

地球化学理论丛书

铁的地球化学

中国科学院地球化学研究所

科学出版社

地球化学理论丛书

铁的地球化学

中国科学院地球化学研究所



内 容 简 介

本书为地球化学理论丛书之一,蒐集了大量国内外具有代表性的、较新的铁的地球化学资料综述而成。主要内容介绍了铁的一般物理性质和化学性质,铁在自然界的分布特征与丰度,铁的晶体化学,主要铁矿物的晶体结构常数,铁的生物地球化学,铁的表生地球化学,铁的内生地球化学,铁的变质地球化学,铁的矿化在地史中的演化及其影响因素的讨论,新技术新方法在铁的找矿及科研工作中的运用;最后,讨论了我国铁矿的成矿特点和找矿中值得注意的某些重要问题。书中附有一定数量的图表和较为丰富的原始数据。

本书可供从事铁矿地质工作者及科研、地质教学人员参考,亦可作为地质院校地质矿产和地球化学专业的学生参考读物。

地球化学理论丛书 铁 的 地 球 化 学

中国科学院地球化学研究所

责任编辑 吴凤鸣

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1981年6月第一版 开本: 787×1092 1/16

1981年6月第一次印刷 印张: 13

印数: 0001—2,800 字数: 299,000

统一书号: 13031·1577

本社书号: 2162·13—14

定 价: 2.05 元

前 言

为了配合富铁成矿规律的研究和寻找更多的铁矿资源,以满足我国迅速发展的钢铁事业的需要,为早日实现四个现代化而做贡献。科学出版社特邀请中国科学院地球化学研究所编写了《铁的地球化学》一书,作为地球化学丛书之一,以期对从事铁矿地质的广大生产、科研以及教学人员提供基础理论参考读物。

铁的各种地质特征或矿化的结果,归根到底都是由它的地球化学行为决定的,也就是说,是由铁在不同的客观条件下(温度、压力、铁的离子或化合物的活度、各种其他离子或化合物的活度、它们的存在状态、各种形式的能量等等)的化学行为决定的。因此,从地球化学的角度来阐述铁的各种地质现象及其必然结果,就能更加集中、更加概括,较之传统地质学的描述和对比方法更能触及事物的本质。因此,本书着重从地球化学角度来讨论问题。

本书是一本综述性的理论读物。书中尽量反映国内外有关课题的较新的、具代表性的认识、观点和结论,同时也适当反映我所部分同志的认识、观点和结论。

本书的学术指导、组织工作由涂光炽所长负责。

本书是集体创作的结晶。第一章与第七章由朱为方编写;第二章由苏贤泽编写;第三章和第四章与第六章由王德孚编写;第五章由霍玉华编写;第八章由程景平编写;第九章由涂光炽编写。最后整理、定稿由朱为方负责。

吴泽霖、曾饶明进行了出版技术方面的审读工作,刘鸿珍、王之瑜、陆宝林负责全书附图的清绘工作。李加田、吴春荣、张绍立、宋云华、俞茨玖、孔祐华、林传仙、程应良等同志,协助了本书的部分工作,在此致谢。

徐克勤、方瑞廉、穆恩之、叶连俊、吴利仁、钱祥麟、吴凤鸣、覃海、郭师曾、刘东升、冯建良、黄超、张光耀、余传菁等同志参加了本书的评审,并为本书的改进提供了许多宝贵意见,亦在此致谢。

此外,许多同志为本书编写提供了资料和实验成果。在资料收集过程中,得到北京图书馆、地质图书馆、中国科学院图书馆及地球化学研究所图书馆的积极配合,亦在此致谢。

由于时间仓促,水平有限;部分国内的地球化学资料过于分散,不易搜集,成书之后,难免还有各种缺点和错误,望读者指正。

目 录

前 言	(i)
第一章 铁的一般性质及其在自然界的分布	(1)
一、铁的物理性质	(1)
二、铁的化学性质	(2)
三、铁在自然界的分布	(7)
第二章 铁的晶体化学	(12)
一、概论	(12)
二、矿物晶体结构中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的有序化	(13)
三、 Fe-O 的键长	(17)
四、铁的晶体化学特征各论	(19)
附录 主要工业铁矿物的晶体结构资料	(30)
一、磁铁矿	(30)
二、磁赤铁矿	(33)
三、赤铁矿	(33)
四、菱铁矿	(36)
五、针铁矿	(37)
六、纤铁矿	(37)
第三章 铁的生物地球化学	(40)
一、铁在生物软组织中的产出及其生理作用	(40)
二、铁在生物骨质硬部分中的产出及其生理功能	(41)
三、微生物对铁的氧化与还原	(41)
四、铁细菌的分类与分布	(43)
五、铁细菌的生理作用及其对铁的溶解与沉淀以及对成矿的关系	(44)
六、微生物与生物本身的铁矿化	(46)
七、铁在海洋生物中的地球化学	(47)
八、铁在陆生植物中的地球化学	(48)
九、铁的生物地球化学在许多领域中的重要意义	(48)
第四章 铁的表生地球化学	(52)
一、铁的表生作用循环及在不同地质时代中的演变	(52)
二、铁在沉积物和沉积岩中的分散与富集	(53)
三、铁在天然水中的存在形式与搬运形式	(56)
四、铁在天然水中的分布规律	(59)
五、控制铁在水溶液中的溶解度的物理化学因素	(63)
六、铁的表生地球化学环境及铁的 Eh、pH 图	(68)

