

31 69.72

Ga

Gallium

49 114.82

In

Indium

81 204.38

Tl

Thallium

32 72.59

Ge

34 78.96

Se

Selenium

52 127.6

Te

Tellurium

CHEMISTRY & APPLICATION OF RARE-SCATTERED ELEMENTS

稀散元素化学与应用

臧树良 主 编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

稀散元素化学与应用

臧树良 主编



中国石化出版社

内 容 提 要

本书由稀土元素化学概述、稀土元素溶液化学与分离化学、稀土元素配位化学、稀土元素分析化学、生命与环境科学中的稀土元素及稀土元素超分子化学六部分组成。以讲述稀土元素化学的基本理论和基本方法为主,适当介绍一些新发展和研究前沿。每章都给出了相当数量的参考文献。

本书可作为大学理科化学系稀土元素化学课程教材,亦可作为需要较多化学知识的冶金、材料、工科及医学等其它学科师生的教学参考书,同时适合具有大专以上化学基础的有关科研工作者和实际工作者自学。

图书在版编目(CIP)数据

稀土元素化学与应用/臧树良主编.

—北京:中国石化出版社,2008

ISBN 978-7-80229-568-1

I. 稀… II. 臧… III. 稀土元素-研究 IV. O616

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 049397 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 19 印张 457 千字

2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

定价:46.00 元

谨以此书献给辽宁大学
六十年校庆

《稀疏元素化学与应用》

编 委 会

主 编 臧树良

副主编 邓桂春 刘兴芝

编 委 邓桂春 郭文生 李春梅

刘兴芝 铁 梅 王 君

臧树良 张 蕾 张向东

周 莉

序

PREFACE

《稀疏元素化学与应用》一书是全面系统介绍稀疏元素化学方面的专著。稀疏元素属于元素无机化学范围,共包括镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锗(Ge)、硒(Se)、碲(Te)、铼(Re)七种化学元素。从稀有金属学范围来讲,它们又叫作稀疏金属。这七种化学元素在地球中含量很低,分布很分散,很少以具有开采价值的单一矿物存在,因此,它们被称为稀疏元素。世界上稀疏元素储量不大,但我国的资源却非常丰富,储量和产量均居世界前列。这七种化学元素及其化合物,在国民经济各部门中有广泛的应用,特别在尖端科学技术中有重要应用,所以它们被称作当代高新技术的支撑材料。

辽宁大学在20世纪70年初就开展了稀疏元素化学方面研究,与工厂企业结合,同科研院所结合,三十多年来,经过几代人的不懈努力,取得了重要的研究成果。1997年由国家自然科学基金委化学部资助下成立了“辽宁大学稀疏元素化学研究所”,建所十多年来,已主持完成国家自然科学基金课题10多项,企业委托课题多项,在国内外重要学术刊物上发表论文百余篇。2003年又建立了“辽宁省稀疏元素化学重点实验室”,进一步加强了辽宁大学稀疏元素化学方面的研究力量,取得了一系列新的科学研究成果。特别是在辽宁大学“211工程”建设中,“稀疏元素化学与功能材料”项目,作为理工科唯一一项课题获得重点资助。在“211工程”二期建设5年中,又产生了一大批国内外颇有影响的研究成果。在几十年工作和一系列研究成果基础上,同时吸纳国内外相关的文献资料及研究成果,编著了《稀疏元素化学与应用》这本专著,这是一项重要的科学研究成果。

《稀疏元素化学与应用》一书的主编及其他参与本书编写的作者,都是从事稀疏元素化学研究多年,在各自的研究方向和领域中取得许多学术成就的专家。《稀疏元素化学与应用》一书的出版一定会得到广大读者的欢迎,必然会吸纳更

多的科技工作者参与稀散元素化学方面的研究和开发应用。贯彻科学发展，关注科学间的“交叉”与“渗透”，能够创造出具有自己知识产权的新材料，新技术，新方法，新成果，新工艺和新化合物等，做到使我国稀散元素的资源优势尽快转化成技术优势、产品优势和经济优势。

