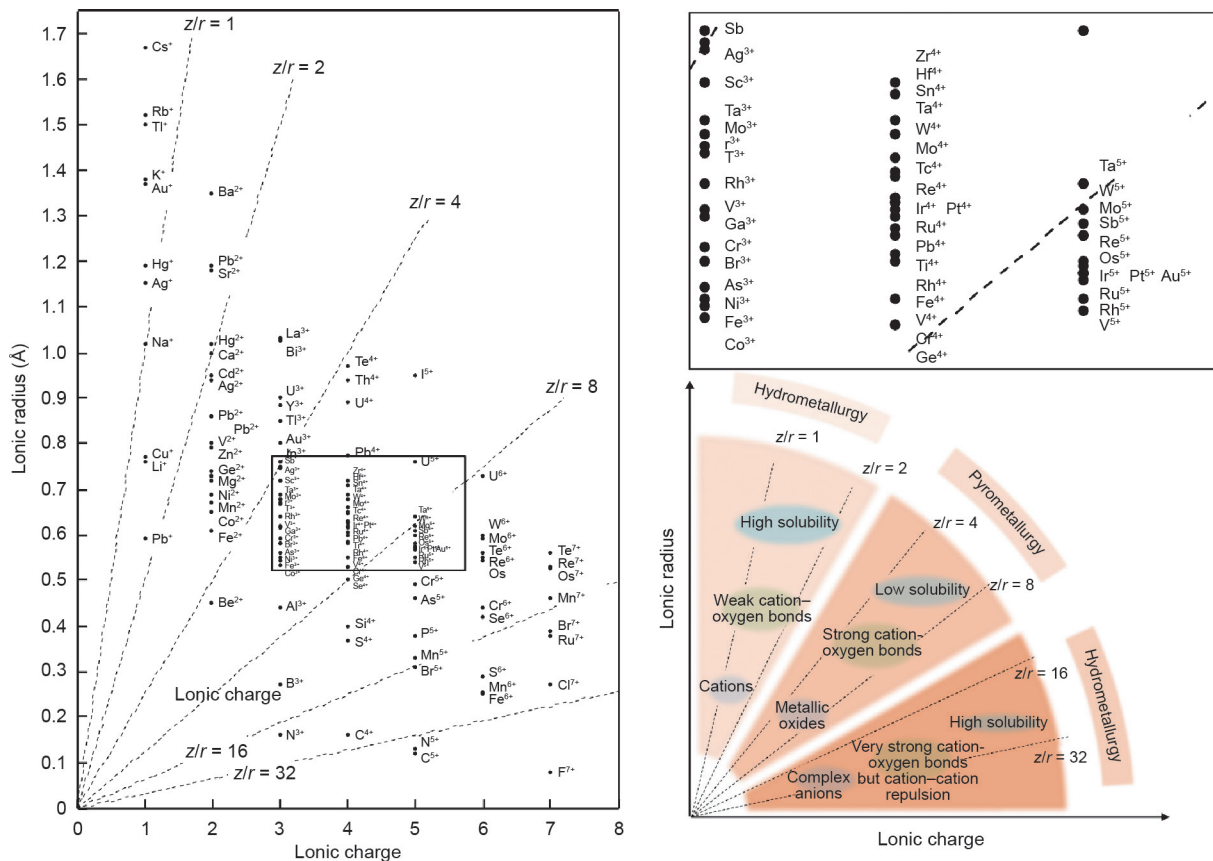


图2. 带有不同电荷的元素的离子势及其规律图。

Cu^+ 、 Ag^+ 、 $\text{Hg}^+/\text{Hg}^{2+}$ 、 Tl^+ 、 Pb^{2+} 、 Bi^{2+} 、 Sb^{3+} 和 As^{3+} 都用“S”进行标识，表示容易形成硫化矿物的元素。然而，巧合的是，在Goldschmidt的分类中，这些元素也都在亲铜/硫元素区域。但是，同一种元素往往存在不同价态，其亲和性也存在差异，所以Railsback以离子进行分类的周期表似乎更准确。例如， As^{3+} 非常亲铜/硫，而氧化后的 As^{5+} 显示出亲石性； Mo^{4+} 以辉钼矿 MoS_2 展示出亲铜/硫性[42]，而 Mo^{6+} 却以钼酸盐 MoO_4^{2-} 的形式展现出亲石性。因此，Railsback的周期表考虑了元素的多价态，且更具有实用性。

氧化与还原反应是冶金过程中常用的方法。在很多情况下，元素化合价的改变往往伴随着亲和性的改变，并且元素会从一个相转移到另一个相，实现富集或提取。研究地球化学过程中元素不同价态的亲和性，有助于理解其在冶金过程中相间的转移行为。复杂多样的地球环境可提供一系列地球化学实例。因此，虽然Goldschmidt的分类表未包含元素的离子状态，但其对元素的总结分类仍非常有意义，尤其对火法冶金。按照4种分类具体来说（图4）[43–49]：①亲石元素对应冶金炉渣，如高炉渣、转炉渣、精炼炉渣等，这些炉渣往往包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 FeO 、 MgO 、 CaO 中的两种以上；②亲铜/硫元素对应冶金过程中的“硫”，通常是铜硫或镍/钴硫（如 Cu_2S 、 Ni_3S_2 、 CoS ）；③亲铁元素对应亲金属或合金；④亲气元素对应冶金过程中的气相（如H、C、N、O以及很容易以 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 、 N_2 、Ar等形式进入气相的惰性气体）。以下列举3个典型的案例。