七、铁在风化作用中的地球化学·····	(72)
八、铁在沉积作用中的地球化学·····	(85)
第五章 铁的内生地球化学 ·····	(97)
一、深成岩岩浆作用过程中铁的地球化学·····	(97)
二、夕卡岩化过程中铁的地球化学·····	(106)
三、热液过程中铁的地球化学·····	(113)
四、火山和次火山作用过程中铁的地球化学·····	(118)
五、结论·····	(123)
第六章 铁的区域变质的地球化学 ·····	(125)
一、铁在区域变质作用中的氧化-还原·····	(125)
二、铁在区域变质作用中的矿物共生组合与平衡关系·····	(130)
三、铁在区域变质作用中分散与富集的地球化学·····	(134)
四、沉积-变质铁矿的变质作用·····	(141)
五、铁在混合岩化与花岗岩化中的地球化学·····	(145)
第七章 铁的矿化在地史中的演化规律 ·····	(149)
一、铁的矿化在地史中的演化规律·····	(149)
二、岩石圈的演化和铁矿化的关系·····	(156)
三、大气圈和水圈的演化与铁矿化的关系·····	(162)
四、生物圈的演化与铁矿化的关系·····	(167)
五、控制铁矿化的时空分布的综合因素·····	(170)
第八章 铁矿床研究的某些实验方法及手段 ·····	(173)
一、有关铁矿的成矿实验·····	(173)
二、有关铁矿床的包裹体研究·····	(179)
三、数学地质在铁矿床研究中的应用·····	(181)
四、稳定同位素在铁矿床研究中的作用·····	(181)
五、铁矿床研究中的热力学计算·····	(187)
六、铁矿床中伴生组分的研究·····	(188)
第九章 我国铁矿地质若干特点与找矿问题 ·····	(191)
一、我国太古代铁矿特征·····	(191)
二、我国元古代条带状铁矿特征·····	(192)
三、我国若干元古代沉积和沉积变质铁矿的特征·····	(194)
四、我国夕卡岩型铁矿床的多成因性特征·····	(195)
五、我国海陆相火山岩铁矿特征·····	(196)
六、石碌-白云鄂博式大型火山沉积铁矿床特征·····	(197)
七、我国菱铁矿矿床特征·····	(198)
八、我国铁矿床受后期地质作用的影响·····	(199)
九、我国具有世界最古老的鲕状赤铁矿矿床·····	(200)
十、我国若干沉积变质铁矿的构造地质特征·····	(201)

第一章 铁的一般性质及其在自然界的分布

一、铁的物理性质*

铁是一种银白色的金属,具延性和展性。按其晶体结构不同,可分为 α 、 β 、 γ 、 δ 等多种同质异相体或同素异形体。其特征如下:

相	稳定温度范围 (°C)	晶体结构	磁性
α	低于 768	体心立方	强磁性
β	768—910	体心立方	非磁性
γ	910—1390	面心立方	无磁性
δ	1390—1535	体心立方	强磁性
熔 融	1535—2880	—	—
沸 腾	≥ 2880	—	—

同质多相并非铁的天然性质,它和杂质的存在有关。绝对纯铁不具同质多相。(Ф. Н. Тавардее и Н. А. Шенгелия, 1949)。如用蒸馏铁汞齐的方法制得的铁就具有其自然性质。

密度 纯 γ 铁的密度为 8.0—8.1 克/立方厘米。其他的铁,因其杂质、热处理及加工等因素而异,密度为 7.3—7.87 克/立方厘米不等。

硬度 电解铁的布氏硬度为 60—70 公斤/毫米²,羰基法制得的铁为 45 公斤/毫米²。

纯铁的机械性质 屈服极限 10—14 公斤/毫米²。强度极限 18—25 公斤/毫米²。延伸率 40—50%。横断面收缩率 70—80%。弹性模数 99.5% 的多晶铁为 21000 公斤/毫米²,单晶铁为 22300 公斤/毫米²。

抗张强度 25—32 公斤/毫米²。抗冲韧性 16—20 公斤/毫米²(Л. О. 斯拉文, 1952)。

工艺软铁在冷或热状态下发生塑性变形。

可压缩性 在 13,000 公斤/厘米²压力以下,含碳为 0.03% 的铁可压缩性为 0.587×10^{-6} 厘米²/公斤。

伸长率 约 21—30%。

纯铁熔点为 1535°C。熔化潜热为 64.38 卡/克。各种相的转化热分为 γ — δ 2.53 卡/克, β — γ 6.77 卡/克, α — β 4.8 卡/克。

液态铁转化为固态铁体积收缩率为 3.6—4.0%。

沸点 2880°C。铁在真空中($<10^{-5}$ 毫米汞柱)在 1100—1120°C 时即升华。

蒸汽压和温度有关:

温 度 (°C)	1564	1960	2004	2316	2735
蒸 汽 压 (毫米汞柱)	0.076	0.76	7.6	76	760

* 本节主要参考 М. И. 斯拉文斯基《元素的物理化学性质》下册,冶金工业出版社(1959)。

蒸发潜热 1515 卡/克。

热损耗 1.26×10^{-5} 卡/°C, (100°C)。

导热度 常温下纯铁约为 0.2 卡/厘米·秒·°C。相当于银的导热度 15%，导热度随增温而下降。如 500°C 时为 0.099—0.103 卡/厘米·秒·°C。

