

稀土矿物化学

郭 承 基



中国1963年3月版

本书对于1960年以前在国外文献上发表过的稀土矿物(225种)进行了综合和概括的论述。其中大部分是以稀土元素为主要组份的矿物,而同时也包括了已知的含少量稀土元素的矿物。对于重要的工业矿物叙述比较详细,而对于一般的矿物则叙述比较简单。以讨论矿物的化学组成(尤其是稀土配分)与其成因的关系为主,并为了满足鉴定及技术加工上的需要,也记入了某些必要的物理性质和化学性质。此外,根据最近的资料,对于过去鉴定错误的矿物以及某些有关稀土元素地球化学的理论问题,分别进行了纠正和补充。

稀土矿物化学

郭承基

*

地质部地质书刊编辑部编辑(北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 17 · 字数 411,000

1963年4月北京第一版·1963年4月北京第一次印刷

印数 0,001—1,701 · 定价(11-7)2.35元

*

统一书号: 15165·1964(地质-198)

目 录

序言.....	3
(一) 化学反应的基本概念	8
(二) 元素地球化学演化过程中络合物的形成和分解	13
一、稀土矿物及地球化学概論.....	21
二、稀土的氧化矿物.....	38
三、稀土的氟化矿物.....	47
四、稀土的氟硫酸盐矿物.....	51
五、稀土的氟碳酸盐矿物.....	54
六、稀土的碳酸盐矿物.....	64
七、稀土的磷酸盐矿物.....	75
八、稀土的铈钼酸盐矿物.....	96
九、稀土的钛铈钼酸盐矿物.....	134
十、稀土的钛酸盐矿物.....	163
十一、稀土的钛砷酸盐矿物.....	171
十二、稀土的砷酸盐矿物.....	190
十三、稀土的砷酸盐矿物.....	263
十四、稀土的钨酸盐矿物.....	264
十五、简单的总结.....	267
主要参考文献	270

序 言

矿物化学是矿物学的一个组成部分，与地球化学有非常密切的关系。根据新的理解，矿物化学的研究对象不应该单纯地限于某些现象的描述，而首先有必要研究下面与生产实践及矿物成因有密切关系的几个问题：

1. 矿物中有什么元素存在？各种元素的存在量有多少？元素和矿物的共生规律及共生条件如何？
2. 矿物中各种元素的存在状态、结合关系及其空间排列如何？为什么？
3. 如何寻找和利用？

目前已知矿物中元素的组合，与时间、地质环境及矿物形成时的物理化学条件之间有一定的依赖关系。利用这种关系，可以通过矿物化学的研究，在比较短的时间内，以较少的工作量对某些矿物和矿床的成因、找矿、技术加工及综合利用等问题，提供必要的根据。因此目前矿物化学已经在不断的生产实践过程中，改变着原来的面貌，而具备了新的内容；同时进一步加强了矿物学与地球化学之间的密切联系。

显然，除了矿物学和地球化学以外，矿物化学与岩石学、矿床学及结晶化学等学科之间也有密切的关系。此外在研究方法上及某些理论方面，与化学和物理学，尤其是与分析化学和物理化学有比较密切的关系。所以矿物化学与上述学科之间，在某些方面有时没有截然的界线，正如自然界的现象往往没有截然的界线一样。这是为了更有效地研究自然界的发展规律所产生的一切边缘学科的共同特点，对于矿物化学来说，当然也不可能例外。

目前关于矿物化学的工作和研究对象，大致可以归纳为以下几个方面：

1. 鉴定矿物——如果只是为了鉴定矿物，在一般情况下并不一定需要采取矿物化学的方法，采用简便的物理方法可能更为有效。但在另外一些情况下，则须采用矿物化学的方法，或采用这种方法比采用物理方法更为有效。例如对于大多数似晶体化的稀有元素矿物来说，就是如此。最近几年来，已经提出了一些矿物的化学鉴定新方法及适用于矿物鉴定的定性分析系统，应用起来非常简便。利用这些方法，不仅可以达到鉴定矿物的目的，而且有时还可以知道某些元素在矿物中的存在状态（如 U^{4+} 、 U^{6+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ce^{3+} 及 Ce^{4+} 等），并大致可以估计出某些矿物中 useful 成分含量的高低（如根据铬尖晶石在磷酸中溶解的快慢，大致可以估计其中 Cr_2O_3 的含量范围）。在大多数情况下，适当地兼用物理和化学方法，往往可以提高鉴定的准确程度。