该书立题新颖，结构严谨，内容丰富，具有较好的学术性、知识性、前沿性、系统性及应用性，是我国从化学角度撰写出的首部稀散元素化学专著，很值得一读。

宋玉林

于辽宁大学

前言

FOREWORD

辽宁大学从事分散元素化学研究已经有三十余年的历史,在此过程中不但完成了国家、省部级及企业委托的研究课题,产生了一批基础理论研究和应用基础研究成果,在国内外重要学术刊物上发表了一批有水平、有特色的研究论文,而且培养出一批对分散元素化学有较深入了解的专门人才。他们在国家“十五”、“211 工程”、辽宁大学“学科建设项目”——“分散元素化学与功能材料”中都担任子项目负责人或项目骨干的角色。感谢国家自然科学基金委化学部多年来对我们的关心与帮助,是他们鼓励、支持我们建立了全国第一个专事分散元素化学研究的机构——辽宁大学分散元素化学研究所,并连续为我们的科研立项给予资助;感谢辽宁大学“211 工程”建设办公室给我们巨大支持,为我们的研究立项;感谢辽宁省教育厅为本书的出版立项;感谢中国石化出版社为本书得以与读者面世做了许多细致的工作。

全书共分六个部分:第一章“分散元素概论”由臧树良、周莉编写;第二章“分散元素分离与溶液化学”由刘兴芝、李春梅编写;第三章“分散元素配位化学”由王君、张向东、张蕾编写;第四章“分散元素分析化学”由邓桂春编写;第五章“生命科学中的分散元素”由铁梅编写;第六章“分散元素超分子化学概述”由郭文生编写。全书由臧树良统稿。

由于我们水平有限,经验不足,肯定有不当、甚至错误之处,欢迎读者批评指正。

编者
于辽宁大学

目录

CONTENTS

第1章 稀有元素概论	(1)
1.1 稀有元素的发现与研究	(1)
1.1.1 稀有元素的发现	(1)
1.1.2 稀有元素的研究	(3)
1.2 稀有元素的资源概况	(4)
1.2.1 稀有元素的地球化学性质和行为	(4)
1.2.2 稀有元素的矿藏和储量	(10)
1.2.3 稀有元素的再生资源	(12)
1.3 稀有元素及其简单化合物的物理化学性质	(12)
1.3.1 镓	(12)
1.3.2 铟	(15)
1.3.3 铊	(16)
1.3.4 锗	(18)
1.3.5 硒	(20)
1.3.6 碲	(22)
1.3.7 铼	(23)
1.4 稀有元素的生产应用	(27)
1.4.1 镓(Ga)的生产应用	(27)
1.4.2 铟(In)的生产应用	(29)
1.4.3 铊(Tl)的生产应用	(32)
1.4.4 锗(Ge)的生产应用	(33)
1.4.5 硒(Se)的生产应用	(34)
1.4.6 碲(Te)的生产应用	(36)
1.4.7 铼(Re)的生产应用	(38)
第2章 稀有元素分离与溶液化学	(46)
2.1 稀有元素经典分离方法	(46)
2.1.1 概述	(46)
2.1.2 化学沉淀法	(47)
2.1.3 还原沉积法	(47)

2.2 分散元素现代分离方法	(52)
2.2.1 溶剂萃取法及应用	(52)
2.2.2 离子交换与吸附法及应用	(66)
2.2.3 膜分离法及应用	(71)
2.2.4 生化法及应用	(76)
2.3 分散元素综合回收技术	(77)
2.3.1 溶剂萃取综合回收技术	(77)
2.3.2 离子交换综合回收技术	(84)
2.3.3 电解法综合回收技术	(88)
2.3.4 沉淀法综合回收技术	(91)
2.3.5 液膜综合回收技术	(92)
2.3.6 高温氯化综合回收技术	(92)
2.3.7 其它综合回收技术	(93)
2.4 分散元素的溶液化学	(96)
2.4.1 分散金属溶剂萃取热力学	(96)
2.4.2 分散金属室温离子液体	(99)
第3章 分散元素配位化学	(107)
3.1 分散元素配合物的合成方法	(107)
3.1.1 分散元素配合物的经典合成法	(107)
3.1.2 模板法	(109)
3.1.3 氧化还原法	(110)
3.1.4 水热法	(113)
3.1.5 电化学法	(114)
3.1.6 固相法	(115)
3.2 分散元素配合物结构	(116)
3.2.1 过渡金属(多)碲、镓、硒配合物	(116)
3.2.2 主族元素(多)碲、镓、硒配合物	(119)
3.2.3 有机碲、镓配合物	(122)
3.2.4 有机硒配合物	(126)
3.3 分散元素配位化合物应用	(128)
3.3.1 分散配合物在分析化学中的应用	(128)
3.3.2 分散元素配位催化	(132)
3.3.3 分散元素配位化合物在医学上应用	(135)
3.3.4 分散配合物在其它方面的应用	(142)
第4章 分散元素分析化学	(149)
4.1 概述	(149)
4.1.1 分散元素分析化学特性	(149)
4.1.2 样品的采集与保存	(150)
4.1.3 样品的分解方法	(152)