热容 0.11 卡/克。

比热 0.12 卡/克, (100°C 时)。

线膨胀系数随温度而增加:

温 度 (°C)	100	300	500	700	800
线膨胀系数 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	11.9	13.1	14.4	14.9	14.9

电阻率 常温下铁的比电阻为 10 微欧·厘米。大约相当于银电导率的 2%。杂质、淬火及冷变形都提高电阻率。

最大磁导率 280,000。

二、铁的化学性质

铁的原子序数为 26。属周期表中 IV 周期的第 VIII 族铁副族元素。它与同周期的其他铁族元素如钛、钒、铬、锰、钴和镍(原子序数 22—28)，性质上有许多相似的地方。

标准状态下, 铁原子的电子配置为:

层	K	L	M	N
<i>n</i>	1	2	3	4
<i>l</i>	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3
支族轨道	<i>s</i>	<i>s p</i>	<i>s p d</i>	<i>s p d s</i>
电子数	2	2 6	2 6 6	2

光谱项符号为 5D_4

铁族元素之间化学性的相似性, 以及因此而表现出地球化学特征的相似性, 可由这些元素的电子增加的方式来说明。该族元素的某一序号原子变为下一序号的原子时, 仅在次外层 *M* 层轨道上增加一个电子, 最外层 *N* 层的电子则没有变化。这一现象, 意味着电子和核的结合力的加强、相邻元素的原子半径趋于相等(有利于类质同象置换和元素的共生)、电离势和电价也趋于相等。并且这种内层电子充填, 能引起离子结构的不对称性, 因而导致发生染色, 且变价时颜色将发生变化。(如三价铁有强烈的褐红色染色性, 是自然界最普遍又最强烈的染色剂)。此外内层电子充填还可能加强化合物的磁性。

铁的平均原子量为 55.85。铁在自然界的同位素、分布及其实际原子量如下:

原 子 量	分 布 量 %	实 际 原 子 量	原 子 量	分 布 量 %	实 际 原 子 量
54	5.8	53.9396	57	2.2	56.9354
56	91.7	55.9349	58	0.3	57.9333

人工放射性同位素(据 I. M. Kolthoff, 1962)

原子量	半衰期	衰变类型	原子量	半衰期	衰变类型
52	8.3 小时	β^+ , 电子捕获	60	3×10^5 年	β^-, γ
53	8.9 分	β^+	61	5.5 分	β^-, γ
55	2.94 年	电子捕获	62	3.5 分	β^-
59	45.1 天	β^-, γ			

奥多-哈尔根斯的偶数同位素占优势分布的规则,也可以在铁的同位素分布上体现出来。铁的主要同位素原子量为 56, 为 4 的倍数。A. E. 费尔斯曼指出的四倍规则, 可以预示铁在地壳中应属分布量较多的元素之一。例如 O^{16} 、 Si^{28} 、 Mg^{24} 、 K^{40} 、 Ti^{48} 、 Fe^{56} 、 Sr^{88} 、 Sn^{120} 、 Ba^{128} 等都属分布量较大的所谓 4q 型元素。这是从原子核由两个中子和两个质子组成的氦核为最稳定单位的设想出发的。同时 Fe^{56} 也是属于岩石圈中稳定和分布量最大的五种偶-偶型同位素之一。这五种同位素为 ${}_8O^{16}$ 、 ${}_{12}Mg^{24}$ 、 ${}_{14}Si^{28}$ 、 ${}_{20}K^{40}$ 和 ${}_{26}Fe^{56}$ 。

铁的有效原子半径为 1.26 Å (Pauling, 1960) 或 1.27 Å (Zemann, 1966)。

Fe^{2+} 有效离子半径为 0.82 Å, Fe^{3+} 有效离子半径为 0.67 Å (Zemann, 1966)。离子半径的大小, 具有重要的地球化学意义。一方面它决定了相似大小的离子之间 (配位形式相同) 可以形成完全的或不完整的类质同相 (例如铁族元素之间的普遍类质同象的存在)。另一方面决定了这些元素的地球化学演化特点。例如岩浆熔体的结晶过程中, 配位数相同的情况下, 离子半径较小的元素最先晶出 (戈尔德施密特, 1959)。随着结晶作用的发展, 逐渐增大结晶离子的半径。铁族元素属离子半径较小的元素, 因此多在岩浆结晶作用的早期晶出, Mg^{2+} (0.78 Å)、 Fe^{2+} 首先进入岛状硅酸盐矿物中, 成为岩浆早期结晶的最重要组分。至链状硅酸盐出现时, 离子半径较大的 Ca^{2+} (1.06) 才出现, 双链结构中尤其显著。稍晚, 层状和架状硅酸盐出现, 离子半径更大的 Na^+ (0.98 Å) 和 K^+ (1.33 Å) 才大量出现, 在架状结构中尤其显著。但此时镁铁等元素几濒于绝迹。硅酸盐残余溶液中, 主要集中离子半径过大或过小的元素, 铁元素不会占有显著地位。