2. 矿物工业类型的决定——单纯由矿物种类的鉴定，往往不能决定其在工业上是否有用或适用于那一个方面。因此首先有必要进一步搞清楚有用元素和有害元素的存在状态和含量，否则就很难作出正确的判断。例如铬尖晶石的工业类型，主要由 Cr_2O_3 与 FeO （将全铁换算为 FeO ）的比值来决定，因此就有必要采取具有代表性的单矿物或组合矿样进行 Cr_2O_3 及 FeO 的测定。

对矿床进行工业评价时，仅仅根据矿石中有用元素含量的分析结果，显然是不够的。有必要进行系统的矿物化学研究，查明元素的存在状态及分布上的相互关系，以便确定有用

3. 矿物化学组成的研究——矿物的化学组成是矿物的基本性质之一,而且与矿物的生成条件及物理性质之间有非常密切的依赖关系。从总的方面来看,每一种矿物似乎都具有一定的化学组成。例如不管产自什么地方或那一种矿床类型中的磷钇矿,其化学组成都可以用 SYPO_4 的化学式来表示。但实际上矿物的化学组成是随产地及生成条件的不同而有所变化的,而且这种变化是有规律的,利用这种规律将有助于岩石的对比、岩相的划分以及矿床成因问题的探讨。例如锆英石,在不同的岩系中具有不同的 Zr 、 Hf 比值;在同一岩系中,在不同阶段形成的锆英石,其 Zr 、 Hf 的比值也有所变化。当我们更多地掌握了类似这样的规律之后,就可能有效地抓住这些关键性的环节,很快地解决某些矿床的成因、矿床类型及矿化阶段的划分问题。在这一方面可供广泛利用的有钨、稀土类元素、铀、钍、铯、钼、钽、铌、钽、铈、钙、锶、钡、铁、锰、镁等元素在矿物中的组合关系。例如钨在成因不同的锡石中,其含量不同。利用这种事实有可能预测锡石砂矿来自那一种类型的矿床,因而为寻找锡石原生矿提供重要的线索。

矿物的化学組成变化（这种变化往往是不太显著的，可暫名为微变化）的研究，不仅具有很大的学术意义，同时对于找矿也具有重要的指导作用，今后有必要予以更多的注意。

由于矿物化学組成上的变化，必然地将引起矿物物理性质上的变化。因此在研究矿物的化学組成变化的同时，应注意矿物物理性质变化的研究，尤其对于矿物的微結構（包括晶格常数的微小变化在內）更有必要加强研究（如氟鋇鋁矿中稀土的配分与晶格常数的关系），以便精密地探索矿物成因、化学組成及物理性质三者之間的內在联系，为矿物資源的寻找提供更可靠的根据。

矿物化学组成的研究,对于类质同像的形成和分解问题的探索所起的作用是很明显的。但一般认为对于同质异像体的矿物来说,化学组成的研究并不具有任何重要的意义。但目前这种情况正在逐步改变中。同质异像体的形成,代表不同的成因条件,其中温度、压力和介质条件起着主导作用。在不同的温度和压力下,某些元素的配位数将有所改变。例如在高温时配位数降低,因而使单位晶胞中的分子数减少,形成“开阔”的晶格,甚至引起晶系的转变。显然,对于这种“开阔”的晶格来说,在组成非常复杂的成矿溶液中,很容易被其他成分所充填。因此代表高温型的同质异像体,往往比其低温型矿物的化学组成要复杂一些。因此所谓“同质”,也仅仅是一种大致上的说法。无疑地研究同质异像体的化学组成上的变化(包括微变化),将是一项很有意义的工作。