4.1.4 预分离与富集	(154)
4.2 分子光谱分析法	(156)
4.2.1 分光光度法	(156)
4.2.2 分子荧光光度法	(174)
4.3 原子光谱分析法	(179)
4.3.1 原子吸收光谱法	(179)
4.3.2 电感耦合等离子体-原子发射光谱	(183)
4.3.3 电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)	(185)
4.3.4 原子荧光光谱法	(188)
4.4 电化学分析法	(190)
4.4.1 极谱与伏安分析法	(190)
4.4.2 溶出分析法	(192)
第5章 生命科学中的分散元素	(207)
5.1 概述	(207)
5.1.1 分散元素的生理生化功能	(207)
5.1.2 生命科学中分散元素化合物的毒性及生物活性	(209)
5.2 分散元素在生物体中的分布	(213)
5.2.1 分散元素在动植物中的分布	(213)
5.2.2 分散元素在人体中的分布	(215)
5.2.3 分散元素在食物链中的转移	(217)
5.3 分散元素的代谢	(219)
5.3.1 分散元素生物分子	(220)
5.3.2 分散元素的成键特征	(222)
5.3.3 分散元素在体内的代谢过程	(223)
5.3.4 分散元素在体内的代谢产物	(226)
5.4 植物中有机分散元素化合物的分离提取	(227)
5.4.1 常用的提取方法	(227)
5.4.2 常用的分离和纯化方法	(229)
5.4.3 色谱方法	(230)
5.4.4 电泳方法	(233)
5.5 微量分散元素的有机化	(234)
5.5.1 以藻类为载体的生物有机化	(235)
5.5.2 以菌类为载体的生物有机化	(236)
5.5.3 以蔬菜为载体的生物有机化	(237)
5.5.4 其它载体的生物有机化	(237)
5.6 分散元素在药物中的应用	(239)
5.6.1 镓在医药中的应用	(239)
5.6.2 铊在医药中的应用	(240)
5.6.3 锗在药物中的应用	(240)
5.6.4 硒在医药中的应用	(243)

5.6.5	碲在药物中的应用	(246)
5.6.6	铟在医药中的应用	(247)
5.6.7	铯在医药中的应用	(247)
5.6.8	结语	(248)
5.7	稀散元素与生命健康	(248)
5.7.1	微量稀散元素与疾病	(248)
5.7.2	微量稀散元素制剂	(251)
5.7.3	微量稀散元素与健康	(253)
第6章	稀散元素超分子化学	(264)
6.1	超分子化学概述	(264)
6.1.1	分子识别	(265)
6.1.2	晶体工程	(265)
6.1.3	自组装	(266)
6.2	分子间的相互作用	(267)
6.2.1	盐键作用	(267)
6.2.2	氢键	(268)
6.2.3	几种氢键	(272)
6.2.4	超分子合成子	(277)
6.2.5	亲金作用、亲银作用	(278)
6.3	配位超分子化学	(279)
6.3.1	棒形刚性双齿配体	(280)
6.3.2	二维配位聚合物	(281)
6.3.3	三维配位聚合物	(283)
6.3.4	穿插结构	(285)
6.4	晶体工程的设计	(286)
6.4.1	金属聚合物合成方法	(286)
6.4.2	二级结构堆砌块	(286)
6.4.3	客体分子指导下的多管结构	(287)

第1章 分散元素概论

1.1 分散元素的发现与研究

镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锗(Ge)、硒(Se)、碲(Te)、铼(Re)七种元素被称为分散元素。原因是这七种元素在自然界中的储量都比较低(稀),伴生于其它金属或矿物中,基本无独立矿物存在(散)。而且这七种元素的主要物理、化学性质相近,所以自然人们常把它们归类到一组进行研究。有些学者曾试图将铷、铕、钒、钎、镉等也归于此类,但习惯上不认同。这七种元素及由其参与构成的新物质、新材料具有一些特殊的电、光、磁等性能因而广泛应用于电子、通讯、航天、农业、医疗以及高技术装备等重要领域。