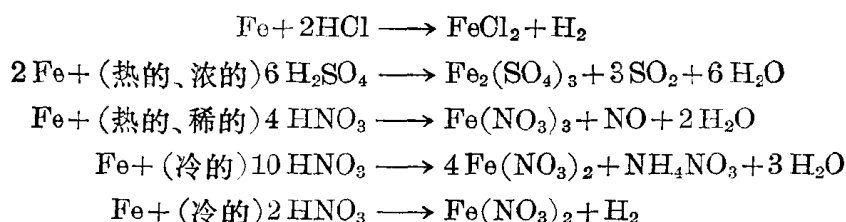
因此, 宏观地看, 铁族元素的主要聚集 (或矿化) 与地球基性地壳的形成及演化息息相关, 在地壳形成后, 铁的聚集又和基性岩浆活动密切相关, 也是可以理解的了。

铁由原子状态转变为离子状态的离子化电位为 I 1.78 伏特, II 16.6 伏特。负电性为 $Fe^{II}=1.7$, $Fe^{III}=1.8$ (Gordy Thomas, 1956)。铁的中等的离子化电位, 对于铁在地壳中成为富集元素, 有重要的地球化学意义。离子电位较低的活泼元素, 往往相对分散, 如 H、Li、B、Na、K、Ta 等。

铁有两种氧化状态, +2 和 +3 状态。两者都可作为离子存在于酸性溶液中, 和作为氢氧化物存在于硷性溶液中。但在浓硷溶液中, 铁的氢氧化物将部分地溶解, 形成三价铁离子 FeO_2^{-1} , 亚铁氢氧化物将在硷溶液中由氧化而形成三价铁离子。+4 (Perferrite, FeO_3^{-}) 和 +6 (ferrate, FeO_4^{-}) 状态也有报道。但是这些化合物只有在强硷溶液中才是稳定的。当酸化时, 它们迅速地放出氧。有人曾断言在铁溶液中制得过铁离子 FeO^{2+} , 在 $(NO)_2FeSK$ 和 $Fe_2(NO_4)_2$ 中铁为 +1 状态。在 $Fe(CO)_5$ 中为 0 状态。(I. M. Kolthoff *et al.*, 1962)。

铁的电价可变性, 具有重要地球化学意义。在不同的自然条件下, 即在不同的 pH、Eh、 fO_2 条件下, 铁将取不同的价态, 晶出或溶解。这种敏感的电价变化, 不仅反映在地质作用过程, 而且在铁离子参与人身血液对氧的循环过程中, 铁通过本身的变价起作用。

铁的化学活性 纯铁在干燥的空气中为银白色金属光泽，但在潮湿空气中则发生氧化。磨光的铁在 150°C 以下外貌不变。更高温时则失去原有光泽。铁丝在强热的氧气流中可以燃烧。电解铁在 400°C 可由水蒸汽氧化而放出氢(即制氢气蒸汽法原理)。常温下，铁在潮湿氯气中很容易被腐蚀。在干燥氯气中强热铁转变为 FeCl_3 ，无水液态氯对铁不发生反应。铁在溴、碘、硫的蒸汽中加热而发生化合。铁易溶于任何浓度的盐酸、硫酸和硝酸，在浓硝酸及铬酸中钝化。(M. II. 斯拉文斯基, 1959)。铁与各种酸的主要反应如下(据 I. M. Kolthoff, *et al.*, 1962):



但冷的浓硫酸与铁不起反应。

在硷及硷土金属氢氧化物的稀液中，如没有 CO_2 存在情况下，能防止铁的腐蚀。但在大气中吸收 CO_2 后，则开始腐蚀。苛性硷的浓溶液可缓慢溶解铁，但在大气中维持很长时间后，则反应停止。高压下苛性硷很容易溶解铁。

铁可以在下列金属盐溶液中，排代出 Fe 的右列所有金属，使之沉淀出来。其排代次序为：Li、Rb、K、Ba、Sr、Ca、Mg、Al、Be、Mn、Zn、Cr、Ga、Fe、Cd、In、II、Co、Ni、Sn、Pb、H、Sb、Bi、As、Cu、Hg、Ag、Pd、Pt、Au(B. II. 列别利曼)。

铁的离子化当量 $\text{Fe}^{2+} = 0.289$ 毫克/安培·秒，或 1.04 克/安培·小时。 $\text{Fe}^{3+} = 0.193$ 毫克/安培·秒，或 0.69 克/安培·小时。

铁的电化学反应及其标准极电位

负电极的反应方程	E° (伏特)
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0.036*
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	-0.771
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877

(据 I. M. Kolthoff *et al.*, 1962)

铁易与氧化合而生成一系列氧化物，如 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 。游离的 FeO 在自然界不存在。可在 500°C 下用 CO_2 还原 Fe_2O_3 制得。 FeO 熔点为 1420°C，易被氧化而转变为 Fe_2O_3 。 Fe_3O_4 广布自然界，常呈赤铁矿矿床而存在，或分散于各种岩石和土壤中。赤铁矿有镜铁和赤铁矿等变体。熔点为 1565°C。铁氧化物中， Fe_2O_3 为最稳定的矿物。它有三种变体， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ——铁磁性氧化铁和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ——强磁性氧化铁。当温度低于 200°C 时，在空气中氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，更高温则生成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在硷溶液中(NaOH)使铁盐溶液氧化时可制得 $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。但在 110°C 以下加热三小时，后者又转变为强磁性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。280—340°C 用氢还原氧化铁制取的可燃性铁与空气接触时，可燃烧成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在空气中铁表面氧化的薄膜成分介于 Fe_3O_4 及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 之间。

