

希有元素礦物化學

郭承基

科学出版社

54.11
431
1/

希有元素礦物化學

鄭承基

科學出版社

1958年4月

4513

11.2.349

希有元素礦物化學

著者 郭承基

出版者 科學出版社

北京朝陽門大街 117 號
北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

印刷者 中國科學院印刷廠

總經售 新華書店

1958年4月第一版

書號：1090

1958年4月第一次印刷

字數：294,000

（京）道：1—500

開本：787×1092 1/16

報：1—1,000

印張：15 挿頁：3

定價：(11) 道林本 4.40 元
報紙本 3.30 元

內 容 提 要

本書以地球化學的觀點，結合我國的具體情況重點地討論了大部分希有元素在地殼內分布與轉移的規律性。對於希有元素礦物的物理與化學性質、產狀、礦物和元素的共生關係以及希有元素的礦床類型等進行了概括性的敘述，並以較多的篇幅，扼要地論述了希有元素礦物的分析方法以及化學組成的研究方法等。

本書可供地質工作者和礦物分析工作者參考。

序　　言

礦物學是一門比較綜合性的科學，它不僅與岩石、礦床和地球化學有密切的聯繫，同時與物理和化學也有着不可分割的關係。因此我們研究礦物基本上有 3 種方法：

- (1) 地質學和地球化學的方法——主要是研究礦物的產狀、共生關係、分佈規律、成因以及次生變化等問題。
- (2) 物理學的方法——主要是研究礦物的晶形、光學性質、熱學性質、電學性質、結晶構造及晶格能等。
- (3) 化學的方法——主要是研究礦物的化學組成、元素在礦物中的存在狀態、礦物的分解與沉澱、元素的轉移條件以及礦物的絕對年齡測定等。

如上所述，礦物學雖然與物理和化學有密切的關係，而且在研究礦物時必須要利用一部份物理和化學的理論和方法，但在另一方面，礦物學有它不同於物理和化學的獨立性。因為礦物學不僅僅是一種物理和化學的問題，而更重要的是一種地質學上的問題。研究礦物的最終目的是為了有效地找礦和合理地利用，並不是為了研究物理或化學。只不過為了達到研究礦物的目的，利用了一些必要的物理和化學的理論與方法而已。所以由礦物工作者的角度來看，物理或化學應該是研究礦物的必要基礎，而不是目的。這一點與物理學者或化學學者有根本上的差異。由於研究的重點不同、目的不同，所以產生了這樣的差異，而這種差異對於發展科學方面來說是完全應該的。

最近科學發展的趨勢逐漸偏重於邊緣科學一方面，由於科學問題的複雜性，有些問題已經不單獨地屬於任何一門科學，而同時與幾門科學有關。為了解決這些問題，便促進了邊緣科學的發展。地球化學就是一門新興的邊緣科學，雖然它的歷史才不過短短的幾十年，但由於維爾納斯基、費爾斯曼以及戈爾德施密特等卓越的努力，已經獲得了輝煌的成就，並為今後的發展奠定了鞏固的基礎。地球化學主要是研究地殼中元素的分佈和轉移規律的一門科學，基本上由礦物化學、岩石化學和生物地球化學 3 部份所組成。由於礦物是自然界化學反應的產物，所以研究礦物的化學組成、礦物中各種元素的結合規律以及礦物的共生關係是與解決礦物的成因問題有密切聯繫的。無疑地，研究這些問題是礦物化學的主要任務。

礦物化學的研究方法主要有兩種：(1) 地質學和地球化學的方法；(2) 化學的方

法。這兩種方法對於礦物化學來說都很重要，不能偏廢。同時礦物化學與礦物物理也不能說沒有關係，事實上礦物的化學性質與物理性質是緊密聯繫着的。大家都知道長石的化學組成與物理常數(折光率等)的聯繫；銅鐵礦和鉬鐵礦的化學組成與比重的聯繫等。但是最惹人注意的是礦物的化學組成和結晶構造方面的聯繫，研究這種聯繫就是結晶化學的主要任務。在最近，結晶化學與地球化學又形成了不可分割的緊密聯繫，好些結晶化學的原理已經被應用到地球化學和礦物方面。現在還沒有系統化、而逐漸被注意的一個問題，是礦物中各種元素的結合形式(化學鍵)與礦物的溶解現象的關係問題。看來很簡單而實際上很複雜的是礦物的溶解問題。這個問題一直到現在為止還沒有得到完全的解決，而且估計這是今後需要長期研究的一個問題，很少可能在短時間內得到完滿的解決。