1.1.1 分散元素的发现

1. 镓

1871年,俄罗斯科学家门捷列夫在《俄罗斯化学协会杂志》上发表了《元素的自然体系和运用指明某些元素的性质》的论文。在此之前他对各化学元素所表现出的周期性的变化规律已有过研究。在这篇文章中,他完全凭他自己所认为的周期律而提出了自然界中应该有但尚未被发现的一种元素。他暂称其为“类铝”。按其推断此元素原子量约为68,相对密度5.9左右,熔点低,无挥发性,在将其加热后与水蒸气反应产生氢气,其氢化物是三价的,氢氧化物为两性的,还推断这种元素将会用分光镜把它找到。1875年,法国化学家勒科克·德·布瓦博德朗(Lecoq de Boisbaudran, 1838~1912)凭借其对元素光谱分析的丰富经验,依据同一族中不同元素所发射出的谱线是按着原子量的顺序排列并重复出现这一规律,试图寻找铝和铟之间的元素。1875年8月,他开始检验一矿区的闪锌矿。他先把矿石用王水溶解,再加入金属锌,形成氢氧化锌沉淀后,用盐酸溶解。以铂丝蘸取此溶液于电弧中,以分光镜去观察,发现了两条从未见过的紫色谱线。从而确定这是一种新元素。他命名这个元素为 Gallium(镓),意为古代的法国。1876年5月,法国科学院《科学报告集》上公布了布瓦博德朗在经过较繁杂分离程序后电解获得的金属镓。镓的一些重要性质引起很大的反响。门捷列夫很快向布瓦博德朗提出了疑问,认为他所测定的某些性质不是十分准确。如相对密度不应是4.7,而是5.9~6.0之间。布瓦博德朗在将镓进一步提纯后,惊奇的发现相对密度为5.94。此事在科学界已传为佳话,也使人们对化学元素周期律与周期表有了进一步理解与认识。

2. 铟

1863年,德国天赖堡矿业学院的赖希(Rich F., 1799~1882)教授与其助手李希特(Richter H. T., 1824~1898)在研究锌矿时发现了铟。按照一般系统分析程序,他们在将闪锌矿煅烧除去其中大部分硫和砷,用盐酸溶解后,向溶液中加入硫化物溶液,在溶液中析出了一种草黄色沉淀物,经研究他们认为这可能是一种新元素。于是他们将其以铟丝蘸上一点酒在苯生灯上灼烧。结果在分光镜中看到了一条靛青色的明线。他们把这个新元素称为Indium(铟),意为靛蓝(indigo)。很快李希特就从氯化铟、氢氧化铟、氧化铟等化合物为起始物,再混上一点碳酸钠并用焦炭还原,得到金属铟。继续用氢气还原,可得纯净的铟粉。

3. 铊

1861年3月在新出版的《化学新闻》上报道了美国物理学家和化学家克鲁克斯(Crookes W., 1832~1919)在用分光镜检查一硫酸厂送来的硫化物废渣的过程中,发现了一种新的化学元素,由于在分光镜中这个元素发出一条非常美丽的绿色谱线,所以克鲁克斯将其命名为Thallium(铊),意为绿色的树枝。但第一个把金属铊分离出来的是法国的物理学教授拉密(Lamy C. A., 1820~1878)。在克鲁克斯发现铊的文章发表一年以后,拉密就着手进行纯铊的提纯工作。他用王水溶解一些燃烧黄铁矿时收集到的烟道灰,以沸水溶解酸溶残渣时在其冷却后的残渣溶解液中析出了许多黄色片状结晶(铊的氯化物),将其电解在阴极上可收集到纯铊。

