

萬 有 文 庫

第 二 集 七 百 種

王 雲 五 主 編

地 球 化 學

(二)

弗 那 斯 基 著

譚 勤 餘 任 夢 雲 譯

商 務 印 書 館 發 行

地 球 化 學

(二)

弗 那 斯 基 著

譚 勤 餘 任 夢 雲 譯

自 然 科 學 小 叢 書

第五章 地殼之矽素及矽酸鹽

十五 地殼中有豐富之矽素

地殼中分布最廣之元素，除氧素佔第一位外，其次當推矽素。據克拉克及瓦辛通最近之計算（一九二四年），其總量與地殼之25.74%相當。矽素之集中度，事實上以地殼之變質圈上帶爲特著。但克瓦二氏未考慮此種事實，故矽素對於地殼之百分比，至少不下26%云。

此種計算，乃以佔有各地殼分圈大半部之酸性岩，如花崗岩，花崗閃綠岩等之化學組成，及其顯著之過剩爲基礎。

然地殼中所含之矽素，愈至地殼深處，愈有減少之傾向。在假定的玄武岩圈之岩基中，矽素量較少，最大限不過含有22~23%之矽素。

地殼下底，即地心核中所含之矽素更少；假定地球全部之比重爲5.6，則其中心核必由比重大於矽素化合物之物質而成，其事至明。

地球心核之比重爲8~10，或竟達11，故知其必由比重甚大之物質以構成，或即爲鐵等金屬以構成，亦未可知。故地球心核所含之矽素（比重2.0~2.35），決不如地殼之多，彰彰明矣。

蓋矽爲集中於地殼之元素，吾人可得而觀察之氧化矽及矽酸鹽等，其量雖多，然不過爲地球表層之現象耳。

據培因（C. Payne）之研究，確證矽素實廣布於各天體中；然其學說與上述結論不相抵觸。蓋矽素在宇宙間佔有主要之位置無疑，且有重要之意義。就一般言之，各天體之外帶，均富有矽素存在。

矽素之地球化學循環，乃地殼中最重要之現象。據研究，已知地球上發生地球化學循環之區域，與其他區域甚無關係。而地球分圈之不起化學循環者，則各有特殊之能，其所有物質，依嚴正之規則，以互相交換。在地球化學循環區域內，矽素量其所以甚多之原因雖不明，然其結果所及於地

球構造上之影響則甚重大。

十六 重要的無水矽酸

矽素常成矽酸鹽之特殊化合物，構成地殼之主成分。

矽素最顯著之特徵，乃在地殼中幾常與氧素結合而存在；即在地殼中之化學條件及熱力學條件下，常成爲二氧化矽，即所謂無水矽酸或矽酐是也。此矽酸或單獨存在，或與他物結合，以構成地殼之55.3%，即地殼之過半部爲矽素所構成，而與矽酸結合之其他物質之全量（矽酸鹽之總量）則比此更大。

上述單獨存在之矽酸，大部爲石英，據克拉克計算，約與地殼全物質之12.8%相當。其餘42.5%之矽酸，與其他金屬結合，形成矽酸鹽及矽酸礬土。據克拉克計算，佔有地殼95%之火成岩，其59.5%爲長石，16.3%爲輝石及角閃石類，雲母類約佔3.8%，石英12%，其他則與7.9%相當。

由是觀之，地殼之全部（97%以上），幾由二氧化矽及矽酸鹽以構成，不言而喻。故謂地殼

之化學性全在乎矽素，實非過言。

事實上，矽素之地球化學史作用，爲今日所知地球化學作用中之最大者，對於地殼物質之大半移動，有直接的影響。

碳素構成之化合物，常與矽素化合物之化學式相類似；故在一世紀以前，卽有學者欲研究碳素化學以類推矽素化學。然今日已知，此種類似與實在觀察之結果不符，矽素化學全體，實與碳素化學不相類似。

矽素化學最顯著之性質，卽其氧化物既極穩固，分布又甚佔優勢。氧化物以外之矽素化合物，不僅在地殼中不甚穩固，且亦少有存在。此種化合物，非在缺乏水及氧素之環境中，不能生成，且在此種條件下生成時，亦不甚穩固。又今日爲止，在實驗室製出之矽素，亦不出二、三種。而人工製成之不含氧矽素化合物，其數比天然產之矽酸鹽實甚少。