著者等在研究磷酸的過程中，發現它能溶解絕大部份的礦物，甚至於在其他酸中不溶解的礦物，在磷酸中可以完全溶解。但是這種道理我們還不完全了解。亦正因為如此，使我們對這個問題懷着很大的興趣。

從總的方面來看，礦物的溶解現象應該受兩種因素的控制：一種是外因，另外一種是內因。溶礦時使用的溶劑的種類、數量、濃度、礦物的粒度以及溫度、壓力和時間等屬於外部因素一類；而礦物的化學組成、結晶構造以及礦物中各種元素的結合力等為內部因素。根據我們對於一百多種礦物的試驗與分析，認為決定礦物的溶解現象，主要是由內部因素而不是外部因素。例如同樣為鋁，存在於長石中的鋁可以用磷酸在15分鐘內把它完全溶解，而存在於綠柱石中的鋁在完全相同的條件下則不能溶解。又如在105°C烘乾的矽膠，很容易溶解於磷酸，但把矽膠加熱到1000°C使它結晶後，則幾乎完全不溶於磷酸。這些事實都表明礦物的結晶構造和結合力與礦物的溶解現象有非常密切的關係。因此使我們想到一個問題，即是否可以根據礦物在不同的外部因素的影響下所表現出來的現象(主要是溶解現象)，在某種程度上對於礦物的結晶構造和結合力進行推論呢？這是在礦物化學上應該注意的一個問題。

希有元素礦物化學是礦物化學中的一部份，它是以希有元素為研究對象的。用地質學和化學的理論與方法研究希有元素礦物的化學組成、元素的結合規律、礦物的共生關係以及希有元素的分佈和富集規律等。目的是為國家的經濟建設尋找必要的礦產資源。

本書是在1954年科學出版社出版的“希有元素礦物及其化學分析法概論”的基礎上寫成的。雖然在內容方面增加了一倍以上，但是也很難完全滿足目前的需要。著作計劃今後對於本書進行不斷的增補和校正，使本書能够成為一本比較完整的參考書。

目 錄

序 言

一 希有元素

(一) 元素的週期系.....	1
(二) 希有元素的種類.....	12
(三) 希有元素的用途.....	15
(四) 希有元素的發現簡史.....	16
(五) 希有元素在地殼內的存在量.....	18
(六) 希有元素的礦床類型.....	22

二 希有元素礦物

(一) 含希鹼金屬礦物.....	45
(二) 含鈹礦物.....	61
(三) 希土類元素礦物.....	70
(四) 含鈮和鉬的礦物.....	98
(五) 含釤礦物.....	108
(六) 含鈾礦物.....	110
(七) 含釔礦物.....	121
(八) 含鍺礦物.....	129
(九) 含鎵、銳及鈷的礦物	136
(十) 含鈦、鋯和鈴的礦物	137
(十一) 含硒及碲的礦物.....	142
(十二) 含鍊礦物.....	143
(十三) 含鈷礦物.....	143
(十四) 含鉬礦物.....	144
(十五) 礦物的年齡.....	145