如图3所示，在Goldschmidt的分类表中，磷（P）

是一种亲铁元素，其依据虽然难以考究，但很可能源于冶金学的知识。因为在高温碳还原过程中，矿物中的绝大部分P会被还原并溶解到铁水中[50]。而钢中含P会产生冷脆问题，因此炼钢过程中的一个重要任务就是除P [51,52]。转炉炼钢过程主要涉及两个相，即熔渣相（ Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - FeO ）和金属相（Fe）。与高炉炼铁过程中P的走向不同，在转炉炼钢过程中，随着吹氧过程产生的氧化，铁（钢）水中的P会进入渣相。这个例子说明，P在高炉中是亲铁元素，而在转炉中随着氧化，P从亲铁元素 P^0 转化为亲石元素 P^{5+} ，即P从铁水进入渣相完成了除P过程（图5）。

与上述过程相似的是As的价态与亲铜/硫和亲石性质。在Goldschmidt的分类表中，As被归为亲铜/硫元素，但在Railsback的周期表中，只有 As^{3+} 会形成硫化矿物[53]，而 As^{5+} 更接近亲石元素。这在铜冶金的造硫熔炼（类似于诺兰达工艺）和转炉吹炼过程中得以证实。如图6所示，造硫熔炼过程主要涉及两个相：硫相（ Cu_2S - FeS ）和炉渣相（ SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - FeO ）。起初，大部分As都倾向于留在硫中[54]，这说明As确实是一种亲铜/硫元素。然而，随着吹炼过程的进行，As被氧化为 As^{5+} [式（1）]后从硫相迁移进入炉渣相，甚至以烟尘的形式进入炉气[55]。As的这些行为表明，As不仅是一种亲铜/硫元素，它还会随着化合价的改变转变为亲石元素。地学周期表将As按照 As^{3+} 和 As^{5+} 单独列出，其准确性更好。

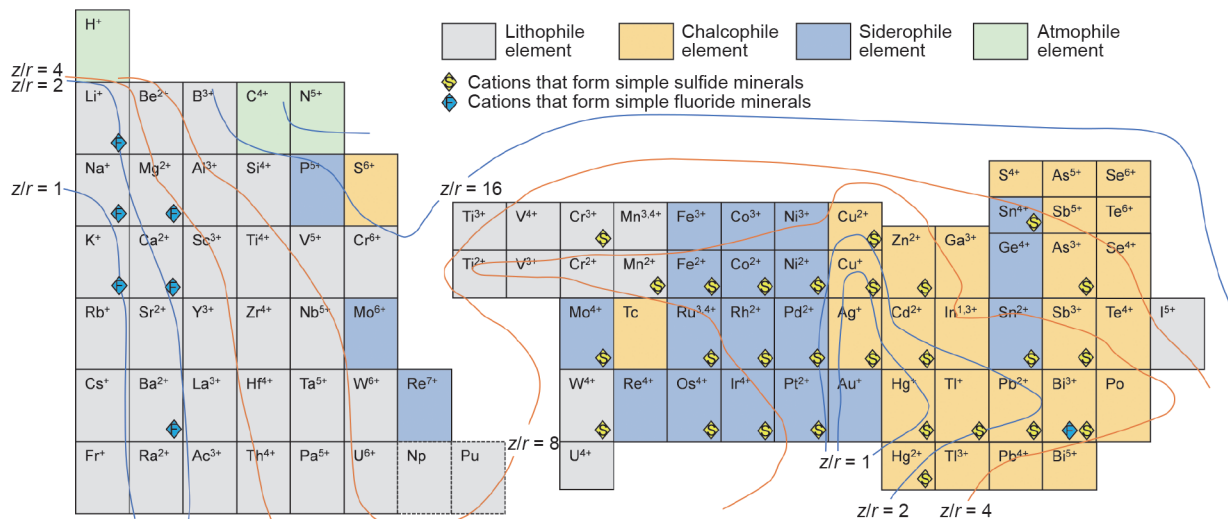
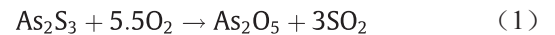