4. 锗

锗也是被发现之前就由门捷列夫按照其化学元素周期律预言其存在并准确地预测了其一些物理化学性质的一个元素。由于它的位置介于硅、锡之间,所以被称为“类硅”。

1885年,德国分析化学家文克勒(Winkler C. A., 1938~1904)在对一个硫银锗矿分析过程中发现此矿中有一部分未知组分经以硫化氢组系统定性分析后发现,这个未知组分属于砷、锑、锡所属的那一分组,它在强酸性溶液中可被硫化氢所沉淀,而该沉淀可溶于硫化钠,在多硫化铵中成为硫代酸盐。有了定性分析的初步结果,文克勒将此矿石粉末与碳酸钠及硫磺混合在一起熔化。在反应中此未知物应生成硫代硫酸盐。当用水浸取熔块,滤去残渣,再用盐酸中和到微酸性,过滤后向滤液中继续加入浓盐酸,则在滤液中析出了片状的白色沉淀(GeS_2)。将沉淀干燥后放在氢气流中加热,析出一种灰黑色粉末。他把此元素命名为Germanium(锗),纪念他的祖国德意志。

5. 硒

硒和碲与氧、硫同属一族,但由于其在地壳中含量极低,且一般是伴生在硫化物矿床中,所以一直没有引起人们的注意。而硒的最终被发现也与硫化物的处理有关。19世纪初,在瑞典斯德哥尔摩西北小镇法龙(Falun)的硫酸生产厂,当时人们使用黄铁矿生产硫酸,生产过程中于铅管中总能产生一些红色的粉末沉淀出来,开始人们一直把它当作是有毒的砷化物,所以来自法龙的黄铁矿受到人们的冷落。1818年,贝来里乌丝和甘恩对这种红色粉末进行了较深入的研究,他们发现这种粉末焰色为天蓝且有一种强烈的烂萝卜的味道,将这种粉末溶于王水(或亚硒酸),滤去残渣后,将滤液经氨水中和,析出沉淀(二氧化硒),将沉淀干燥并与金属钾混合,放在玻璃管中加热,冷却后,玻璃管中产生红色羽毛状沉淀。他们将其命名为Selenium(硒),意为“月亮”(selene)。硒的发现也使法龙的

黄铁矿一时声名大噪。而在1880年,当发现硒具有特殊的光电效应,可成为光电转换材料后,更使硒的身价大增。

6. 碲

1782年奥地利的矿物学家牟勒(Müller F. J., 1740~1852)发现了一种特殊的矿石,银白色,略呈黄色并带有浅蓝的光泽。他对其中一粒银灰色的金属进行了分析后,发现这种外貌极似锑的金属其化学性质和锑完全不一样,所以判断它是一种新元素。1897年,克拉普罗特对这种矿石组分重新进行了提取与研究。他首先将矿石用王水溶解,滤出残渣后往滤液(TeCl_4)中慢慢加入冷水稀释,随后向其中加入苛性钠。使滤液变碱性,于是有白色沉淀产生(TeO_2),继续加入苛性钠则白色沉淀被溶解(Na_2TeO_4)。向溶液中加入盐酸,白色沉淀析出。将沉淀分离洗干净并烘干后用油调成糊状物加热干馏,则得到一些银白色金色颗粒。克拉普罗特将其命名为Tellurium(碲),意为“地球”。但克拉普罗特在报告中称,这种新元素早在1782年就被牟勒发现了。

7. 铼

1925年德国分析化学家诺达克(Noddack W.)和塔科女士(Tacke I.)在分析挪威的铋锰铁矿石时发现了已被门捷列夫在元素周期律中预言的第75号元素,而在他们分析俄国乌拉尔的白金矿石时得到了第75号元素的氧化物,在用X射线光谱分析时显示出75号元素的特征谱线。他们把这个元素命名为Rhenium(铼),意为“莱茵河”。

1.1.2 稀散元素的研究

稀散元素的发现与研究已有数年的历史。19世纪末至20世纪初,只有少数科学家开始研究稀散元素。这一阶段的研究工作主要围绕铟、锗、铊、镓等元素进行。这一时期维尔纳茨基的贡献最大,他第一个利用光谱方法分析了大量闪锌矿样品,获得了第一手资料,并对铟、锗、铊等元素的分布特征进行了高度概括和总结,他于1922年将分散元素概念引入到地球化学领域,并指出稀散元素的赋存状态是下一步研究的重点。

20世纪30年代又开始了新一轮稀散元素地球化学研究。这一阶段,前苏联和西方科学家采用光谱方法分析研究了各类矿物、不同矿床的矿石和尾矿中的稀散元素,揭示了稀散元素的一些载体矿物和稀散元素赋存的主要金属矿床,发现了稀散元素的某些区域分布规律^[1]。