* 据 B. II. 列别利曼(1958)。

各种铁氧化物及氢氧化物的转变关系如图 1.1 所示。

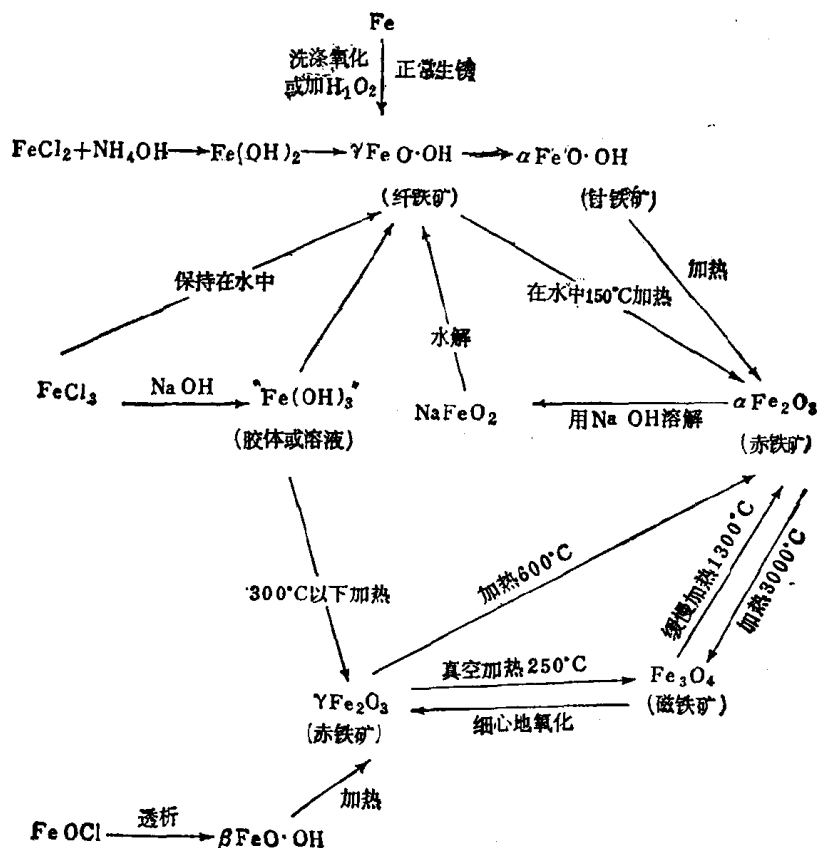


图 1.1 铁氧化物及氢氧化物之间的转化关系
(据 I. M. Kolthoff et al., 1962)

Fe_3O_4 ——磁铁矿或磁性氧化铁在自然界的分布不如 Fe_2O_3 广泛。氧气流作用于熔融的铁表面,可使铁转化为氧化物,同时放出大量热,并可使温度增至 1900°C 。铁对氧的溶解能力随温度提高而提高, γ -铁对氧的溶解度比 α 铁或 β 铁相对较高。熔点时的溶解度为 $147 \text{ 厘米}^3/100 \text{ 克}$,相当重量 0.2% 。

铁氧合金随氧的含量提高,其硬度有所提高,但强度极限不变,而有冲击脆性,弹性及可塑性极限下降,电阻增加,增加钢的时效倾向。

室温下,铁可溶解 0.005% 的氢,并随氢分压增高而增高,使晶格膨胀。反应式可能是 $2\text{Fe} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeH}$ 。吸热 7.2 千卡/克分子 。铁吸收氢后能增加其强度极限和弹性极限。退火后,多晶型铁于 900°C ,单晶型铁于 300°C 放出吸收的大部分氢,而具“氢病”趋向。

在自然界铁的硫化物主要为黄铁矿 FeS_2 和磁黄铁矿 Fe_7S_8 。 $750\text{—}1050^\circ\text{C}$ 范围内,于氢气流中使硫化氢作用于 Fe_2O_3 ,可制得纯 FeS 。熔点为 1190°C 。 FeS 和 S 及 Fe 可形成固溶体。三硫化二铁 Fe_2S_3 可以用化学方法制得。如硫化铵作用于三价铁,或硫化氢在隔绝空气条件下作用于水中悬浊状态的氧化铁水化合物,或氧化铁在不超过 100°C 下于氢气流中加热反应都可制得。天然状态的 FeS_2 为黄铁矿(等轴晶系)和白铁矿(斜方晶系)。 450°C 时白铁矿转化为黄铁矿。 FeS_2 在氮气中焙烧分解为 FeS 和 S 。硫铁合金中,实际上有 FeS 的形式存在。

