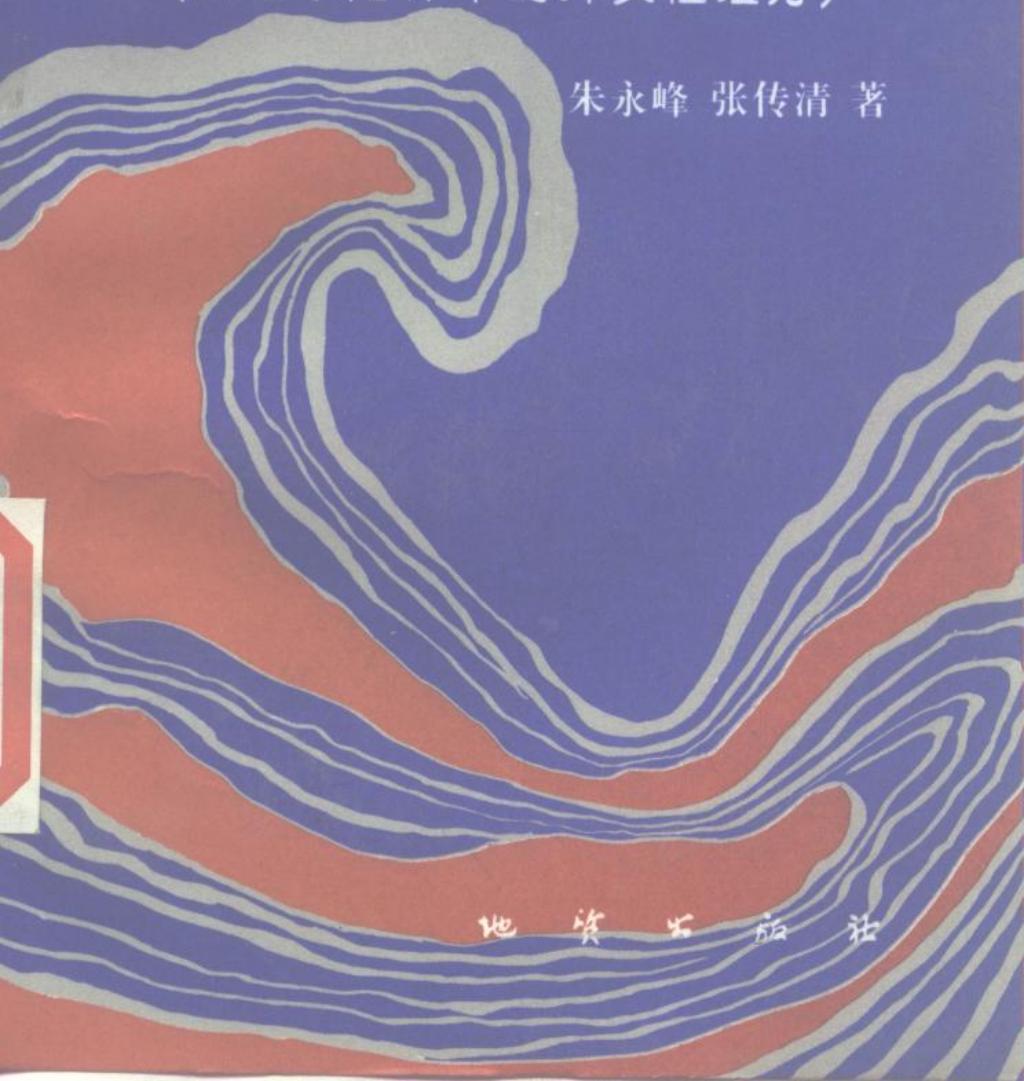


# 硅酸盐熔体结构学

(含岩浆熔体中的挥发性组分)

朱永峰 张传清 著



地 资 出 版 社

# 硅酸盐熔体结构学

(含岩浆熔体中的挥发性组分)

朱永峰 张传清 著



地 球 科 学 出 版 社

## 内容提要

本书是我国第一部详细论述硅酸盐熔体结构的著作，全书共分七章，第一章论述了硅酸盐熔体结构的一些基本问题；第二章描述熔体结构的研究方法；第三章讨论了组成硅酸盐熔体结构的各组元的特征及其分布规律；第四章给出了一些硅酸盐熔体的振动光谱，并讨论了它们与其形成环境的关系；第五章描述了硅酸盐熔体的热力学和流变学特征；第六章重点论述了H<sub>2</sub>O、F、Cl和S在硅酸盐熔体结构中的溶解行为；最后一章讨论了水与硅酸盐熔体反应的机理及其理论意义。