在新矿物和变种矿物的决定和研究方面，化学組成具有特殊的意义。对于这些矿物来说，假如不进行化学組成的研究，問題不仅是缺少了最基本的数据，而且在大多数的情况下，甚至于不可能正确地决定是否为新矿物或属于那一类的变种。虽然不一定所有的新矿物都具有特殊的化学組成，但其中大多数却都具有与已知矿物不同的化学組成。即使对于化学組成沒有显著特征的同质异像体来说，在决定其是否为新矿物时，充分了解其化学組成仍旧是必要的。随着矿物研究工作的日臻精密，发现的变种数目也愈来愈多。例如变种锆英石或变种鈮石的数目都已经超过了十种，而这些变种矿物的发现、鉴定和分类与化学組成方面的研究是分不开的。

根据某些矿物的化学組成，有时可以推知成矿溶液的性质。例如根据矿物中鈾和鉄的

存在状态，大致可以推知成矿溶液的某些性质。

当矿物受到热液蚀变或风化作用以后，将在化学组成上发生不同程度的变化，某些成分的加入或带出以及变价元素的氧化、还原反应是经常发生的，甚至可以完全分解而转化为其他矿物。这样看来，矿物生成以后，并非处于静止不变的状态，而为了适应新的环境，不断的转化为在新的物理化学条件下更为稳定的状态。因此从总的方面来看，矿物生成当时的物理化学环境与当前所处的物理化学环境的差别愈大，则愈不稳定，变化也就愈显著。但是时间及矿物本身所处的部位，对于矿物的变化也有很大的影响。在同一个矿体中，往往上部所受的变化较为强烈。而就同一个矿物标本来说，表面所受的变化往往较为强烈，有时由表面向内部可以分出化学组成显然不同的几层。根据这些化学组成上的差异，就有可能推知矿物在新的环境下的变化（化学反应）过程。为进一步考虑有关矿物在新的物理化学环境下而引起的能量变化、物理和化学性质的变化、元素的加入和带出以及与此有关的某些元素的重新富集等问题时，提供重要的资料。

晶体键性的研究，对于解释矿物的共生组合、结晶顺序、矿物中元素的共生规律、晶格能量计算以及元素的转移形式等问题具有重要的意义。而在考虑晶体的键性时，矿物的化学组成为其重要的基础。

4. 矿物的其他化学性质的研究——矿物的溶解和分解是一个非常复杂而又非常重要的问题。直到目前为止，我们对这一个问题还不完全了解。从本质上来说，矿物的溶解或分解是内因（主要为矿物中元素的组合和结合力）和外因（主要为试剂、温度、压力、粒度和时间等）相互作用的结果。从矿物的角度来看，元素的化学性质并不是固定不变的，同一种元素在不同的矿物（更正确地说，在不同的结合状态下）中，可能具有不同的性质，这种性质可暂名为元素的矿物学性质。例如存在于长石中的铝和存在于绿柱石中的铝，从元素本身来看，虽然毫无差别，但由于铝在这两种矿物中所处的位置不同，故其化学性质也各有所不同，这种区别通过对这两种矿物的溶解试验是很容易看出来的。同一种矿物，由于结晶状态的不同，可具有不同的溶解度。例如似晶体的锆英石在磷酸中的溶解度比较大；一般同质异像体都或多或少地具有不同的化学反应。通过试验，可以了解矿物中元素结合力的大小。虽然目前这种了解还停留在定性的阶段，但进行系统的研究后，相信有可能进入定量的或相对定量（以某些矿物为标准）的阶段。

在另外一方面，矿物的化学性质与化学组成也有密切的关系。例如含钽高的钨铁矿或含铬高的铬铁矿在磷酸中都较难溶解。这些矿物的光片，以热磷酸或氟酸处理时，出现不同的蚀像，含钽高的钨铁矿和含铬高的铬铁矿，侵蚀程度较差，而含铌高的钨铁矿和含铁高的铬铁矿则较容易侵蚀。过去认为矿物单晶绝大多数是化学的均质体，这一点是值得重新考虑的。虽然在晶体的不同方向上，化学反应可能有某种程度的差异，研究这种差异当然也是必要的；但是无论如何也不应忽略某些晶体在化学组成上具有非均质性的另外一个方面，这项工作对于研究矿物的成因问题具有一定的意义。