图3. 地学周期表中常见元素的地球化学亲和性。

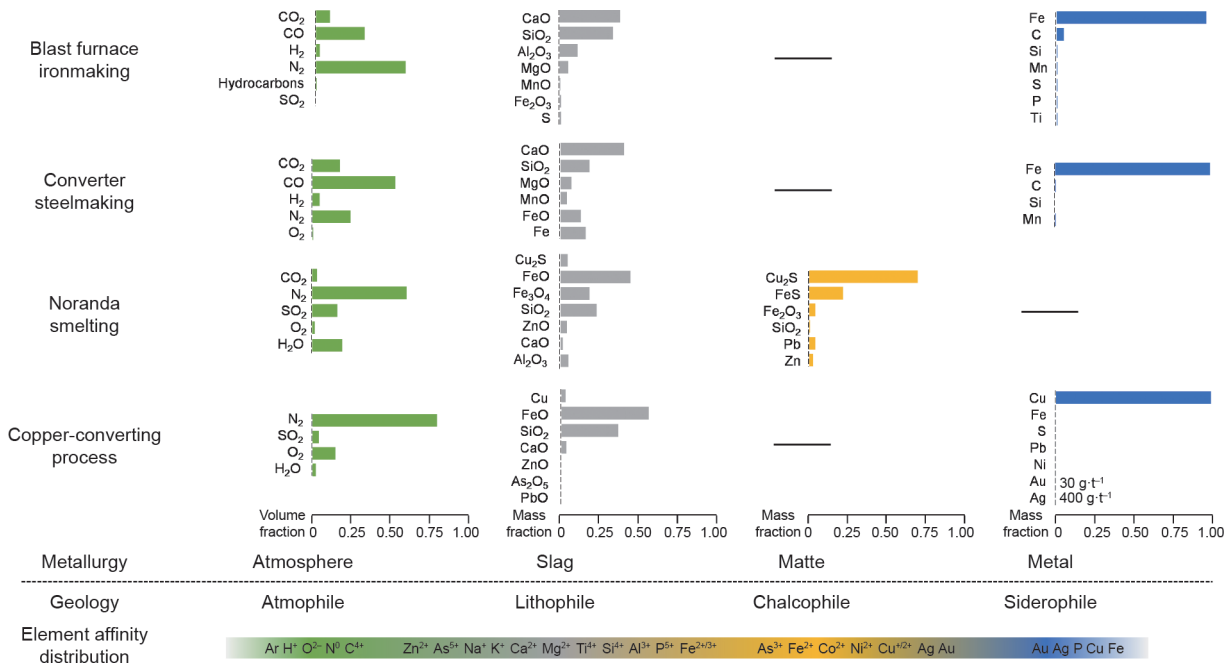


图4. 地质学和冶金学中的元素亲和性。高炉炼铁[43–45]、转炉炼钢[46–48]、诺兰达造钼[49]、转炉炼铜[49]。

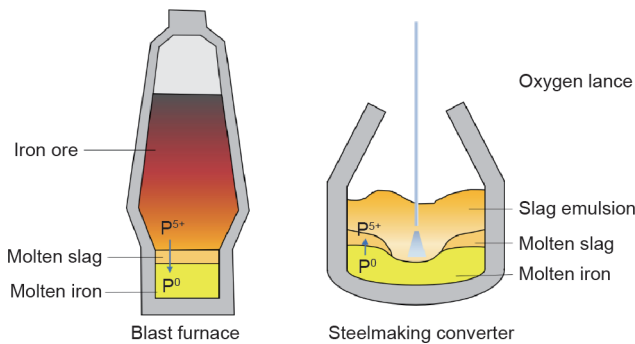


图5. P在炼铁过程和炼钢过程中的转化与迁移。

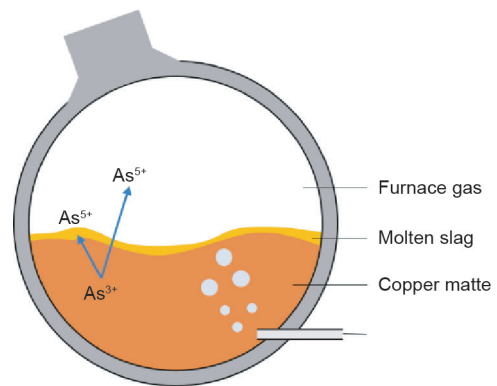
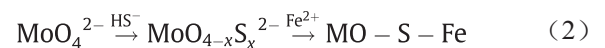


图6. As在铜钼转炉吹炼过程中的转化与迁移。

在Goldschmidt的分类表中，Mo是亲铁元素，而W是亲石元素。与之不同的是，在Railsback的周期表中，只有 Mo^{4+} 与 W^{4+} 被标记为“S”，而 Mo^{6+} 和 W^{6+} 却没有。其中的原因可能是Mo主要以辉钼矿（ MoS_2 ）形式存在，而W主要以钨酸盐 $[\text{CaWO}_4$ 或 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$ 形式存在。但即使在W和Mo都是+6价的条件下，Mo也比W更具有亲硫性。Helz等[56]和Mohajerin等[57]曾提出一种Mo的成矿过程，即在深海中（即厌氧条件下）以及 H_2S 存在的情况下， MoO_4^{2-} 会在 Fe^{2+} 的共同作用下形成Mo-S-Fe化合物（图7）。基于这种元素与元素间亲和性的差异，在W冶炼领域有一种从W溶液中去掉Mo的方法[9]，其原理如图8所示。该过程首先在W溶液中加入 S^{2-} 或 HS^- 作为硫化剂，从而将 MoO_4^{2-} 转化为 $\text{MoO}_x\text{S}_{(4-x)}^{2-}$ 甚至 MoS_4^{2-} ，然后加入 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Co^{2+} 等与之形成共沉