三 希有元素礦物的化學分析法

(一) 希有元素礦物的定性分析.....	147
1. 礦物的分解.....	147

2. 希有元素的分族法	148
(1) 酸屬元素的定性分析	
(2) 鈾、鋨、釔、鈦和鋯等元素的定性分析	
(3) 钷及希土類元素的定性分析	
(4) 希鹼金屬的定性分析	
(5) 矿物中酸根的定性分析	
(二) 希有元素矿物的定量分析	162
1. 分解試劑的選定	162
2. 希有元素的分類	162
3. 希鹼金屬的分析	163
4. 鋨的分析	169
5. 希土類元素及鈷的分析	171
(1) 钷的分離定量	
(2) 銀的分離定量	
(3) 鈮族元素與釔族元素的分離	
(4) 鈮的分離定量	
(5) 希土元素矿物中鈮的快速測定法	
(6) 鑄、鋨及鑭的分離定量	
6. 鈦、鋯及鈷的分析	180
(1) 鈦的分離定量	
(2) 鋯與鈷的分離測定	
7. 鑪的分析	182
8. 鍶、鉻、鈮及鑭的分析	189
(1) 鍶、鉻及鈮與其他酸屬元素的分離	
(2) 鍶、鉻與鈮的分離	
(3) 鍶、鉻與鈦、鋯的分離	
(4) 鍶與鉻的分離測定	
(5) 鈮與其他酸屬元素的分離測定	
(6) 鉻與鈮的分離	
(7) 鉻的測定	
9. 钷的測定	192
10. 放射性元素的分析	193
(1) 岩石和矿物中鑄的測定	

(2) 微量鉛的測定	
(3) 礦物中 MsTh_1 的含量	
(4) 鈾的測定	
(5) 附放射性元素礦物中鉛的測定法	
11. 鉑族元素的分析	213
(1) 鉑族元素的定性分析	
(2) 鉑族元素的特有反應	
(3) 鉑族元素的分離定量	
12. 鎳的化學分析法	216
13. 硒及碲的分析	219
(1) 硒的特有反應	
(2) 碲的特有反應	
(3) 硒與碲的分離測定	
14. 銸、銅及鈷的分析	220
(1) 銸的分析	
(2) 銅的分析	
(3) 鋷的分析	
15. 銥的分析	222
16. 希有元素礦物的全分析	223
附錄1. 沉澱的燒灼溫度	251
附錄2. 岩石中放射能的含量	254
附錄3. 化學因素表	254
附錄4. 水的密度 (0—40°C)	256
附錄5. 主要化合物的分子量	257
附錄6. 希有元素的熔點	258
附錄7. 各種元素的離子半徑	258
參考文獻	262



二、希 有 元 素

(一) 元素的週期系

在 1869 年時，門捷列夫 (Д. И. Менделеев) 將當時已知的六十幾種元素，按照它們原子量的大小，第一次完成了在學術上有非常重要意義的元素週期表。以後由於原子構造理論方面的發展，在週期表上排列各種元素時，以原子序數代替了原子量。現在已知的元素已經達到了 102 種，根據這些元素的原子序數而排列成的元素週期表如表 1 所示：

表 1

根據各種元素原子量的大小排列成的週期表、與按照原子序數而排列成的週期表，大體上是一致的，只有以下 6 組相反（表 2）：

表 2

原 子 序 數	元 素	原 子 量	原 子 序 數	元 素	原 子 量
{18 19	A K	39.944 39.100	{90 91	Th Pa	232.05 231
{27 28	Co Ni	58.94 58.71	{92 93	U Np	238.07 237
{52 53	Te I	127.61 126.91	{98 99	Cf Es	249 247

原子序數與原子量不一致的原因，是由於同位素的影響。

週期表的特徵之一是屬於同一族的元素的性質彼此類似。如將 Li, Na, K, Rb, Cs 及 Fr 性質類似的元素，上下排列成一族後，則其他性質類似的元素，也自然排列成一族。除 0 族及第VII 族外，各族又分為主、副二亞族。在第VII 族中，各元素的性質，在左右的方向上較上下排列的諸元素更為類似。如 Fe, Co, Ni 及 Ru, Rh, Pd 的性質較 Fe, Ru, Os 的性質更為類似，這樣 3 種元素的左右組合稱為過渡元素(Triad)。