20世纪50年代以后,由于高灵敏度定量分析方法提高了稀散元素测试数据的准确性,人们开展了在不同成岩作用中稀散元素地球化学行为的研究,并开始了稀散元素运移的物理化学条件的研究。对稀散元素的研究范围进一步扩大,包括稀散元素物理化学性质的研究,生产工艺的研究以及在电子、催化、医药等应用领域的研究逐渐展开^[2~4]。

稀散元素的研究至20世纪80年代末90年代初又掀起了高潮。主要研究了稀散元素的成矿地质背景、构造环境、岩石特征、元素及同位素特征、元素的赋存状态等;某些稀散元素的迁移、富集实验、淋滤实验和稀散元素载体矿物的吸附实验;通过电子探针、拉曼光谱、扫描电镜、透射分析电镜、粉晶照相及矿物显微光度仪等仪器测试手段和有机质分析,研究了稀散元素的三种赋存状态。同时对稀散元素新型功能化合物的合成与应用也进行了较深入的研究。为稀散元素分离、提取、回收、冶炼工艺合成新试剂、新萃取剂、新吸附剂、新交换剂、新化学反应,新技术以及所进行的热力学、动力学、电化学、分析化学基础理论研究都有相应的发展^[5~28]。

1.2 稀散元素的资源概况

1.2.1 稀散元素的地球化学性质和行为^[1]

自然界中的元素是按一定的规律组合共生的，这些组合共生是各元素在自然界中不断迁移运动的结果。元素迁移运动除与各种地理作用的温度、压力、组成浓度、pH 值等有关外，主要决定因素是元素本身的物理化学性质。

1. 镓的地球化学性质和行为

在热液作用过程中镓具有亲硫性质而与锌关系密切，但在表生条件下，镓的地球化学行为仍表现为亲石性质而与铝关系密切。最明显的例子就是，富含镓的铅锌矿床氧化带中的锌矿物含镓都很低，氧化铁矿物及黏土矿物含镓则高得多。这说明在硫化物氧化过程中镓转移到了含铝、铁的氧化物中。目前的研究表明，其它类型的硫化物矿床在氧化过程中，微量的镓也都转入含铝和含铁相。

20 世纪 90 年代初，我们曾对花岗岩中的斜长石在风化过程中微量元素的变化做过测定。基岩中的长石以斜长石为主，含量约为 40% ~ 50%，颗粒粗大，大者达 2 ~ 3cm。从下向上，长石的变化顺序为：未风化长石 - 半风化长石 - 高岭石 - 高岭土，分析发现，随着风化程度的增高，尽管铜、铅、锌、银等变化很大，但镓含量变化不大，这说明岩石在风化过程中，镓与铝的紧密关系避免了其流失，使其从一种含铝矿物转移到另一种含铝矿物。同样的结论由 Hieronymus 等研究卡麦隆花岗岩风化剖面中得出，也就是说，风化过程中镓与铝是同步增长的。然而，也有相反的情况存在，如巴西 Tucurui 地区玄武岩风化层及铝土矿层中的镓与 Al_2O_3 呈负相关，而与 Fe_2O_3 呈正相关。

沉积岩中的镓随岩性的不同存在较大的差别，板岩、板岩 + 黏土、砂岩、碳酸盐岩和深海黏土的镓丰度分别被界定为 19×10^{-6} 、 30×10^{-6} 、 12×10^{-6} 、 4×10^{-6} 和 20×10^{-6} 。对现代海底沉积物研究发现，深海红色黏土含镓为 20×10^{-6} ，石灰泥浆含镓为 12×10^{-6} ，燧石泥浆含镓为 18×10^{-6} ，最近十年所获得的数据也都与此接近。相对于地壳丰度来说，砂岩和碳酸盐岩尤其后者是贫镓的。具体到某一确定地区的岩石，镓含量虽有差别，有时差别还很大，但总体趋势是镓与铝紧密相关。沉积过程中，由于镓与铝的密切关系，在铝大量聚集时镓也往往形成工业富集，如沉积铝土矿中的镓具有重要的经济意义，是世界镓的最主要来源。

镓在海水中的地球化学行为与铝也是类似的，因此可以结合铝来判断海水的深度。世界海水的平均镓含量被确定为 0.05×10^{-9} ，近期的研究显示海水中镓的分布是不均匀的。大西洋海水在其近表面含镓较高，向下在 1000m 左右处降低，再往深部又开始升高而后变得稳定。而在有些海盆地底部海水中镓明显富集，在挪威海，从海水表面向深部，镓含量稳定地升高。