非氧化之矽素化合物，其存於地殼中之量實不多。科學文獻中雖往往謂矽素與氮、氫、硼、碳等化合而存在，然多少爲可疑之假說，與事實不符。然矽素與鹵素之化合物，則爲例外，不可不注意。例

如四氟化矽(SiF_4)或成游離狀態，或成鹽類而存在，乃屬事實。某種氟氧化物，亦集中成相當之鉅量，如黃玉 $[\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{F.OH})_2]$ 即是。此等氟氧化矽，在火山作用及接觸變質作用時，呈顯重要之功效。氟氧化物變化較速，結局仍成爲矽酸鹽；而此種鹽有時與氟氧化物結成同像混合之狀態。此外視地殼之條件如何，或可有不定之氯化矽存在。但此物立即變成氧化物，且其量亦甚微。

蓋地殼中所有矽素之地球化學史全部，幾皆爲其氧化物所支配，不過略有氟化衍生物作例外而已。最後之氟化衍生物，常爲初成礦物，其存在可暗示無水之深地層中，或有未知之非氧化矽存在。然此種無水之深地層，已屬於礦物學及地球化學之研究範圍以外矣。

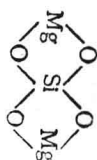
十七 矽酸及矽酸鹽

矽酸鹽常由唯一之二氧化矽而來，種類繁多。實驗室中所知之矽酸，天然界無其存在。凡二氧化矽之生成物，即爲矽酸鹽(silicate)。二氧化矽雖有無水物之性狀，然矽酸鹽未必常可視爲二氧

化矽之鹽類。兩者之化學機能既異，而分布甚大之矽酸鹽，其構成亦不常與二氧化矽之鹽類相當。二氧化矽與水之重要關係，暫置勿論，今僅就其對於氧化金屬之關係而言時，則可知矽酸與此等金屬結合，能生成機構不同之化合物。例如一方生成 $MgSiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 等鹽類，他一方又生成 Al_2SiO_5 之複合無水物是也。

天然產之矽酸鹽，雖與正矽酸(ortho-silicic acid) H_4SiO_4 及偏矽酸(meta-silicic acid) H_2SiO_3 兩種相當，然此二種酸，不過理論上認其存在，事實上未見其成游離狀態以產出，恐為不穩定之化合物。此等矽酸鹽，可用次列結構式以表之，觀此等結構式之不同，則其性狀相異，不言而明矣。





……橄欖石 (forsterite) (正矽酸鹽)

此外已無二氧化矽之鹽類存在。然更複雜之矽酸鹽，亦不能謂其絕無，但其量既微，而化學結構亦未確定。

矽酸之中性鹽，雖僅與強鹽基結合，然天然產者，不過限於鎂、錳、鋅、鐵、銅（鈹）等之同像系物 (isomorphous series) 而已。

二氧化矽之複合無水衍生物，其結構更形複雜。複合無水物之思想，前世紀雖由馬利那克 (J. C. Gallissart de Marignac) 及基布斯 (W. Gibbs) 介紹於科學界，然遠在其後若干年，始侵入礦物學及化學之領域。此種思想與事實一致，可解釋其他理論難於說明之事物。

矽酸與鎢、鉬、磷酸等之複合無水物或水合物，以前化學界久已知之。如 $4K_2OSiO_2 \cdot 12WO_3$ 與 $SiO_2 \cdot 12WO_3$ 之複合無水物相當，即其一例。在礦物界，亦有同樣之生成物，分布甚廣，

地殼中所有之矽酸，與多數氧化物結合，成為複合無水鹽。主要之氧化物，為 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、

B_2O_3 , P_2O_5 , CO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , SO_2 等。而此等無水物，普通則與金屬鹽基結合，成爲稍複雜之鹽或水合物以產出。

此等無水物中，最普通者，屬於次列二系：



第一系中最重要者，爲係數 $n=p=1$ 之各無水物，例如 SiO_2TiO_2 及 SiO_2ZrO_2 等，或成複酸 $SiTiO_4$ 及 $SiZrO_4$ 之鹽，或成游離狀態之複合無水物（例如 $ZrSiO_4$ ）。此等化合物，對於鈦及鋯之地球化學史，有重要之功用。

然對於地殼之地質現象及化學現象，以第二系之複合無水物爲重要，是即與鋁爲同像系物。此系中所含之元素，除分布最廣之氧與矽外，又爲分布較廣之鋁及鐵等，大有研究之價值。即