在週期表中，各週期包含的元素數目可以用 $2 \times n^2$ 的實驗式來表示，但 n 不一定與週期的數字一致。

第 I 週期 $H \rightarrow He (2 = 2 \times 1^2)$

第 II 週期 $Li \rightarrow Ne (8 = 2 \times 2^2)$

第 III 週期 $Na \rightarrow A (8 = 2 \times 2^2)$

第 IV 週期 $K \rightarrow Kr (18 = 2 \times 3^2)$

第 V 週期 $Rb \rightarrow Xe (18 = 2 \times 3^2)$

第 VI 週期 $Cs \rightarrow Rn (32 = 2 \times 4^2)$

第 VII 週期 $Fr \rightarrow No$

第 II 和第 III 週期各包含 8 種元素，稱為短週期。第 IV 和第 V 週期各包含 18 種元素稱為長週期。長週期以過渡元素為界分為前、後兩部分，在過渡元素以前者稱為主族，以後者稱為副族。即

- | | |
|---------|--|
| 第 IV 週期 | 主族 K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn (包含 7 種元素)。
過渡元素 Fe, Co, Ni。
副族 Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr (包含 8 種元素)。 |
| 第 V 週期 | 主族 Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc (包含 7 種元素)。
過渡元素 Ru, Rh, Pd。
副族 Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe (包含 8 種元素)。 |

主族元素皆屬於亞族 *a*, 副族元素屬於亞族 *b*。

第VII週期包括 32 種元素, 除主族、副族及過渡元素外, 尚包含鑭以外的其他14種希土類元素:

第VII週期	主族 Cs, Ba, La*, Hf, Ta, W, Re(包含 7 種元素)。
	過渡元素 Os, Ir, Pt,
	副族 Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn(包含 8 種元素)。
	希土*類元素 Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu。

第VII週期的關係, 可能更為複雜, 到現在為止雖然已經發現了 9 種超鈾元素, 但本週期還沒有完成。

門捷列夫制定的元素週期表, 不但將所有已經發現的元素進行了合理的分類, 使化學、地球化學及礦物等的研究系統化, 而且在許多有關的問題上, 使研究工作帶上了一定的預見性。例如有許多元素(惰性氣體元素的全部, Sc, Ga, Ge 及 Hf 等)的發現都與門捷列夫週期表的啓示是分不開的。門捷列夫曾經預言當時尚未發現的元素的性質和可能存在地點, 這樣就使實驗工作有了方向性及目的性, 因而促進了新元素的發現。

元素的週期性不僅表現在它們的化學性質上, 同時也表現在它們的物理性質上。現在以原子體積(Atomic Volume)、原子半徑、離子電位及光譜性質為例簡述如下:

元素的原子體積(原子量/密度)如圖 1 所示:

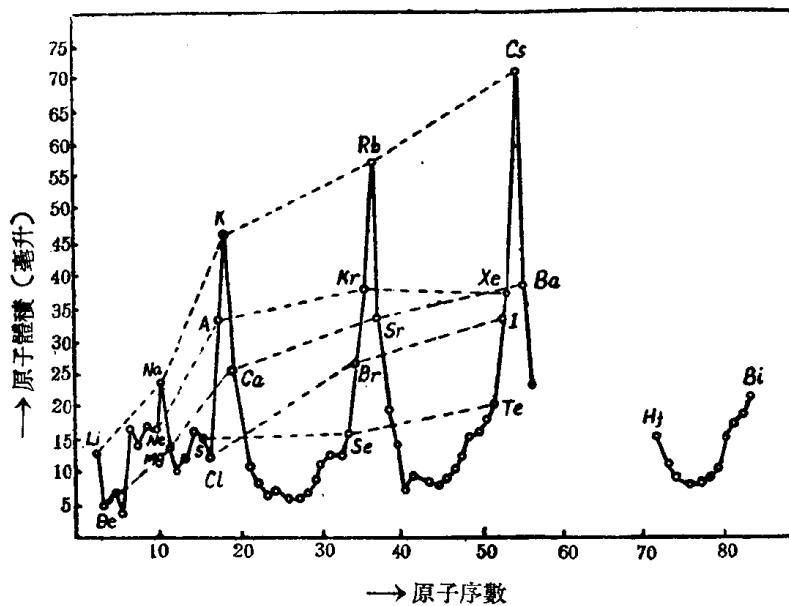


圖 1

各種元素的原子體積，隨着原子序數的增加而有週期性的變化，全體成為高低相間的曲線，性質類似的元素位於曲線相對應的位置上。例如 Li, Na, K, Rb, Cs 等鹼金屬都位於曲線上“峰”的頂點，而且在鹼金屬左下方的位置上，有惰性氣體。