铁与铁的合金和氮之间的作用原理被用于“氮化”加工,能提高零件对某些介质的抗蚀性,大大增高表面硬度,且高温下能保持这种硬度,提高钢的耐磨性和抗疲劳能力。铁-

表 1.1 铁的某些重要化合物性质

化合物名称	化学式	分子量	密度	熔点 (°C)	沸点 (°C)	在水中的溶解度		溶于有机溶剂
						20 (°C)	100 (°C)	
溴化亚铁	FeBr_2	215.68	4.64	—	升华	115	177.8	乙醇
六水溴化亚铁	$\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	323.78	—	—	—	易溶	易溶	丙酮 乙醇
氯化亚铁	FeCl_2	126.76	2.98	672	升华	64.4 (10°C)	105.7	丙酮 乙醇
四水氯化亚铁	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198.83	1.93	—	—	160.1 (10°C)	415.5	乙醇
氯化铁	FeCl_3	162.22	2.8	304 (加压)	升华 200°C 303°C 分解	91.9	537	乙醚 乙醇
六水氯化铁	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270.32	—	37 失水	—	能溶	易溶	乙醚 乙醇
五羧络铁	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	195.90	—	-20	103	不溶	—	乙醚 乙醇
亚铁氰化铁	$\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	859.27	—	>170, 分解	—	不溶	反应	—
九水硝酸铁	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404.02	1.68	4.72	125 分解	83 (无水物)	537 (无水物)	丙酮 乙醇
四氧化三铁	Fe_3O_4	231.55	5.1—5.2	1550 1590	分解为 FeO	不溶	不溶	—
氧化铁	Fe_2O_3	159.70	5.1—5.4	1565	—	不溶	不溶	—
氧化亚铁	FeO	71.85	5.7	1420	—	不溶	不溶	—
氢氧化铁	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	106.87	3.4—3.9	-15H ₂ O 500	—	难溶	—	—
八水磷酸亚铁	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	501.64	2.58	—	—	不溶	不溶	—
硫化亚铁	FeS	87.92	4.7	1193	分解	难溶	—	—
二硫化亚铁	FeS_2	119.98	4.9	1171	分解	0.5	—	—
七水硫酸亚铁	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287.03	1.9	64	-7H ₂ O 300	26.5	50.9 (70°C)	—
九水硫酸铁	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	562.04	2.1	失水	—	440	反应	乙醇
铵铁矾	$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	482.91	1.71	40 失水	-12H ₂ O 230	124 (25°)	400	—

注: 据 B. И. 别列利曼 (1958)。

氮系统具有七个稳定相和亚稳定相。它们的成分、结构和性质各不相同。 γ 铁吸收氮时生成 Fe_4N , 当 α 、 δ 铁吸收氮则生成氮铁固溶体。

铁和磷能形成合金, 能提高硬度, 当再加入碳时, 其各种机械性质均有很大变化, 具很大价值。铁磷化合物有 Fe_3P 、 Fe_2P 、 FeP 及 Fe_2P_3 。其化学性质稳定, 抗酸、甚至部分化合物不被王水破坏, 并在高温下保持稳定。

铁碳合金中, 碳的存在形式有两种, 其一为石墨形式, 其二为 Fe_3C 。后者是脆而硬的化合物。铁碳合金是工业上型钢和铸铁的基础。

铁的某些重要化合物的性质, 列于表 1.1。

铁的某些络合物 现仅对自然条件下有可能存在的络合物, 提供简单的材料。一般来说, 三价铁离子较之二价铁离子有更大的形成络合物的倾向。二价铁离子和氟化物及氯化物形成的络合物, 其化学式为 $\text{M}[\text{FeF}_3]$ 和 $\text{M}_2[\text{FeF}_4]$, 其中 M 为一元阳离子, 氯化物的络合物为 $\text{M}[\text{FeCl}_3]$ 和 $\text{M}_2[\text{FeCl}_4]$ 和 $\text{M}_4[\text{FeCl}_6]$ 。三价铁离子可和氟化物、氯化物、溴化物(但不与碘化物)形成络合物。氟化物络合物化学式为 $\text{M}[\text{FeF}_4]$, $\text{M}_2[\text{FeF}_5]$ 和 $\text{M}_3[\text{FeF}_6]$ 。氯化物的络合物化学式为 $\text{M}[\text{Cl}_4]$, $\text{M}_2[\text{FeCl}_5]$, $\text{M}_3[\text{FeCl}_6]$, $\text{M}_4[\text{FeCl}_7]$ 。萃入醚类的氯化物络合物, 有可能为 HFeCl_4 和 H_3FeCl_6 。溴化物络合物相对上述卤素化合物的络合物有较低稳定性。

铁的某些有毒化合物 铁的蒸汽及其氧化物, 能引起一种非致命性的狂燥和一种所谓的金属蒸汽热症。另一方面, 铁的羰基通常是很毒的物质。由于加热分解或与阳光反应而生成一氧化碳。尽管许多铁的化合物是有毒的, 但也有少数作为供人类服用的药剂, 例如硫酸亚铁则是例子。但当小孩服用了较大剂量的硫酸亚铁时, 会引起突然死亡。吞服铁化合物而中毒的治疗方法包括呕吐和用重碳酸硷溶液灌洗。

三、铁在自然界的分布

(一) 铁在宇宙中的丰度

太阳系中, 铁是第十一位丰富的元素。若以 $\lg \text{Si} = 6.00$ 为尺度的话, $\lg \text{Fe} = 5.07$ 。

月球中, 月岩平均成分中 $\text{FeO} = 18\%$, 仅次于 $\text{SiO}_2(41\%)$ 。月球中三个月海(静海、风暴洋、丰富海)的表土和结晶岩石成分中, $\text{FeO} = 16-19.35\%$ 。

陨石中, 石陨石和石铁陨石 $\text{FeO} = 0.97-26.82\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.17-2.62\%$ 。铁陨石中, $\text{FeO} = 79.63-92.33\%$ ($\text{Ni} = 6.07-18.85\%$)。玻璃陨石中, $\text{FeO} = 1.5-6\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.1-1.5\%$ 。所有陨石的平均成分中, $\text{Fe} = 30.27\%$ (契尔文斯基, 1924)、或 28.80% (V. M. 戈尔德施密特, 1937)、或 37.04% (A. E. 费尔斯曼, 1928) (转引自《简明地球化学手册》)。