海水中镓最主要的来源是陆地，进入海水的土壤级别粒度的大气尘含镓可达 22×10^{-6} ，被认为是海水镓的另一来源。Shiller(1988)认为，底部海水高的镓浓度是海底沉积物再次悬浮溶解造成的。另外，海底火山作用也是镓的重要来源。

在海水中，镓比铝稳定，因此停留的时间比铝长5~10倍，一般铝在海水中停留1~6.5年，而镓可以停留5~22年，与锰的停留时间一致。因此，海水中Ga/Al比值也可以作为地球化学变化的参数。

2. 铟的地球化学性质和行为

分析发现，对同一类型岩浆岩来说，铟含量的高低与铁含量有关，而对于不同类型的岩浆岩，这一结论不完全正确。我们认为，从基性、超基性到酸性岩铟含量升高的结论还有待大量数据来验证。

同类岩石，随着时代变新，铟含量有增高的趋势。这些岩石都是采自无矿岩体，没有受到矿化的影响。从酸性岩类的情况来看，这种趋势是存在的，其它岩石是否存在这种变化趋势，还需进一步验证。

铟的地球化学参数如表1-1所示，与有关元素离子半径的对比见表1-2。自然界常以+3价稳定存在，在此价态下，其离子半径为 $0.81 \times 10^{-10} \text{m}$ ，与硫化物矿床中通常出现的元素离子相比，阴离子半径与六配位时的 Sn^{4+} ($0.71 \times 10^{-10} \text{m}$)、 Zn^{2+} ($0.74 \times 10^{-10} \text{m}$)、 Fe^{2+} ($0.72 \times 10^{-10} \text{m}$)、 Cu^{2+} ($0.72 \times 10^{-10} \text{m}$)、 Sb^{2+} ($0.76 \times 10^{-10} \text{m}$)较为接近，而与 Pb^{2+} ($1.24 \times 10^{-10} \text{m}$)差别较大。根据刘英俊等(1984)的研究，铟与锡和锌的关系最密切，而它在硫化物矿物中最易于进入四面体配位晶格的硫化物矿物中，具有这种晶体结构的最常见矿物为闪锌、黄锡矿等。近年来的研究显示，在自然界，铟进入由这些离子组成的矿物(硫化物)的顺序大致为：闪锌矿-锡石-黄铜矿-黄铁矿-辉锑矿-方铅矿。

表1-1 铟的地球化学参数

原子序数	原子量	原子体积/ (cm^3/mol)	密度/ (g/cm^3)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	离子 构型	电负性
49	114.82	15.7	7.30	156.61	2000 $\pm$ 10	5 $s^2 5p^1$	1.7
电价	离子半径(十二配位)/ 10^{-10}m		共价半径/ 10^{-10}m	离子半径(六配位)/ 10^{-10}m	电离势/ eV	还原电 位/V	离子电 位/V
+1	1.626		1.44	1.32(+1)	5.785	$\text{In}^{3+} - \text{In}^+$	3.70(+3)
+2				0.81(+3)		0.338	0.76(+1)
+3							4.35(+3)

表1-2 有关元素离子半径的对比

离子类型	In^{3+}	Sn^{4+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Sb^{3+}	Cd^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{2+}
离子半径/ 10^{-10}m	0.81	0.71	0.74	1.24	0.72	0.72	0.64	0.76	0.97	0.62	0.93
配位数	6	6	6	8	6	6	6	6	6	6	6

刘英俊等(1984)认为，在造岩矿物中，铟与 Fe^{3+} 关系密切。根据我们对一些造岩矿物(包括钾长石、斜长石、角闪石、辉石、黑云母和白云母)中铟含量的分析结果，铟含量由高到低的顺序为：

角闪石[$(4 \sim 8) \times 10^{-6}$] - 辉石[$(2 \sim 5) \times 10^{-6}$] - 黑云母[$(1 \sim 2) \times 10^{-6}$] - 长石 - 白云母($< 1 \times 10^{-6}$)

不含 Fe^{3+} 的矿物含铟性明显低于含 Fe^{3+} 矿物，这一结果与刘英俊等的结论基本一致。而 In^{3+} 离子半径与 Fe^{3+} 离子半径相差较大。因此看来，离子半径不是铟进入某矿物的决