某些元素在矿物晶格中不一定都占有一定的位置，可能成包裹体或晶面间充填的形式而存在。研究这些机械混入物的化学组成和存在状态是很重要的。在某些情况下，以适当的试剂进行淋滤试验可以解决有关这一方面的问题。

过去在矿物化学研究中，对于固相与液相之间的反应注意较多，而对于固相与固相之间以及固相与气相之间的反应则注意较少。目前已经知道某些矿物粉末与某些固体试剂一

起經過研磨后可以发生化学反应,利用这种反应不仅可以进行矿物的鉴定,更重要的是,利用这种反应有可能进行伴生矿物的相互分离和物相分析。同时固相与固相之間的化学反应,在构造运动比較剧烈的地区完全有可能发生。不能把由构造运动引起的化学作用过于簡單化,即使沒有再熔現象,固相与固相之間的化学反应,在某些情况下也可能是很剧烈的。在不同的物理化学条件下进行系統試驗,对于研究这一方面的問題将会提供新的資料。

5. 矿床中矿物的共生組合及矿物中元素組合規律的研究——主要組份的种类与可能生成的矿物的数目之間有一定的关系。但在不同的条件下,可以形成矿物种类不同或数量不等的矿物共生組合。因此根据矿物共生群的矿物化学解析,对于矿床成因所进行的推論,将更要可靠一些。每一种矿物的生成条件范围一般是比較广的,所以仅仅根据一种矿物往往不容易、甚至不可能比較准确地推知其生成条件。但共生的矿物群的生成条件范围較小,即适合于所有共生矿物生成条件的范围照例要小得多。例如根据某一种矿物中 TR 、 U 、 Th 、 Nb 、 Ta 的組合关系,虽然有时可以推論这种矿物在成因上可能与碱性岩或花崗岩有关,但这不一定是完全可靠的。例如在花崗偉晶岩中,鈾族稀土元素和鈷有时也可以与鈦、鉍和鉭結合形成类似碱性岩中常見的鈦鉍鉭酸盐矿物;至于判断这一种矿物是在那一个阶段形成的問題,那就更困难了。即使对于某种岩系特有的矿物來說,也可能在不同的演化阶段形成,这种現象在自然界中可以說是很普遍的。当然产于不同岩系或不同阶段的同一种矿物,在化学組成上或多或少会有某些差异,而且这种差异也是有一定規律可寻的。将这种規律与矿物的共生組合規律并用,是解决矿床成因及有关地球化学問題的有效方法之一。同时在考虑岩浆矿床与晚期岩浆矿床之間的关系、矿体下部可能发生的矿物組合的变化以及可能出現的其他矿物的种类和部位时,这些規律都是很有意义的。

在这一項研究工作中,从矿物化学的观点出发,对已知事实进行总结并輔以試驗也是必要的。例如以磷为中心总结矿物中其他元素与磷的組合关系和条件,并輔以必要的試驗,将有助于我們对矿物中元素組合規律的了解。

6. 矿物形成条件的試驗——在矿物形成的过程中,元素的迁移形式和沉淀条件是首先應該予以考虑的問題。元素的迁移形式和沉淀条件有一定的規律,但并不是完全固定不变的。在不同的物理化学条件下,可能有不同的迁移形式和沉淀条件。例如稀土类元素,在高温时可能成自由离子的状态而迁移,但在热液阶段或常温的情况下則可能成 $[\text{TR}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ 等絡离子的形式或 $\text{TR}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 等可溶性复合物的形式而迁移。元素的沉淀条件則与介质的酸度、温度、氧化还原电位、有关元素的濃度以及共存离子的数量和种类等有关。某些元素的大量存在有时影响另一些元素的沉淀条件,对此有必要予以特別注意。在这种情况下,由于对各种元素的影响不同,在类质同像置换等关系方面产生某种反常現象,同时改变了有关元素的富集部位,或使某些元素分散而得不到富集。