本书对材料科学、地球科学、化学、冶金、土壤及环境科学等方面的科研人员具有重要的参考价值，也可作为相关专业高年级大学生及硕士研究生的教学参考书。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

硅酸盐熔体结构学：含岩浆熔体中的挥发性组分 / 朱永峰，张传清著。—北京：地质出版社，1996. 7

ISBN 7-116-02145-0

I . 硅 … I . ①朱 … ②张 … II . 硅酸盐矿物 — 熔融体 — 矿物构造 — 研究 IV . P578.94

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 11406 号

## 地质出版社出版

(100083 北京海淀区学院路 29 号)

责任编辑：屠涌泉 邱 培

\*

北京地质印刷厂印刷 新华书店总店科技发行所发行

开本：787×1092 1/32 印张：6 字数：160 千字

1996 年 7 月北京第一版 • 1996 年 7 月北京第一次印刷

印数：1—600 册 定价：10.80 元

ISBN 7-116-02145-0

P · 1611

## 鸣    谢

### (代前言)

本书的出版得到国家教委留学回国基金和中国博士后科学基金资助。感谢我们的家人为我们提供的一切便利条件，使得我们能够夜以继日地工作，感谢北京大学地质学系的冯钟燕、牟保磊、曾贻善、艾永富、臧启家、王时麒、许保良等先生对我们所进行工作的支持和帮助。北京大学化学系翁诗甫教授帮助我们完成了对一些样品的红外光谱测试，我的同事秦善博士帮助我们用计算机绘制了书中的部分插图，赵永超博士协助我们整理了部分资料，美国地调局的 Genach T. 和 Carroll M. 教授热情地提供了一些资料和图片，加里福尼亚工学院的 Sykes D. 博士慷慨地提供了有关水在岩浆熔体中溶解方面的资料，德国 Bayreuth 大学的 Dingwell D. 和 Webb S. 教授无私地提供了有关硅酸盐熔体结构松弛方面的资料，我们从与俄罗斯科学院院士 Marakushev A. 和 Perchuk L. 教授多次有启发性的谈话中受益匪浅，Sobolev R. 和 Mel'nikov F. 教授在我学习岩浆岩岩石学时给予了极大的帮助。

莫宣学教授对我的鼓励为我们最终完成本书提供了精神支柱，同杜乐天教授进行的多次谈话使我们受益菲浅，中国科学院地球化学研究所的王联魁和谢鸿森研究员曾同我多次讨论过有关熔体结构方面的问题，与他们进行的有启发性的谈话均成为我在撰写本书时的灵感。

最早引导我走上科学之路的张贻侠、王世称、林景  
仟和潭东娟教授以他们严谨的治学态度、豁达无私的奉献精  
神以及为人师表的高尚品德鼓舞着我、激励着我们努力工作。  
谨以此书献给所有将我扶上科学之路并呵护有加的人。

作者

1996. 6



# 目 录

<b>绪 论</b> .....	(1)
<b>第一章 有关硅酸盐熔体结构的一些基本问题</b> .....	(7)
1. 1 硅酸盐结构的描述方法 .....	(7)
1. 2 硅酸盐中的化学键 .....	(8)
1. 3 硅酸盐熔体的聚合作用模式 .....	(13)
1. 4 NBO/T 的计算方法 .....	(16)
<b>第二章 硅酸盐熔体结构的研究方法</b> .....	(22)
2. 1 红外光谱 .....	(22)
2. 2 喇曼光谱 .....	(28)
2. 3 核磁共振波谱 .....	(32)
2. 4 分子轨道计算法 .....	(39)
<b>第三章 核磁共振与硅酸盐熔体结构的构成单元</b> .....	(43)
3. 1 桥氧和非桥氧的分布特征 .....	(44)
3. 2 键长和键角 .....	(51)
3. 3 熔体结构中成网离子的分布特征 .....	(53)
3. 4 熔体结构中变网离子的作用 .....	(55)
<b>第四章 硅酸盐熔体的振动光谱</b> .....	(57)
4. 1 硅酸盐熔体的松弛时标 .....	(57)
4. 2 随温度变化而发生的结构再平衡 .....	(58)
4. 3 $K_2Si_2O_5$ 的振动光谱 .....	(60)
4. 4 $K_2Si_4O_9$ 的振动光谱 .....	(63)
4. 5 $KAlSi_3O_8$ 的振动光谱 .....	(66)
<b>第五章 硅酸盐熔体的热力学和流变学性质</b> .....	(68)