矽、鋁、鐵、硼、鈦、釷等原子之最大量，成爲上述化合物之狀態，以存於地殼中。

就中構成地殼之大部分者，爲矽酸鋁及矽酸鐵之複合物，故此二種複合無水物甚爲重要。

十八 地殼中之鋁及鐵

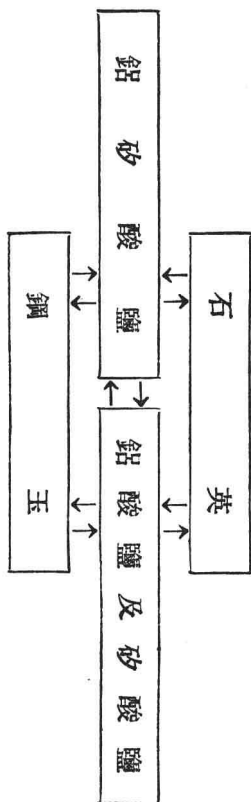
試比較諸元素在地殼中之分布狀態，即可知鋁及鐵二元素之重要。

地殼中分布最多之元素，當推氧、矽、鋁、鐵四種（參看第二表）。合計此等元素之量，約與地殼之86.8%相當；以公噸（千仟克）表氧及矽之量，在 10^{12} 以上，而鋁及鐵則位於 10^{13} 與 10^{17} 之間。矽素全部幾皆與氧素結合而存在，故就矽素之地球化學史而言，氧素之量亦與其大部分相當。同樣，地殼中鋁對於氧之關係，亦不亞於矽。

所有鋁之表成礦物，無論其爲初成或變成，要皆爲氧化物。在其變成及初成礦物中，不過有小羣氟化鋁（冰晶石）存在；然此等礦物所含之鋁量，就地殼全體而言，則微小不足計。

多量之鋁，常成礬土矽酸鹽（alumosilicate）而存在。此外佔相當量者，如游離之氧化鋁 Al_2O_3 （即鋼玉），鋁酸鹽（aluminate, RAl_2O_4 ），尖晶石類（spinel, $MgAl_2O_4$; chrysoberyll

BeAl_2O_4) 及少量之磷酸鹽等初成及變成礦物是也。又初成礦物中除水鉛石羣 (diaspore) $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 之外，雖尚有硫酸鹽、磷酸鹽等，然其化學性則甚複雜，其產量亦不大。凡鉛之表成礦物，其成因大部由鉛矽酸鹽而來。如鋼玉在一方面與尖晶石有關係，他一方面又與鉛矽酸鹽有關係，其生成甚形複雜。然普通多在次列複雜之平衡狀態下，生成同一反應之產物，尤以岩漿中為然。



據摩羅澤威奇 (S. Morozewicz) 實驗及觀察所得之結果，雖僅在特殊條件下，證明上述關係之不誣，然其屬於一般的現象，幾無疑義。

蓋鉛之地球化學史，全部皆受氧矽原子所支配，已至明顯，而鉛原子之最大量，則集中於鉛矽

酸鹽。

鐵之歷史 就鐵之歷史而言，更形複雜。鐵原子僅有一部分（事實上爲大部分）與氧素結合而存在。相當大量之鐵，與氧素無關係，而與硫、砷等化合，其他一部則與氯素結合成氯化物。故鐵之地球化學史，其循環與矽素等之關係甚少，而與硫、砷、銻、銅、鎳、鈷、鋅、鎘、錮……等元素之歷史則大有關係。然此等元素在地殼中之產量比較少，故鐵原子之量亦不甚大，可以知之。且此等元素，尙有不含鐵之化合物存在，亦不可不注意。

加之，不含氧之鐵化合物，無論其在地球化學上之位置如何重要，而鐵原子之大部分，仍不外爲含氧之化合物。

鐵之含氧化合物，其一部分與矽素之歷史無關。由不含氧之初成鐵礦及變成鐵礦，生成含氧之表成鐵礦，其與矽素之地球化學史無關係，已至明顯。此外含氧之初成鐵礦，亦有其固定之循環。由三氧化二鐵 Fe_2O_3 可生成各種化合物。游離狀態之氧化鐵，爲變成礦物亦鐵礦，其產量甚多，且生成水鐵石（ferite, Fe_3O_4 ）與鉛酸鹽及尖晶石等相當；而水鐵石則甚富有氧分。大部分之初成

鐵礦及變成鐵礦，則集中成磁鐵礦 (magnetite $\text{FeOFe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ or $\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{III}_2\text{O}_4$) 而存在。