在同样的氧化还原条件下,元素的稳定状态与介质的酸度有很大的关系。例如当 pH 值小于 7 时,二价的錳为稳定状态,而当 pH 值大于 7 时,則四价的錳为稳定状态。为了研究矿物中某些元素的存在状态和介质酸度的关系,在室内进行一些試驗是必要的。在这一方面过氧化氢是一种重要的指示剂。过氧化氢可以为氧化剂或还原剂,在某些情况下,也可能既无氧化作用也无还原作用。这与在酸度已知的介质內变价元素的那一种状态比較稳定有关。

为了更好地研究成矿作用过程中的化学反应,进行矿物热力学研究以及某些矿物的

人工合成試驗是比較有效的方法之一。矿物合成的条件，不一定能完全符合自然界生成該矿物的条件，但在尽可能符合自然界的实际情况下，由試驗所得的数据，仍旧具有重要的参考价值。

化学組成相同的某些物质，在不同的条件下可以形成类型不同的晶格，并往往伴随有能量的变化。由合成矿物的晶格类型与自然界矿物晶格类型的对比研究，将有助于成矿条件的了解。

矿物中某些元素的类质同像置换，不仅与元素的离子半徑及电价有关，同时与溫度、压力、矿物的鍵性和介质的性质也有密切的关系。对于研究成矿条件來說，影响类质同像置换的后面几种因素比元素的离子半徑或极化性质等要更为重要。假如更多地掌握类质同像的置换范围与溫度、压力及介质性质的試驗数据以后，对成矿作用的了解将会有所提高。

当矿物中有关元素的类质同像置换达到某种程度时，可能引起晶格类型的改变，这是一种由量变到质变的过程，研究这种过程是有实际意义的。

此外如矿物的人工風化和氧化速度試驗、吸附机制的研究以及生成热的測定等，对于矿物生成条件的研究都具有一定的作用。

总之，矿物化学的任务主要是从实际出发，結合具体矿区，通过矿物的化学組成、化学性质、元素組合、共生关系以及成矿作用过程中离子作用、热力学問題等的研究，对于矿床评价及矿物原料資源的綜合利用提供必要的資料；同时进行系統的試驗，以便了解元素的分散富集規律、矿物的产状、物理性质和化学組成之間的关系以及成矿作用过程中的化学反应，对于矿物原料資源的寻找提供必要的根据。

稀土元素包括 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tu、Yb 及 Lu 等十六种元素，其中 Pm 在自然界尚未发现。这些元素的性质彼此非常类似，甚至在目前还没有簡便的关于这一类元素的分离和化学定量方法。在自然界，这些元素也往往密切共生，因此在矿物和地球化学中，把稀土元素做为一个整体来考虑是比較恰当的。但在另外一方面也必須注意每种稀土元素的质的特点，即任何一种稀土元素，虽然在各种性质上与其他稀土元素类似，但都各有其不同于其他稀土元素的某些特点。

根据目前已知的二百多种稀土矿物的研究，单纯由一种稀土元素組成的矿物，固然尚未发现，然而稀土元素全部等量存在的矿物，为数也不太多。假如注意到稀土矿物中的稀土配分与其成因之間的联系时，通过矿物中稀土的含量变化可以清楚地看出每种稀土元素的质的特点以及由量变到质变的过程。稀土元素的共性和每种稀土元素的特性产生的根本原因，无疑地与这些元素的原子构造有关。从这些元素的矿物学性质及一般地球化学行为來說，則与这些元素的电子层結構有关。因此在考虑矿物化学和地球化学等各方面的問題时，充分了解有关元素的原子构造特点是非常必要的。

例如多数元素的主要运动形式是离子或絡离子，不同元素形成离子或絡离子的难易不同、条件不同、种类也不同。其原因，虽然与某些外因有一定的关系，但主要与元素本身的电子层結構有关。从离子所带的电荷的种类來說，所有离子可以区別为阳离子和阴离子两大类，阳离子和阳离子或阴离子与阴离子的互相排斥以及阳离子和阴离子的互相吸引，就是元素运动和大多数矿物形成的根本原因；对于稀土元素和稀土矿物來說，也不例外。