淀，实现Mo的去除。在该过程中，W仍然保持为 WO_4^{2-} 被留存在溶液中。Mo在自然水体中的成矿过程以及Mo在冶金过程中的去除都可以用公式（2）表示。



如图4所示，除了气相外，钢铁冶金和铜冶金过程主要涉及三个熔体相，并且其元素分布与元素亲和性一致，元素的迁移即发生于两相之间。冶金过程的普遍规律如下：亲石元素容易形成氧化物渣，亲铜/硫元素容易形成钼，亲铁元素则倾向于进入金属熔体。另外，相同元素的不同价态会表现出不同的亲和性。

如图9所示，一个典型的例子是，铜镍冶炼过程中

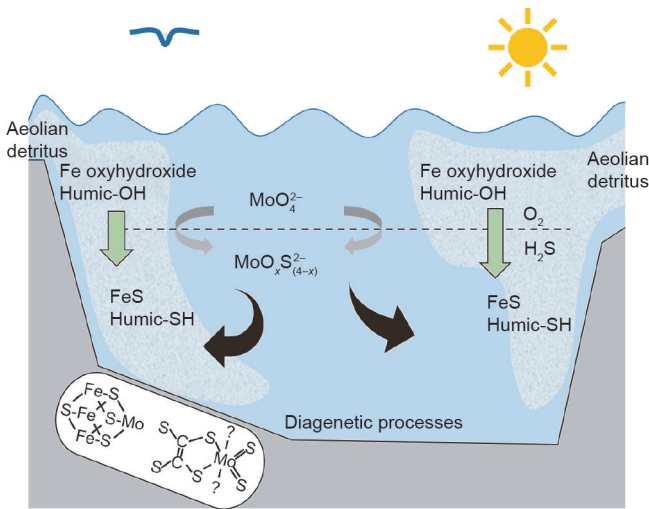


图7. 厌氧滨海盆地中Mo的自净化过程[56]。

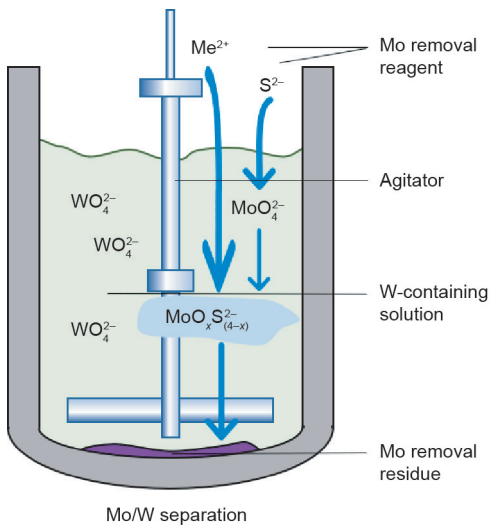


图8. 通过形成硫代钼酸盐从含W溶液中去掉Mo。

会同时涉及三个熔体相，即氧化物渣相（主要是 $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ ）、高镍铜铈相（ NiS 和 Cu_2S ）和金属相（ Ni-Cu ），而铂族金属及 Au 等亲铁元素很容易在金属相中富集[58]。在还未产生 Ni-Cu 合金之前的造铈熔炼中， Au 、 Ag 及铂族金属（PGE）会进入铈相。在随后的吹氧熔炼过程中， Ni-Cu 合金相出现， Au 、 Ag 及PGE又从铈相进入金属相，这使得贵金属（PGE、 Au 和 Ag ）在金属相中的富集量（ $551.01 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ ）是铈相中富集量（ $28.45\sim 88.7 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ ）[59]的几十倍。含有贵金属的 Ni-Cu 合金，可以通过再次硫化，获得减量的二次合金，其中铂族金属（ Pt 、 Pd 、 Ru 、 Os 、 Ir 、 Rh ）的浓缩可被再次提高5~8、10~15、7~14、3~5、1~3、6~9倍[60]。这个例子很好地体现了火法冶金过程中地球化学元素的亲和性，说明 Au 、 Ag 和PGE的亲和性顺序为亲铁性>亲铜/硫性>亲石性。