5. 1 低温热容和熵	.....	(68)
5. 2 流纹岩和安山岩的热容	.....	(80)
5. 3 流纹岩和安山岩熔体的粘度	.....	(84)
5. 4 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 熔体粘度的计算	.....	(89)
<b>第六章 <math>\text{H}_2\text{O}</math>、F、Cl、S 及惰性气体在硅酸盐熔体中的存在形式及溶解行为</b>	.....	(98)
6. 1 $\text{H}_2\text{O}$ 在岩浆熔体中的溶解模型	.....	(103)
6. 2 S 在岩浆熔体中的溶解行为	.....	(130)
6. 3 惰性气体在岩浆熔体中的溶解行为	.....	(139)
6. 4 Cl 在岩浆熔体中的溶解行为	.....	(145)
6. 5 F 在岩浆熔体中的溶解行为	.....	(148)
<b>第七章 水与熔体反应的岩石学意义</b>	.....	(155)
7. 1 水与硅酸盐熔体的反应机理	.....	(155)
7. 2 水与硅酸盐熔体相互作用的岩石学意义	...	(159)
<b>参考文献</b>	.....	(173)

# 绪 论

对硅酸盐熔体结构的研究涉及到地质学、物理学、材料科学、电子技术、化学和冶金等多个学科，对这一领域的研究在很大程度上依赖于物理学及化学学科的研究进展及研究手段的发展，包括使用一些高精度大型电子设备，如魔角自旋核磁共振（MAS NMR）、动态角自旋核磁共振（DAS NMR）、傅里叶变换红外光谱（FT-IR）以及傅里叶变换喇曼光谱（FT-Raman）等。硅酸盐熔体结构的研究应该是地球科学研究中最根本的基础研究，因为对地球的起源、地壳的形成、地壳运动以及现代火山活动等一系列地质作用过程的彻底认识最终都将归结在对熔体结构的认识和理解程度上。

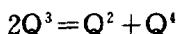
## 0.1 熔体结构与熔体的物理性质

对熔体密度、粘度、水含量及其赋存状态、以及热膨胀性等一系列物理性质的观测，最终使人们认识到：控制硅酸盐熔体物理性质的主要因素是熔体结构。熔体结构的变化是熔体粘度、密度、以及热膨胀性发生变化的根本原因。温度和压力的变化促使熔体结构发生调整，其结果使熔体的物理性质发生一系列变化。

铝硅酸盐熔体中最重要的结构松弛过程是引起粘度变化的过程。对于高聚合度的硅酸盐，氧扩散度的测定（Dun, 1982）以及高温<sup>29</sup>Si NMR 的实验（Liu 等, 1988）结果表明：与粘度变化有关的结构松弛机制涉及到氧离子的迁移流动，

其结果是发生硅酸盐  $Q^n$  种属的动力学再平衡作用。

Seifert 等 (1981) 测得了  $Na_2Si_2O_5 - 0.027NaAlO_2$  玻璃从室温至 1100°C 的喇曼光谱。他们发现玻璃中  $Q^2$  单元对应的位于  $945\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰相对  $Q^3$  单元对应的  $1095\text{cm}^{-1}$  附近的振动峰强度有轻微增强, 所以认为此体系内发生了下述反应:



温度升高, 反应向右进行。这一结论得到了 $^{29}Si$  NMR 研究 (Liu 等, 1988; Stebbins, 1988) 结果的支持。高温条件下碱金属氧化物从铝硅酸盐玻璃中气化蒸发掉而引起的组分变异可能是上述反应向右进行的原因 (McMillan 等, 1992)。