太阳中, 若以 $\lg \text{H} = 12$ 为标准, $\lg \text{Fe} = 6.71 \pm 0.1$ (K. H. Wedepohl, *et al.*, 1970)。

(二) 铁在地球中的丰度

由于许多学者对地球构造假想的分歧, 因而带来地球总体成分及其丰度估计的分歧。

地核 大多数学者比较同意地核是由铁为主的铁镍金属相组成。布仑(1953)曾指出 2900—5000 公里范围为液相的铁镍, 5000 公里以内为固相铁镍。据 B. И. 别列利曼(1958), 地心组成如下: Fe 90.7, Ni 8.5, Co 0.59, P 0.17, S 0.04, C 0.03, Cr 0.02……。但也有不少地球物理学家认为地心是由密集状态的岩石组成。

地幔 较多的学者认为地幔组成物质主要为纯橄岩或橄榄岩, 这种看法和现代积累的资料矛盾较少。Fe 的估计丰度为 6.9%, 和斜方辉石橄榄岩成分相当 (B. Mason, 1958)。

地壳 铁在地壳的丰度约为 5%。A. И. 维诺格拉多夫(1962)估计为 4.65%, 克拉克和华盛顿(1924)估计为 4.7%, 戈尔德施密特(1954)估计为 5%, 都较接近。

铁在地壳中的主要矿物及其纯化合物 Fe% 含量如下: 磁铁矿 Fe_3O_4 (72.4)、赤铁矿 Fe_2O_3 (70)、褐铁矿、针铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (52.3—66.3)、菱铁矿 FeCO_3 (48.3) 及黄铁矿 FeS_2 (46.5)。据 A. И. 费尔斯曼计算, 磁铁矿和赤铁矿仅占地壳中铁矿物总数的 3.0%, 其中 Fe_2O_3 的水化物约占 0.30%, 两者之和为 3.3% (边效曾, 1958)。

地壳上很少发现铁以自然状态产出的例子, 它组成两种自然合金, 即铁镍矿 (Awaruite, FeNi_2) 和镍铁矿 (josephinite, Fe_3Ni_5), 两者作为矿瘤嵌于穿过煤层的玄武岩中, 发现于格陵兰 (I. M. Kolthoff *et al.*, 1962)。目前已知全世界著名的铁矿床的总储量约为 7825 亿吨, 仅相当于地壳中铁的总含量的几十万分之一。

地球铁的总平均含量约为 35% (B. Mason, 1958), 这个数字和其他学者的估计稍有出入。如 H. S. 华盛顿(1925)估计为 39.76%, P. 尼格里(1928)估计为 36.9%, A. E. 费尔斯曼(1933)估计为 37.04%, 史密斯(1963)估计为 34.82% (转引自《简明地球化学手册》91 页)。

铁在土壤中的丰度为 3.8% (据 A. И. 维诺格拉多夫, 1962、Д. И. 马留加, 1963) (转引自《简明地球化学手册》87 页)。

大气中没有铁的气体存在。

自然水

(1) 地表水测定值及计算值如下, 其中计算值代表河水 pH=7 及海水 pH=8 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 饱和状态的含铁量。

作 者	测定值 Feppm	计算值 Feppm
Lewis and Goldberg 1954	3.4×10^{-3}	3×10^{-6} (海水)
Spencer and Brewer 1969	2.5×10^{-4}	3×10^{-6} (海水)
Livingstons 1963	6.7×10^{-1}	3×10^{-5} (河水)

(2) 地下水 铁的浓度为 <0.01 ppm—500 ppm 的连续变化范围。>500 ppm 浓度者见于酸性矿水, pH 常常小于 2, 能溶解大量的三价铁和二价铁。在其他较典型的地下水中 (pH>4), 铁的浓度为 0.01 ppm—10 ppm (White *et al.*, 1963)。地下水中铁的溶解度和岩石类型之间不存在相关性。海水沉积物中的孔隙水, 铁的溶解度尚不了解。

铁在各种岩石及不同岩石圈壳层中的分布

这部分材料系根据 A. A. Бейс¹⁾ 的有关文献写成。铁的平均含量是根据地球上许多不同区域样品分析结果, 按 $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ 求得算术平均值。

表 1.2 铁在各种岩石中的平均含量

岩 性	参 加 统 计 的 地 球 区 域 数	$\bar{x}(\%)$
超基性岩		
纯橄岩	18	8.6±0.83
橄榄岩	(换算为含水 0.5% 的岩石) 28	8.68±0.83
辉石岩	35	8.40±0.65
金伯利岩	16	7.60±0.97
苦橄岩	12	9.50±1.09
辉长岩	(大陆区和次大陆区) 45	7.85±0.32
玄武岩		
陆台区	23	9.3±0.50
地槽区	25	8.40±0.40
大洋区	(洋岛) 35 (太平洋、印度洋、大西洋)	9.00±0.27
闪长岩安山岩		
闪长岩	41	6.10±0.30
安山岩	(大陆区和次大陆区) 54	5.00±0.24
石英闪长岩与英云闪长岩	25	4.86±0.38
花岗岩闪长岩	30	3.30±0.22
花岗岩 陆台区	30	2.00±0.09
地槽区	35	1.60±0.06
大陆壳		1.85±0.08
酸性喷发岩		
流纹岩、石英粗面岩、黑曜岩、 霏细岩、石英斑岩 英安岩	(陆台区) 16 (地槽区) 34 31	2.04±0.31 1.50±0.13 3.34±0.26
正长岩与粗面岩		
正长岩	40	3.9±0.38
粗面岩	(大陆与次大陆) 28	3.3±0.35
霞石正长岩	48	3.4±0.18
响岩	(大陆与次大陆) 20	3.00±0.31
变质岩		
角闪岩	25	8.80±0.36
榴辉岩	16	8.24±0.89
片麻岩	31	4.00±0.37
结晶片岩	40	4.80±0.37
沉积岩		
泥质片岩	24	4.80±0.75 4.80±0.46
砂与砂岩	20	2.80±0.40
灰岩	20	0.86
白云岩	一般取样 20 个样品平均 加拿大 20 个样品平均	0.30 0.83
现代沉积物		
深海粘土沉积物	53 个样平均	5.60±0.40
深海碳酸盐岩	14 个样平均	1.84
港湾(帕里亚、委内瑞拉)粘土	12 个样平均	5.2
砂	12 个样平均	3.10