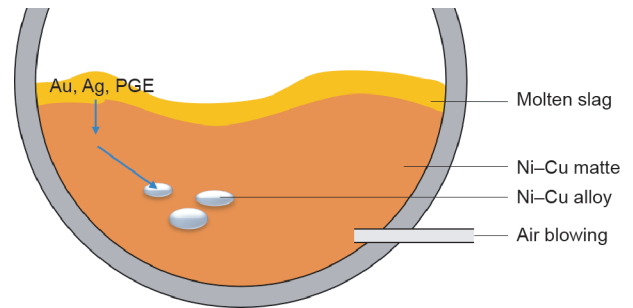


图9. Au 、 Ag 及PGE在 Ni-Cu 铈转炉吹炼过程中的富集行为。

5. 湿法冶金中的氟和氯亲和性

除了 O^{2-} 和 S^{2-} 之外，卤族元素（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ）也是自然界中常见的阴离子，并且 F^- 和 Cl^- 对元素的迁移，尤其是热液成矿[61,62]发挥着重要作用。由于 F^- 和 O^{2-} 强烈的电负性，在地质周期表中氟化物矿物大多分布在“硬阳离子”[63]区，如萤石（ CaF_2 ）、黄玉（ $\text{Al}_2\text{SiO}_4\cdot\text{F}_2$ ）、冰晶石（ $\text{Na}_3\text{Al}_2[\text{LiFe}_4]_3$ ）和氟硼钾石（ $[\text{K,Cs}]\text{BF}_4$ ）。与之相对的是，“软阳离子”区的亲铜/硫元素（ Cu^{+2} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 等）倾向于形成氯化物矿物，如斜氯铜矿（ $[\text{CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ）和角银矿（ AgCl ）。因此，硫化物和氯化物的溶解度[64]在一定程度上说明，金属阳离子与简单阴离子间的亲和性关系。如图10所示，亲氧型阳离子（ Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+} ）与 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的结合能力逐渐降低，因此其各种卤化物的溶解度不断上升，而亲硫型阳离子（ Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Ti^+ 和 b^{2+} ）等氯化物的溶解度变化趋势与之相反（ AgF 除外）[65]。软硬酸碱（HSAB）原理[66,67]解释了很多实际的地球化学现象。例如， F^- 很容易与硬阳离子结合并固化在地壳中，而大部分的 Cl^- 以及 Br^- 和 I^- 存在于自然水体中[68]。再比如，亲氯或亲硫元素很容易与 Cl^- 和 S^{2-} 形成配合物（如 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{AuS}]^-$ 和 $[\text{CuCl}_2]^-$ ），而且许多元素以此进行迁移和矿化。湿法冶金主要针对的是水溶液中的金属阳离子和简单阴离子，因此HSAB原理和氟/氯亲和性分类都非常具有实用性。以下几个例子可以用来解释这种相似性。

钽（ Ta ）、铌（ Nb ）与氧之间有中等强度的结合能，这使得由它们形成的金属氧化物（ Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 ）矿物，很难通过一般的酸浸或碱浸方式溶出。因此，通常利用 HF 将此类氧化物浸出，并将其转化为含氟化合物（ H_2TaF_7 、 H_2NbF_7 ），这是基于亲氧型阳离子也亲氟的性质。另一个例子是，亲硫元素通常也亲氯，因此，在冶金过程中经常通过添加 Cu^+ 来净化电解液中的 Cl^- [69]。

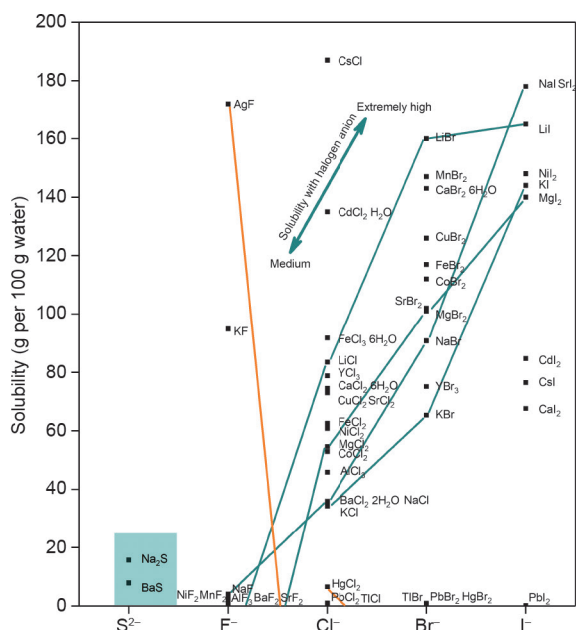
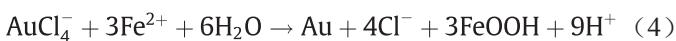
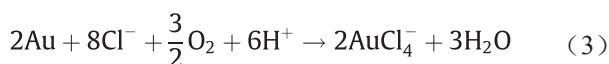


图10. 常见硫化物和卤化物的溶解度。

此外，亲硫元素（如 Au^{+3+} ）不仅容易与 Cl^- 和 S^{2-} 结合，也会以复杂离子 Au^{+3+} 形式溶解于多硫化物中，这说明亲硫元素容易与 Cl^- 、 S^{2-} 、 NH_4^+ 、 CN^- 形成金属配合物。

如图10所示，亲氯型金属阳离子对 Br^- 和 I^- 有更强的亲和性，因此，软/硬阳离子对氟和氯的亲和性可能是其对卤族元素亲和性规律的一部分。

Au^{3+} 是一种亲氯或亲硫型阳离子，对 Cl^- 有很强的亲合能力。如图11所示，自然界中 Au 在 O_2 的氧化与 Cl^- 的配合作用下形成 AuCl_4^- 进行迁移[式(3)]。当它遇到 Fe^{2+} 等还原剂时， Au^{3+} 被还原为 Au^0 并析出[式(4)]。



与之类似的是，湿法冶金氯化提 Au 也包含这两个过程，即溶解与析出[70,71]。通过在含 Cl^- 溶液中通入 Cl_2 可将载 Au 矿物溶出[式(5)、式(6)]，然后浸出液用金属粉末进行还原，从而析出 Au [式(7)、式(8)]。具体化学反应如下所示。