低于玻璃转化温度  $T_g$  时的铝硅酸盐熔体结构的松弛时间被定义为“实验室”时间尺度, 其结构松弛时间比  $10^2 \sim 10^3$  s 长。一般在实验室时间尺度下永远达不到结构平衡状态。如果温度高到在  $10^2 \sim 10^3$  s 结构松弛时间范围内发生玻璃转化, 那么体系可在实验时间内达到结构平衡状态。对于铝硅酸盐体系, 玻璃转化温度  $T_g$  在数百开氏温度范围内变化。温度低于  $T_g$  时, 在铝硅酸盐玻璃的振动光谱中观察不到任何变化; 而温度高于  $T_g$  时, 光谱开始显示出的证据表明与熔体结构重组有关的变化 (光谱特征) 是温度的函数 (McMillan 等, 1992)。

对  $K_2Si_2O_5$  玻璃及熔体的喇曼光谱研究 (McMillan 等, 1992) 发现, 随温度升高, 除  $590\text{cm}^{-1}$  处的振动峰外, 所有其它振动峰的极值频率均近似线性地降低。对于  $K_2Si_4O_9$  玻璃, 当温度低于  $T_g$  时, 其光谱基本不发生变化, 它不同于  $K_2Si_2O_5$  体系, 高于  $T_g$  时振动峰相对强度的变化主要发生在低频区。在高频区, 当温度高于 800K 时,  $K_2Si_4O_9$  光谱中不

再观察到  $1158\text{cm}^{-1}$  处的峰肩，这一变化可能标志着  $\text{Q}^3$  的分布取决于温度。随温度的变化， $520\text{cm}^{-1}$  处 ( $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ) 谱带的频率降低了一  $4 \times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ ，它略高于  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  在  $548\text{cm}^{-1}$  谱带中的非和谐效应。这可能表明  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  中与  $520\text{cm}^{-1}$  谱带相关的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角随温度升高而增大。配位四面体之间夹角的变化可能在低于  $T_g$  时以位错方式发生，因而，它不涉及玻璃结构的变化。这种夹角的变化及围绕金属阳离子（变网离子）配位多面体的任何变化可能是玻璃和熔体热膨胀的主要机制。

$\text{F}$  通过置换  $\text{O}$  进入铝硅酸盐熔体结构中，由于  $\text{F}$  和  $\text{O}$  质量之间的差异使熔体密度降低，同时由于两个  $\text{F}$  原子占的体积比一个  $\text{O}$  原子占的体积大而使熔体的膨胀性增强。硅酸盐熔体的物理性质取决于环境的温度及熔体的构型结构。硅酸盐熔体的膨胀性取决于温度，温度升高会导致熔体的膨胀性增大。温度为  $750^\circ\text{C}$  时，在花岗岩熔体中加入 4.55%<sup>①</sup> 的氟，会使其密度由  $2.295\text{g/cm}^3$  降至  $2.260\text{g/cm}^3$  (Dingwell 等, 1993)；随氟的加入，熔体的膨胀性由  $(29.9 \pm 3.0) \times 10^{-6}/\text{^\circ C}$  增高至  $(53.1 \pm 1.4) \times 10^{-6}/\text{^\circ C}$ 。硅酸盐熔体密度的减小将增加熔体与大部分与之平衡的结晶产物之间的密度差，从而将加速由重力牵引的晶体～熔体分异过程。氟对花岗岩熔体密度的影响效果也合理地解释了  $\text{SiO}_2$  熔体粘度随氟对氧的置换而明显降低的现象。

## 0.2 水—熔体反应机理

水在铝硅酸盐熔体中溶解会导致熔体物理性质发生巨大变化。水的溶解会大幅度降低液相线温度、降低熔体的粘度

① 此处“%”系指质量百分含量，后文凡未作特殊注明者，均属此种情况。

和密度。含水熔体比不含水熔体具有更高的阳离子扩散速率。为理解这些现象，提出了铝硅酸盐熔体中水溶解的不同模式。目前主要提出三类水溶解模式：一类模式涉及到聚合的铝硅酸盐网络被破坏，而形成非桥氧的过程；另一类模式不涉及  $T-O-T$  ( $T=Al, Si$ ) 键的破裂，而是通过质子  $H^+$  对变网离子 ( $Na, K$ ) 等的置换而使水溶解于铝硅酸盐熔体中；第三类水溶解模式介于上述两类水溶解模型之间，认为水在铝硅酸盐熔体中的溶解机理取决于总的水含量，当熔体中水含量的摩尔百分数低于 30% 时，水与成网离子  $Al^{3+}$  反应形成  $Al-(OH)$  及少量  $Si-(OH)$  键；而当水含量的摩尔百分数高于 30% 时，熔体中占主导地位的种属是分子水，而且在平衡电价的位置上  $H^+$  置换  $Na^+$  并生成  $NaOH$  分子或水的复合物  $Na^+(H_2O)$ 。