在各種原子成球形、並於晶體內彼此接觸的假定下，根據結晶構造的研究可以計算原子的大小，假如以原子半徑表示原子大小的話，那末原子半徑與原子序數之間如圖 2 所示，也表現了週期性關係。

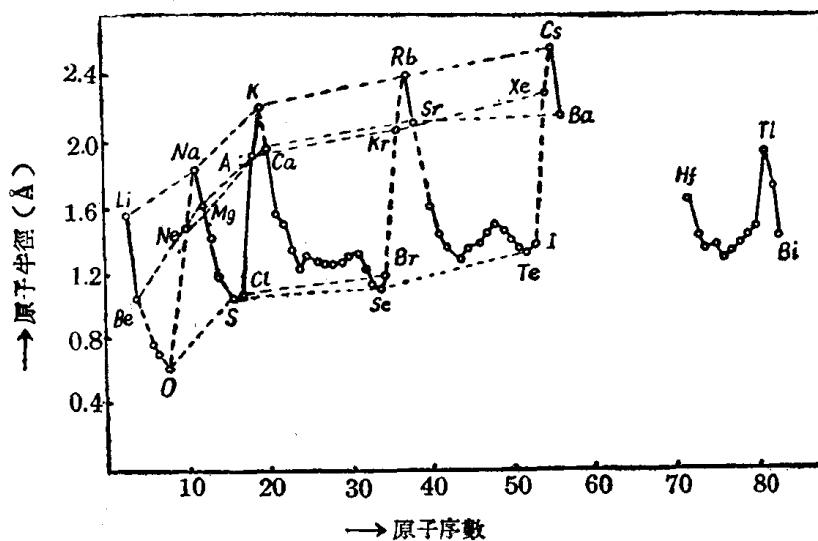


圖 2

由中性原子變為離子時所需要的能 (Energy) 稱為原子的離子電位 (Ionization potential)。離子電位與原子序數之間如圖 3 所示，也存在着週期性的關係。

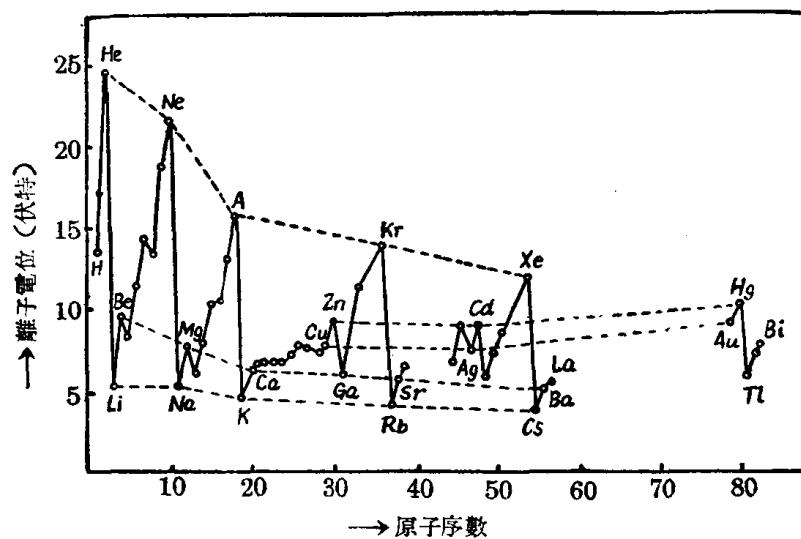


圖 3

元素的 X-線波長，隨着原子序數的增加而變短，即振動數增加。毛斯利 (Mosley) 氏曾經測定了多數固體元素的特性 X-線的波長 (λ)，結果發現某種特性 X-線的振動數 (v) 與元素的原子序數 (Z) 之間有以下的關係：

$$\sqrt{v} = a(Z - S)$$

或 $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a'(Z - S),$

上式中 a, a' 和 S ，就一系列中的一種特性 X-線 (如 K_α) 來說，為所有元素的共同常數。就 K_α 及 K_β 線來說， S 差不多等於 1，所以在原子序數大的元素， K_α, K_β 等特性線的振動數，大致與原子序數的平方成正比，如圖 4 所示。