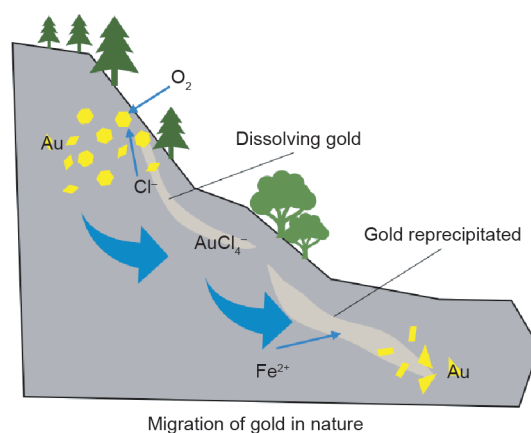
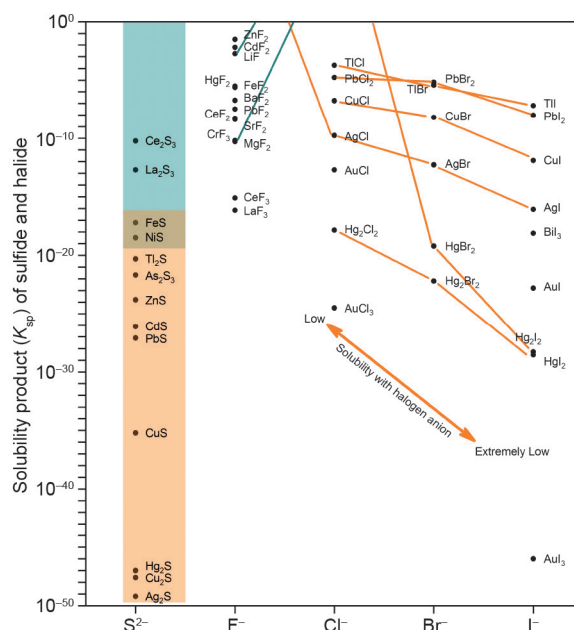
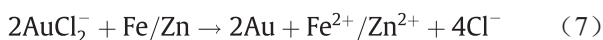
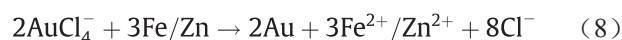


图11. Au 与 O_2 、 Cl^- 、 Fe^{2+} 的反应及溶解和析出过程。



尽管地球化学的自然过程与冶金学的人工过程属于两个不同的学科，但上述 Au 的迁移实例的相似性证明了两者的化学机理。

6. 总结和结论

地学周期表对元素周期表的重新解读与许多冶金学规律相关。新表中元素的地球化学规律与冶金方法关系紧密，即元素在自然矿物中的行为与其在冶金中的迁移和亲和性都很相似，具体可总结如下：

(1) 高离子势和低离子势离子的提取通常可以采用湿法冶金的方法，而中等离子势的离子往往适合火法冶

金提取;

(2) Goldschmidt的元素亲和性分类适用于冶金学中元素行为的分析,而地学周期表对同一元素的不同价态进行了更为准确的定义,而且对冶金过程中元素行为的描述更为精细;