矽酸質岩漿凝固時，磁鐵礦與矽酸鹽之間，有時成立一種與尖晶石相類似之平衡狀態。然其例甚少，在矽質岩漿凝固之各條件下，鐵矽酸鹽之穩定度較鉛矽酸鹽為低。欲觀鐵矽酸鹽之生成，特如岩脈岩或霞石矽長岩中之鈉輝石 (aegyrine $\text{NaFe}_2\text{SiO}_3$)，或此物與普通輝石 (augite, $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$) 之同像混合礦，即其顯例。就一般岩漿礦物而言，鐵矽酸礦僅成同像混合礦物而存在。反之，變質圈中之鐵矽酸鹽 (ferrisilicate) 則多數單獨產出。

多數初成氧化鐵礦（不含矽酸），往往對於磷、鎢、鈳、鉍、鉻，尤其是鈦之地球化學史，有重要之關係。

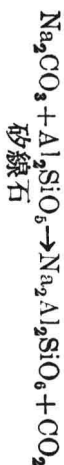
要之，地殼中之主要四元素：即全部之鋁、鉍、量之氧及大部分之鐵，皆與矽素之地球化學循環有密切關係焉。

觀上所述，可知鋁矽酸鹽及鐵矽酸鹽在地殼中之存量甚多。事實上，此二種礦物羣，其量達地殼物質之70%以上無疑也。

此二種礦物之化學構造，最重要者為其含有之礬土（氧化鋁）及氧化鐵之化學機能。在同一熱力學條件下生成之尖晶石及磁鐵礦等之化學結構，與其時生成之鋁矽酸鹽及鐵矽酸鹽為同像混合礦物，已無容疑。就此等礦物之化學結構而言，可視為 Al_2O_3 Fe_2O_3 Cr_2O_3 Mn_2O_3 Ti_2O_3 等同像系三氧化物 (sesquioxides) 之中性鹽，即可視如尖晶石 (MgAl_2O_4) 磁鐵尖晶石 (hercynite FeAl_2O_4) 鎂鐵礦 (magnesia-ferrite MgFe_2O_4) 及磁鐵礦 (FeFe_2O_4) 等之同像混合礦物，皆為八面體之結晶。此時之三氧化物，即可作為無水酸（或稱酐 (anhydride)）之代表。然在同一條件下，與尖晶石及磁鐵礦同時生成之鋁矽酸鹽及鐵矽酸鹽，其三氧化物則與上相反，可視作鹼性之成分。例如 Al_2O_3 與 SiO_2 結合之矽線石 (sillimanite, Al_2SiO_5) 可視為鋁矽酸鹽，屬視成單純之矽酸鋁。

然此種鋁之「單純矽酸鹽」，與他種單純或複合之矽酸鹽比較，其化學性全異。前者有複合

無水酸之性狀，與鹼結合而生鹽，又可與其他酸鹽中之無水酸相交換。例如



此等反應，與單純無水物對於鈉之反應全相同。例如



觀上述二式，複合無水物之反應中，矽酸與礬土之關係，前後不生變化，故鉛矽酸之無水物，可以次述通式表之：



此種無水物，一般成爲鹽類而存在。據研究，知上式所表之無水物，成爲自 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{18}$ 至 $\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{27}$ 之礦物羣，以存在於地殼中。

此等無水酸之衍生物，往往屬於稀有礦物。其最普通而分布最廣者，爲 Al_2SiO_5 及 $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 。

之無水酸鹽類。且此等鹽類中，事實上存在者不多，已確定者不過 Al_2SiO_6 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 等而已。

複合無水物中，亦有成游離狀態而存在者。其最重要者爲次述二類：

其 1 類爲矽線石 Al_2SiO_5 之多像羣；他 1 類爲無水陶土 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 是也。無水陶土在天然界稍含不穩定之水分，但其水分對於該礦物之性質幾無變化，熱至 300°C 以下，即可盡去其水，矽線石屬於變成或初成礦物，多由黏土變化而來；無水陶土，在水成岩中已見其存在。昔日忒密爾 (P. Termier) 初發見無水陶土，視之爲稀有礦物，經其後惠里 (E. Wherry) 及拉森 (T. Larsen) 之研究，始知此物與特殊化學性之礦物羣，堪相比較；且在地殼上屢發見之。

無水陶土，恐係黏土受變質作用，脫水而成之最初生成物：



此外或亦有複合無水酸成爲稀有之礦物而存在，然一般不與金屬結合之複合無水酸，其量