元素的化學、物理性質的週期性與原子構造有密切的關係。根據

原子構造的研究，在原子的中心有帶正電的原子核，其周圍有帶負電的電子圍繞着。關於原子核內部的構造，一直到現在還沒有完全了解，主要由質子 (Proton) 和中子 (Neutron) 所構成。元素的原子量等於質子數與中子數的和，質子數等於電子數也等於原子序數，高原子量元素的原子核構造如表 3 所示：

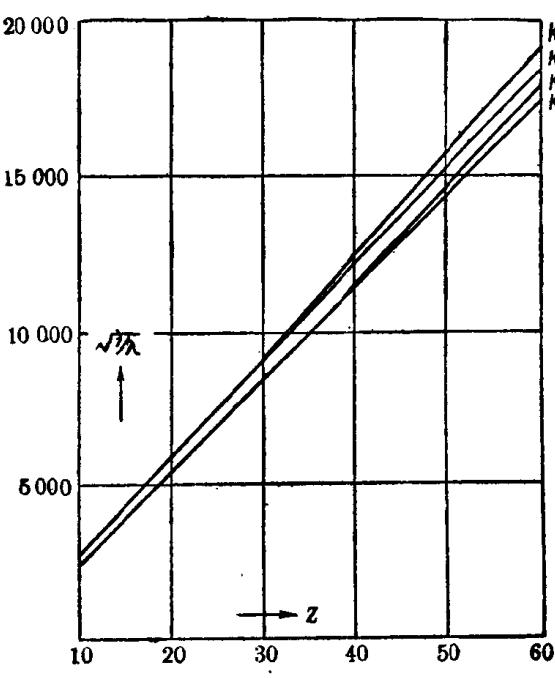


圖 4

表 3

原 子 序 數	元 素	質 量 數	質 子 數	中 子 數
82	Pb	204	82	122
		206	82	124
		207	82	125
		208	82	126
83	Bi	209	83	126
84	Po	210	84	126
85				
86	Rn	222	86	136
87				

續 表 3

原 子 序 數	元 素	質 量 數	質 子 數	中 子 數
88	Ra	226	88	138
89	Ac	227	89	138
90	Th	232	90	142
91	Pa	231	91	140
92	U	235 238	92 92	143 146

一般的原子，對應其原子核外殼的電子數存在有電子雲 (Electronic cloud)，形成了所謂電子層 (Electron shell)。即由原子核向外有 K, L, M, N 等電子層，各層的能量從內向外依次增加，即 $K < L < M < N$ 。電子層能量的絕對值可以用下式來表示：

$$W = - \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} \right).$$

右邊負號表示電子對於原子核在無限遠時的能量的位置標準。式中 Z 為原子序數， e 為 1 個電子的電荷， m 為電子的質量， h 為普蘭克常數， n 為 1, 2, 3 等整數。

上式的前半部皆為原子特有的常數，所以電子層的能量決定於式中後半部的 n 。 n 愈大，則電子層的能量也愈大。即在上式中依次代入 $n=1, 2, 3 \dots$ ，則可計算 K 層， L, M 等層中 1 個電子的能量。所以 n 被稱為電子層的量子數 (Quantum number)。並且為了與副量子數區別，特稱 n 為主量子數 (Principal quantum number)。結果 K 層的主量子數等於 1, L 層等於 2, M 層等於 3, \dots 。

電子層的配列在正常的情況下，須滿足下面兩個條件：

- (1) 全體的能量要最小；
- (2) 主量子數為 n 的電子層中，所容納的電子總數不得超過 $2 \times n^2$ 。

根據以上兩個條件，各電子層所能容納的電子的最大數目如表 4 所示：

表 4

電 子 層	K	L	M	N	O	P	Q
主 量 子 數 n	1	2	3	4	5	6	7
電子的最大收容數 $2 \times n^2$	2	8	18	32	50	72	98