(3) 软/硬阳离子的亲氯和亲氟性的规律性特征可被用于冶金学。

总的来说,地球环境不仅产出大量的自然资源,其自然演化过程也为冶金过程提供了许多可借鉴的案例。利用地球化学规律来拓宽冶金视野是一种新的认识方法。

致谢

本工作得到了国家自然科学基金重点项目(51334008)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Fenglong Sun and Zhongwei Zhao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- Railsback LB. An Earth Scientist's Periodic Table of the elements and their ions. *Geology* 2003;117(5):737–40.
- Ghadge SD, Velikokhatnyi OI, Datta MK, Shanthi PM, Tan S, Damodaran K, et al. Experimental and theoretical validation of high efficiency and robust electrocatalytic response of one-dimensional (1D) (Mn, Ir)O₂:10F nanorods for the oxygen evolution reaction in PEM-based water electrolysis. *ACS Catal* 2019;9(3):2134–57.
- Schroeder PA, Erickson G. Kaolin: from ancient porcelains to nanocomposites. *Elements* 2014;10(3):177–82.
- Stam HJ. The neurosciences and the search for a unified psychology: the science and esthetics of a single framework. *Front Psychol* 2015;6:1–9.
- Fränze S. Chemical elements in plants and soil: parameters controlling essentiality. Berlin: Springer Science & Business Media; 2009.
- Deweese JE, Osheroff N. The use of divalent metal ions by type II topoisomerases. *Metallomics* 2010;2(7):450–9.
- Charalampopoulos VG, Papaioannou JC, Kakali G, Karayianni HS. Metalheptaiodide interactions in cyclomaltoheptaose (β -cyclodextrin) polyiodide complexes as detected via Raman spectroscopy. *Carbohydr Res* 2008;343(3):489–500.
- Zhao Z, Cao C, Chen X, Huo G. Separation of macro amounts of tungsten and molybdenum by selective precipitation. *Hydrometallurgy* 2011;108(3):229–32.
- Zhao Z, Gao L, Cao C, Li J, Chen X, Chen A. Separation of molybdenum from tungstate solution—scavenging thiomolybdate by copper compound. *Metall Mater Trans B* 2012;43(6):1284–9.
- Zhao Z, Zhang J, Chen X, Liu X, Li J, Zhang W. Separation of tungsten and molybdenum using macroporous resin: equilibrium adsorption for single and binary systems. *Hydrometallurgy* 2013;140:120–7.
- Olteanu AF, Dobre T, Panturu E, Radu AD, Akcil A. Experimental process analysis and mathematical modeling for selective gold leaching from slag through wet chlorination. *Hydrometallurgy* 2014;144–5(4):170–85.
- Shi S, Li S. ZLT chlorination process for extracting gold and silver. *Gold* 2010;31(2):41–4. Chinese.
- Murphy PJ, Stevens G, Lagrange MS. The effects of temperature and pressure on gold–chloride speciation in hydrothermal fluids: a Raman spectroscopic study. *Geochim Cosmochim Acta* 2000;64(3):479–94.
- Volkov AV, Prokofiev VY, Tyukova EE, Sidorov TA, Murashov KY, Sidorova NV, et al. New data for geology and geochemistry of the Rodion gold-quartz deposit, northeastern Russia. *Geol Ore Deposits* 2017;59(2):112–30.
- Pokrovski GS, Tagirov BR, Schott J, Bazarkina EF, Hazemann JL, Proux O. An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold–chloride complexing in hydrothermal fluids. *Chem Geol* 2009;259(1):17–29.
- Keays RR, Lightfoot PC. Crustal sulfur is required to form magmatic Ni–Cu sulfide deposits: evidence from chalcophile element signatures of Siberian and Deccan Trap basalts. *Miner Depos* 2010;45(3):241–57.
- Xiao FX, Cao D, Mao JW, Shen XN, Ren FZ. Role of trivalent antimony in the removal of As, Sb, and Bi impurities from copper electrolytes. *JOM* 2013;20(1):9–16.
- Goldschmidt VM. The geochemical background of minor-element distribution. *Soil Sci* 1945;60(1):1–8.
- Goldschmidt VM. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *J Chem Soc* 1937:655–73.
- Pekov I, Kononkova NN, Agakhanov AA, Belakovskiy DI, Kazantsev SS, Zubkova NV, Voloshinina, a new rubidium mica from granitic pegmatite of Voron'i Tundras, Kola Peninsula, Russia. *Geol Ore Deposits* 2010;52(7):591–8.
- Liu X, Chen X, He L, Zhao Z. Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis. *Desalination* 2015;376:35–40.
- Yan Q, Li X, Wang Z, Wu X, Wang J, Guo H, et al. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching. *Int J Miner Process* 2012;110–111:1–5.
- Yan Q, Li X, Yin Z, Wang Z, Guo H, Peng W, et al. A novel process for extracting lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy* 2012;121:54–9.
- Yan QX, Li XH, Wang ZX, Wang JX, Guo HJ, Hu QY, et al. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting–water leaching process. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2012;22(7):1753–9.
- Prakash S, Verma JP. Global perspective of potash for fertilizer production. In: Potassium solubilizing microorganisms for sustainable agriculture. Berlin: Springer; 2016. p. 327–31.
- Gupta CK, Saha S. Extractive metallurgy of beryllium. *Miner Process Extr Metall Rev* 2002;22(4–6):413–51.
- Van Vuuren D. Fundamental reactor design considerations for reducing TiCl₄ metallotermally to produce Ti powder. *Key Eng Mater* 2012;520:101–10.
- Zhao Z, Liang Y, Li H. Kinetics of sodium hydroxide leaching of scheelite. *Int J Refract Met Hard Mater* 2011;29(2):289–92.
- Ning P, Lin X, Cao H, Zhang Y. Selective extraction and deep separation of V(V) and Cr(VI) in the leaching solution of chromium-bearing vanadium slag with primary amine LK-N21. *Separ Purif Tech* 2014;137:109–15.
- Mazumder AK, Sharma T, Rao TC. Extraction of potassium from glauconitic sandstone by the roast-leach method. *Int J Miner Process* 1993;38(1):111–23.
- Krishnan T. Beryllium extraction and utilisation—prospects and constraints. *Miner Process Extr Metall Rev* 1994;13(1):53–67.
- Burkin A. Production of aluminium and alumina: critical reports on applied chemistry. New York: John Wiley; 1987.
- Gerdemann SJ. Titanium process technologies. *Adv Mater Processes* 2001;159:41–3.
- Wilhelm K, Inventor; Wilhelm K, assignee. Method for manufacturing titanium and alloys thereof. United States Patent US 2205854. 1940 Jun 25.
- Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr* 2015;32(1–2):751–67.
- Lin C, Liu Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and Calcining method for alumina refining. *Chin J Geochem* 2006;25:40.
- Grosjean C, Miranda PH, Perrin M, Poggi P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16(3):1735–44.
- Kesler SE, Gruber PW, Medina PA, Keoleian GA, Everson MP, Wallinton TG. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geol Rev* 2012;48:55–69.
- Zhao Z, Si X, Liu X, He L, Liang X. Li extraction from high Mg/Li ratio brine with LiFePO₄/FePO₄ as electrode materials. *Hydrometallurgy* 2013;133:75–83.
- Marchini F, Rubi D, Del Pozo M, Williams FJ. Surface chemistry and lithium-ion exchange in LiMn₂O₄ for the electrochemical selective extraction of LiCl from natural salt lake brines. *J Phys Chem C* 2016;120(29):15875–83.
- Bernal J. The Goldschmidt memorial lecture. *J Chem Soc* 1949:2108–14.
- Zhai D, Liu J, Wang J, Yang Y, Zhang H, Wang X, et al. Zircon U–Pb and molybdenite Re–Os geochronology, and whole–rock geochemistry of the Hashitu molybdenum deposit and host granitoids, Inner Mongolia. *NE China. Asian J Earth Sci* 2014;79:144–60.
- Zhang X. Handbook of ferroalloy. Shenyang: Liaoning Science and Technology Publication Group; 1996. Chinese.
- Zhang L, Li H, Zhang H, Liang J. Comprehensive utilization and prospect of blast furnace. *Hot Working Technol* 2018;47(19):20–4.
- Baker T, Junge H. Iron quality is a permanent hot topic. *Angew Tech* 2003;6:51–6.
- Ke GL. Deep purification and utilization of coke oven gas and converter gas. *Mod Chem Ind* 2015;35(7):1–3.
- Yang G, Gu C. Recycling technology of steelmaking slag in top-blowing converter. *Jiugang Tech* 2017;4:38–42.
- Zhang J. Improvement on the qualified rate of narrow converter steel