Kohn 等 (1989) 依对含水钠长石玻璃的 NMR 谱资料的分析，认为水不与成网离子  $Al^{3+}$  或  $Si^{4+}$  反应，因为 MAS NMR 谱中未发现  $Al^{3+}$  配位数的改变和形成  $Si Q^2$  单元的证据。他们因此认为水在钠长石溶体中的溶解是通过  $H^+$  与  $Na^+$  交换形成  $NaOH$  及  $H-O_{\text{桥}}$  键、且  $O_{\text{桥}}$  (桥氧) 还分别以与另外两个四面体配位的阳离子成键的方式发生。然而，最近有关 NMR 谱的研究表明水能使铝硅酸盐熔体解聚 (Merwin 等, 1991)，挥发性组分 (如 F) 优先与  $Al^{3+}$  和  $Na^+$  反应 (Schaller 等, 1992)。这些资料均与质子交换模式存在矛盾。为查明上述问题，Sykes 和 Kubicki (1993) 结合实验和理论计算结果，建立了  $H_2O-NaAlSi_3O_8$  体系中的二阶段水溶解模式。质子交换模式和二阶段水溶解模式的不同点主要表现在对含水钠铝硅酸盐玻璃振动光谱和 NMR 谱的不同解释上 (有关这方面的详细论述见本书第六章)。

### 0.3 熔体结构与压力的关系

Al由四面体配位转变为八面体配位时会在很大程度上影响硅酸盐熔体的化学及物理性质, Al配位数的增高曾被认为是熔体密度、粘度以及液相线关系变化的最为可能的解释(Kushiro, 1978)。Ohtani等(1985)获得了6GPa和8GPa压力下 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 淬火玻璃的 $^{23}\text{Al}$  MAS NMR谱, 在其中观察到 $\text{Al}^{\text{IV}}$ 峰。

高压条件下 $\text{SiO}_2$ 玻璃结构中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角比常压下的小。对于 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 玻璃, 高压条件下主要的喇曼谱带在低频区变窄且向高频方向移动约 $15\sim 29\text{cm}^{-1}$ , 且 $580\text{cm}^{-1}$ 处的峰消失; 随压力增大, 高频区的喇曼峰向低频方向移动; 这种特征在红外谱图上反映得更明显, 在红外谱图中主要的振动峰位于 $1000\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 处, 且在 $1150\text{cm}^{-1}$ 处存在一谱肩, 此谱肩对应于(Si、Al)-O伸缩振动。高压条件下红外谱图中的主要峰向低频方向移动约 $25\sim 30\text{cm}^{-1}$ 。如同 $\text{SiO}_2$ 玻璃, 这种变化与随压力增大、TOT键角减小的趋势相吻合。喇曼光谱图中的主要谱峰随压力增加而变窄的现象说明, 高压环境中T-O-T键类型的分布发生变化, 或TOT键角变小。Stebbins和Sykes(1990)观察到 $^{29}\text{Si}$  NMR谱带随淬火压力增大而加宽, 这表明高压条件下Si在硅酸盐熔体网络结构中相对于低压条件时更趋无序。

随着压力的增大,  $\text{KAlAl}_3\text{O}_8$ 玻璃的喇曼光谱主峰( $485\text{cm}^{-1}$ )的频率几乎不发生变化, 虽然其宽度略有减小; 而在红外谱图中, 高频红外吸收峰由常压下的 $1083\text{cm}^{-1}$ 降至10GPa时的 $1040\text{cm}^{-1}$ 。这种变化表明TOT键角随压力升高而变小。 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 玻璃在不同压力下的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR谱显示, 常压下与 $\text{Q}^4$  $^{27}\text{Al}$ 共振相关的峰的极值出现在 $53.4\times 10^{-6}$