存在於電子層中的電子或電子雲，根據其能量的大小，分為數層。最內側接近原子核的部分，能量最小，稱為 *K* 電子層或簡稱 *K* 層 (*K*-shell)。由 *K* 層向外，能量依次增大，稱為 *L* 層，*M* 層，*N* 層等。電子能量的變化為不連續的，因此可以分為若干層。各種元素的電子層的配列如表 5 所示：

表 5

週期	原子序數	元素	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
I	1	H	1						
	2	He	2						
II (短週期)	3	Li	2	1					
	4	Be	2	2					
	5	B	2	3					
	6	C	2	4					
	7	N	2	5					
	8	O	2	6					
	9	F	2	7					
	10	Ne	2	8					
III (短週期)	11	Na	2	8	1				
	12	Mg	2	8	2				
	13	Al	2	8	3				
	14	Si	2	8	4				
	15	P	2	8	5				
	16	S	2	8	6				
	17	Cl	2	8	7				
	18	A	2	8	8				
IV (長週期)	19	K	2	8	8	1			
	20	Ca	2	8	8	2			
	21	Sc	2	8	9	2	主		
	22	Ti	2	8	10	2	族		
	23	V	2	8	11	2	族		
	24	Cr	2	8	13	1			
	25	Mn	2	8	13	2	過渡元素		
	26	Fe	2	8	14	2	過渡元素		
	27	Co	2	8	15	2	過渡元素		
	28	Ni	2	8	16	2	過渡元素		
	29	Cu	2	8	18	1			
	30	Zn	2	8	18	2			
	31	Ga	2	8	18	3			
	32	Ge	2	8	18	4	副族		
	33	As	2	8	18	5	副族		
	34	Se	2	8	18	6	副族		

續 表 5

週期	原子序數	元 素	K	L	M	N	O	P	Q
	35	Br	2	8	18	7			
	36	Kr	2	8	18	8			
V (長週期)	37	Rb	2	8	18	8	1		
	38	Sr	2	8	18	8	2		
	39	Y	2	8	18	9	2	主	
	40	Zr	2	8	18	10	2	族	
	41	Nb	2	8	18	12	1		
	42	Mo	2	8	18	13	1		
	43	Tc	2	8	18	14	1		
	44	Ru	2	8	18	15	1	過渡元素	
	45	Rh	2	8	18	16	1		
	46	Pd	2	8	18	18	0		
	47	Ag	2	8	18	18	1		
	48	Cd	2	8	18	18	2	副	
	49	In	2	8	18	18	3		
	50	Sn	2	8	18	18	4		
	51	Sb	2	8	18	18	5	族	
	52	Te	2	8	18	18	6		
	53	I	2	8	18	18	7		
	54	Xe	2	8	18	18	8		
VI	55	Cs	2	8	18	18	8	1	
	56	Ba	2	8	18	18	8	2	
	57	La	2	8	18	18	9	2	
	58	Ce	2	8	18	19	9	2	
	59	Pr	2	8	18	20	9	2	
	60	Nd	2	8	18	21	9	2	
	61	Pm	2	8	18	22	9	2	
	62	Sm	2	8	18	23	9	2	
	63	Eu	2	8	18	24	9	2	希土類元素
	64	Gd	2	8	18	25	9	2	主
	65	Tb	2	8	18	26	9	2	
	66	Dy	2	8	18	27	9	2	
	67	Ho	2	8	18	28	9	2	
	68	Er	2	8	18	29	9	2	
	69	Tu	2	8	18	30	9	2	
	70	Yb	2	8	18	31	9	2	
	71	Lu	2	8	18	32	9	2	
	72	Hf	2	8	18	32	10	2	
	73	Ta	2	8	18	32	11	2	
	74	W	2	8	18	32	12	2	
	75	Re	2	8	18	32	13	2	