- components. *China Metall* 2014;24(1):26–8.
- [49] Zhu Z, He J. *Modern copper metallurgy*. Beijing: Science Press; 2003. Chinese.
- [50] Groshkova AL, Polulyakh LA, Travyanov AY, Dashevskii VY, Yusfin YS. Phosphorus distribution between phases in smelting high-carbon ferromanganese in the blast furnace. *Steel Transl* 2007;37(11):904–7.
- [51] Hamano T, Tsukihashi F. The effect of B_2O_3 on dephosphorization of molten steel by FeO_x - CaO - MgO_{sat} - SiO_2 slags at 1873 K. *ISIJ Int* 2005;45(2):159–65.
- [52] Li G, Hamano T, Tsukihashi F. The effect of Na_2O and Al_2O_3 on dephosphorization of molten steel by high basicity MgO saturated CaO - FeO_x - SiO_2 slag. *ISIJ Int* 2005;45(1):12–8.
- [53] Taylor PR, Putra TAR. Pyrometallurgical processing technologies for treating high arsenic copper concentrates. *China Nonferrous Metall* 2014:197–211.
- [54] Chen C, Zhang L, Jahanshahi S. Thermodynamic modeling of arsenic in copper smelting processes. *Metall Mater Trans B* 2010;41(6):1175–85.
- [55] Montenegro V, Sano H, Fujisawa T. Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes. *Miner Eng* 2013;49:184–9.
- [56] Helz GR, Miller CV, Charnock JM, Mosselmans JFW, Patrick RAD, Garner CD, et al. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochim Cosmochim Acta* 1996;60(19):3631–42.
- [57] Mohajerin TJ, Helz GR, Johannesson KH. Tungsten–molybdenum fractionation in estuarine environments. *Geochim Cosmochim Acta* 2016;177:105–19.
- [58] Dorfling C, Akdogan G, Bradshaw S, Eksteen JJ. Determination of the relative leaching kinetics of Cu, Rh, Ru, and Ir during the sulphuric acid pressure leaching of leach residue derived from Ni–Cu converter matte enriched in platinum group metals. *Miner Eng* 2011;24(6):583–9.
- [59] Hua Y. *Introduction of nonferrous metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press; 2007. Chinese.
- [60] He H, Cai Q. *China nickel–cobalt metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press; 2000. Chinese.
- [61] Fuge R. On the behaviour of fluorine and chlorine during magmatic differentiation. *Contrib Mineral Petrol* 1977;61(3):245–9.
- [62] Larson JW, McMahon TB. Fluoride and chloride affinities of main group oxides, fluorides, oxofluorides, and alkyls. Quantitative scales of Lewis acidities from ion cyclotron resonance halide-exchange equilibria. *J Am Chem Soc* 1985;107(4):766–73.
- [63] Pearson RG. *Chemical hardness*. Weinheim: Wiley–VCH Verlag GmbH; 1997.
- [64] Dean JA. *Lange's handbook of chemistry*. *Adv Manuf Processes* 2010;5(4):687–8.
- [65] Turner D, Whitfield M, Dickson A. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochim Cosmochim Acta* 1981;45(6):855–81.
- [66] Pearson RG. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: fundamental principles. *J Chem Educ* 1968;45(9):581–7.
- [67] Crerar D, Wood S, Brantley S, Bocarsly AB. Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Can Mineral* 1985;23(3):333–52.
- [68] Smith J. Halogen and phosphorus storage in the Earth. *Nature* 1981;289(5800):762–5.
- [69] Wu X, Liu Z, Liu X. Chloride ion removal from zinc sulfate aqueous solution by electrochemical method. *Hydrometallurgy* 2013;134:62–5.
- [70] Diaz M, Kelsall G, Welham N. Electrowinning coupled to gold leaching by electrogenerated chlorine: I. $Au(III)$ – $Au(I)$ / Au kinetics in aqueous Cl_2/Cl^- electrolytes. *J Electroanal Chem* 1993;361(1–2):25–38.
- [71] Marsden JO, House CI. *The chemistry of gold extraction*. Littleton: SME; 2006.