处，此峰位在 8GPa 和 10GPa 样品中未发生迁移，但其谱峰变宽且对称性降低。在这些谱图中均未发现位于  $35 \times 10^{-6}$  和  $0 \times 10^{-6}$  处的分别标志  $\text{Al}^{\text{V}}$  和  $\text{Al}^{\text{VI}}$  存在的共振峰。对高压  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  玻璃的  $^{27}\text{Al}$  NMR 研究 (Stebbins 和 Sykes, 1990) 得到了相同的结果。谱峰的加宽可能是由于与四面体变形相关的四极化效应或高配位数  $\text{AlO}_n$  基团存在的结果。

# 第一章 有关硅酸盐熔体结构 的一些基本问题

硅酸盐能以固体（晶体或非晶体）、液体（熔体或在溶液中）或者蒸气形式存在。只有对晶体化合物来说，才能得到准确的原子级结构的知识，因为在这些物质中，结构由体积一般小于  $100\text{nm}^3$ ，原子数小于 100 的基本单元限定。这种基本单元称为晶胞，它在晶体结构中周期性地重复。因而，只要建立一个晶胞的模型，就足以想象整个晶体的结构。然而，处于液态和蒸气状态的硅酸盐结构无周期性，要全面地描述它们的空间结构，则需要描绘几乎整个样品中的全部原子结构。硅酸盐熔体中原子间键的断裂和重复不断进行，因而，难以描述其结构的细节。基于这一原因，对硅酸盐熔体结构的描述从根本上借鉴了晶体结构的描述方法，但同时也应该考虑到由于时间和空间上的无序所造成的缺点。

## 1. 1 硅酸盐结构的描述方法

硅酸盐熔体或晶体由键合在一起的原子组成。共价键、离子键、金属键和其它类型的键是用来描述原子间键的模型。对硅酸盐原子结构的描述 Liebau (1985) 曾作过详细的总结。总的说来，大致存在以下六种描述硅酸盐结构的方法：

- a. 离子堆积方法：认为硅酸盐由最紧密堆积的、离子半

径为 0. 14nm 的氧离子组成，较小的阳离子以及很小的硅离子 Si (半径仅为 0. 026nm) 充填在氧离子间的空隙中。当阳离子比较小时，很容易填入四面体或八面体的空隙，几乎不引起结构的变形。随着填隙阳离子半径的增大，氧离子从它们堆积最密集的位置发生移动，使结构密度减小，并且使氧离子堆积体的对称性降低。

b. 原子密堆积方法：这种描述将固体结构看作是由中性原子组成的，而不考虑原子间键的特性，此时，金属原子和硅原子均大于氧原子 ( $r_{\text{Si}}=0.11 \text{ nm}$ 、 $r_{\text{O}} = 0.06 \text{ nm}$ )，因此，它对硅酸盐结构的描述与离子堆积方法正好相反。

c. 球棍模型：由于上述两种方法难以绘制三维空间的结构图，为改变这种状况，采取了多种从密堆积的“真实”中抽象的方法来描述硅酸盐结构。其中之一是用球（三维）或圆（二维）代表原子，相邻两球的半径之和小于它们之间的距离，离子或（原子）之间的化学键分别由棍或线条表示。

d. 阴离子多面体模型：用多面体模型表示由强键连接起来的原子团。对于硅酸盐结构，每个硅原子牢固地与四个氧原子结合在一起形成  $[\text{SiO}_4]$ 。

e. 立体平面作图法：在这种结构表示方法中，用小圆圈代表原子和离子，用线条代表它们之间的化学键。作一对立体平面图，使模型互相得到补充。目前，主要采用  $[\text{SiO}_4]$  四面体和四面体族来描述硅酸盐结构，但这种模型和其它模型一样，不可能完全地描述一个结构的各个方面。