1) A. A. Бейс Геохимия литосферы стр. 91—116(1972)。

表 1.3 铁在大陆沉积岩石圈壳层的分布

岩 石	铁平均含量(%)	含量的变化系数	铁在该类岩石中的 相对分配率(%)	岩石在岩石圈中的 相对分配率(%)
沉积岩				
泥质片岩	4.80	0.39	} 5.30	
片岩	4.80	0.23		
砂与砂岩	2.80	0.25	25.4	
碳酸盐岩	0.86	0.45	20.8	
蒸发岩	0.29	未定	0.8	
平 均	3.44	0.32	100	80.4
喷发岩				
陆台玄武岩	9.00	0.13	5.6	
地槽玄武岩	8.40	0.12	31.1	
安山岩	5.00	0.18	41.3	
英安岩	3.34	0.22	0.8	
酸性喷发岩	1.77	0.32	21.0	
粗面岩	3.30	0.28	0.1	
响岩	3.00	0.24	0.1	
平 均	5.60	0.19	100	19.6
大陆沉积圈总平均	3.86	0.29		100

表 1.4 铁在陆台区和地槽区岩浆岩中的分布

岩 石	陆 台 区		地 槽 区	
	$\bar{x}(\%)$	铁在该类岩石中 相对分配率(%)	$\bar{x}(\%)$	铁在该类岩石中的 相对分配率(%)
花 岗 岩	2.00	74.0	1.60	43.0
花岗闪长岩	3.30	10.8	3.30	43.0
石英闪长岩	4.86	2.4	4.86	4.0
闪 长 岩	6.10	1.4	6.10	2.0
辉 长 岩	7.85	10.0	7.85	7.0
橄 榄 岩	10.1	} 0.3	7.20	} 0.3
纯 橄 岩	11.2		7.00	
正 长 岩	3.90	1.0	3.90	0.6
霞石正长岩	3.40	0.1	3.40	0.1
平 均	2.87	100.0	3.18	100.0

表 1.5 铁在花岗岩质岩石圈壳层的分布

岩 石	铁平均含量(%)	含量变化系数	铁在该类岩石中 相对分配率(%)	铁在岩石圈中 相对分配率(%)
岩 浆 岩				
花 岗 岩	1.85	0.12	63.7	
花 岗 闪 长 岩	3.30	0.19	21.5	
石 英 闪 长 岩	4.86	0.20	2.9	
闪 长 岩	6.10	0.16	1.6	
辉 长 岩	7.85	0.14	9.0	
橄 榄 岩	8.68	0.26	}0.3	
纯 橄 岩	8.90	0.20		
正 长 岩	3.90	0.32	0.9	
霞石正长岩	3.40	0.34	0.1	
平 均	2.90	0.14	100.0	53.4
变 质 岩				
片 麻 岩	3.90	0.27	}84.0	
结 晶 片 岩	4.80	0.24		
石 英 砂 岩	1.90	0.25	7.0	
角 闪 岩	8.8	0.10	8.2	
碳 酸 盐 岩	2.24	未定	0.8	
平 均	4.53	0.24	100.0	46.6
花岗质岩石圈壳 层平均	3.66	0.19		100.0

参 考 文 献

- [1] 边效曾: 1958, 《铁矿的普查与勘探》, 地质出版社。
- [2] 中国科学院贵阳地球化学研究所: 1977, 《简明地球化学手册》, 87—94 页, 科学出版社。
- [3] M. J. 斯拉文斯基: 1959, 《元素的物理化学手册》, 下册, 张黄添等译, 197—218 页, 冶金工业出版社。
- [4] Д. О. 斯拉文: 1952, 《金属的性质》, 金乃学译, 冶金工业出版社。
- [5] V. M. 戈尔德斯密特: 1958, 《地球化学》, 科学出版社。
- [6] B. И. 列别利曼: 1958, 《简明化学手册》, 顾振军、关国沛译, 化学工业出版社。
- [7] Kolthoff, I. M. *et al.*: 1962, Treatise on analytical chemistry. Part II, Vol. 2, Johnwiley & Nons. INC.
- [8] Mason, B.: 1958, Principles of geochemistry.
- [9] Wedepohl, K. H. *et al.*: 1970, Handbook of geochemistry. VV. I and II/2 and II/3.
- [10] Баус, А. А.: 1972, Геохимия Литосферы. стр. 91—116.