## 1. 2 硅酸盐中的化学键

硅酸盐含有 Si—O—M 键，其中 M 原子的化合价可能从

一价至七价，性质从强金属至非金属。Si 是一种两性元素， $\text{SiO}_2$  与金属氧化物 MO 在一起时表现为酸酐，但如果 MO 是酸酐， $\text{SiO}_2$  就会表现为碱性氧化物。一般说来，金属离子比 Si 离子大，但化合价比 Si 低，因此，M—O 键比 Si—O 键弱，Si 对氧离子的吸引力较金属离子的吸引力强，形成  $[\text{SiO}_4]$  四面体，其平均键长为 0. 162nm。但如果 M 是准金属，M—O 键的键强接近于 Si—O 键强。这些化合物中的硅原子只能把氧离子吸引到平均距离 (0. 177nm) 处，在每个硅原子周围留下六个氧离子的空间，形成八面体配位的六氧硅酸盐。在八面体中，每根键的鲍林键强是 4/6，而在四面体中为 4/4。这表明在含有  $[\text{SiO}_4]$  八面体的物质中硅的高配位数预示着八面体中的 Si—O 键弱于含  $[\text{SiO}_4]$  四面体物质中的 Si—O 键。因此，在一般条件下形成的含八面体配位的硅的相不如含四面体配位的相有利。在  $[\text{SiO}_6]$  八面体中，O—O 距离为 0. 25nm，短于  $[\text{SiO}_4]$  四面体中的 0. 264nm，因此， $[\text{SiO}_6]$  八面体中的 O—O 斥力较大。

不论 Si—O 键的特性如何，在硅原子和氧原子间存在着一个平衡距离。在这一距离上此两原子间的吸引力和斥力相互平衡。所有已报道的精确的硅酸盐结构中的 Si—O 原子距的总平均值为 0. 162nm，单个观测距离的出现率分布都证明，平衡距离大约为 0. 16nm。在 Si—O 键中的氧原子附近的原子 M 也吸引原子并与硅原子争夺氧原子，结果使 Si—O 键减弱，并使单个 Si—O 键变长。与一个特定氧原子联系的 M—O 键越多，M—O 键越强，Si—O 键就键越弱，Si—O 键的键长会越长。因此，单个 Si—O 键长  $[d(\text{Si—O})]$  肯定与氧原子的配位数以及围绕硅原子的所有 Si—O 键和 M—O 键的键强总和相关。在含四面体配位硅的硅酸盐中，键强

(s) 和键长之间存在一经验关系 (Brown 和 Shannon, 1973):

$$S = [1.605/d(Si - O)]^4 \quad (1.1)$$

在硅酸盐结构中,  $Si - O_{br}$  间距离平均值随着  $Si - O_{br} - Si$  角的增减而减小。Hill 和 Gibbs (1979) 给出的一般硅酸盐关系式为:

$$d(Si - O_{br}) = 0.153 - 0.008sec(< Si - O - Si)nm \quad (1.2)$$

对于  $SiO_4$ :

$$d(Si - O_{br}) = 0.1526 - 0.0068sec(< Si - O - Si)nm \quad (1.3)$$

硅酸盐品种繁多是由于硅原子之间的斥力中等,  $[SiO_4]$  四面体可通过共有氧原子相联伸展。硅酸盐结构的多样性是由于它们电子结构的独特性, 即  $Si - O$  键的特性所致。有关  $Si - O$  键的本质目前存在两种模型: a. 离子模型:

一般认为, 硅与硅之间的键, 部分是离子性的, 部分是共价性的。因此, 在一定程度上, 用离子模型解释硅酸盐结构和化学性质, 其成功程度大致与共价模型相当。在纯离子模型中, 硅酸盐通式  $Mr^{q+}Si_xO_y$  表示该硅酸盐由硅离子  $Si^{4+}$ , 氧离子  $O^{2-}$  和离子  $M^{q+}$  组成, 其中  $q = 2(t-2s)/r$ 。静电力使这些离子结合在一起。由于离子的库仑电位是球形对称的, 因此吸引力和推斥力也是球形对称的, 离子间键是无方向性的。在离子模型中, 大部分硅酸盐结构遵守鲍林离子晶体原理。根据 Pauling 离子半径, 硅为  $0.041\text{nm}$ , 氧为  $0.14\text{nm}$ , 可以发现半径比  $r_{Si}/r_o = 0.29$  处于配位四面体范围  $0.255 \sim 0.414$  之内, 这与在大多数硅酸盐中的硅由四个氧原子形成四面体配位的事实相符。