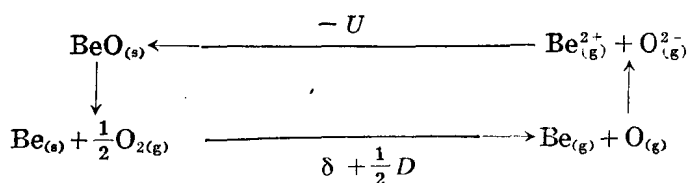
一般稀土矿物的化学組成比較复杂，变化也比较大，其中有一部分为已知矿物中化学組成最复杂的矿物。但从稀土元素的电子层结构来考虑，在不同的地质环境和物理化学条件下，矿物中的稀土配分以及稀土元素容易与那一些阴离子結合或与那一些阳离子置换，是有一定的规律的。由于稀土矿物主要为复氧化物及氧化物（已知的二百多种稀土矿物，其中只有四种矿物为氟化物），所以在研究稀土元素等亲氧元素的矿物和地球化学问题时，对于氧的作用有必要予以重视。因此关于稀土等高价元素能否在某种火成岩中大量存在、能否富集、在那一个阶段富集以及以何种形式富集等重要问题，从根本上說，都与氧的作用有密切的关系。实际上稀土元素等阳离子的地球化学作用过程，主要就是与存在于岩浆中数量最大的氧离子的矛盾統一过程。

在本书中收集了到目前为止在国外文献上曾經发表过的二百多种稀土矿物的有关資料，重点地論述了矿物中元素共生的规律以及产生这种规律的原因。这样做的目的，主要是想从元素共生这一角度，对于稀土元素矿物资源的寻找和綜合利用提供一些必要的綫索和資料；与其他有关的工作配合在一起，可能提高我們的找矿效率和稀土矿物的利用有效。

（一）化学反应的基本概念

在原子的运动过程中，經常伴随有化学反应。所以在地球化学的任务中，把自然界的化学反应，做为重要的研究对象之一。

广义的化学反应，不仅包括反应物与反应生成物之間的轉化，同时也包括相的变化。根据大量的事实，已經确定在化学反应过程中，或多或少地都伴随有热量上的变化，而且从这种角度可以将所有的化学反应区别为放热反应和吸热反应两大类。研究化学反应过程中的热变化，对于预测反应方向、反应力大小的比較以及反应体系中某些相的稳定度等，具有重要的意义。兹以 BeO 为例，研究当其生成或分解时所伴随的热量变化：

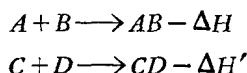


即从固体的 Be 和气体 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ 开始，首先使 Be 变为气体需要吸收热量 δ [δ 为 Be 的升华热， $\text{Be}_{(s)} \rightarrow \text{Be}_{(g)} + \delta$]；使 $\frac{1}{2}\text{O}_2$ （氧分子）解离为气态的 $\text{O}_{(g)}$ （氧原子），需要吸收 $\frac{1}{2}D$ 的热量 [D 为解离热， $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{(g)} + \frac{1}{2}D$]；由气态铍原子 $\text{Be}_{(g)}$ 变为气态的铍离子 $\text{Be}_{(g)}^{2+}$ 需要吸收热量 I [I 为离子化热， $\text{Be}_{(g)} \rightarrow \text{Be}_{(g)}^{2+} + I$]；由气态的氧原子 $\text{O}_{(g)}$ 变为气态的氧离子 $\text{O}_{(g)}^{2-}$ ，因获得电子（电子亲合力）而放出热量 E [E 为氧的离子化热， $\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{O}_{(g)}^{2-} - E$]；由 $\text{Be}_{(g)}^{2+}$ 和 $\text{O}_{(g)}^{2-}$ 化合形成 BeO 的結晶，并放出热量 U ；当 $\text{BeO}_{(s)}$ 分解为 $\text{Be}_{(s)}$ 和 $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$ 时，吸收热量 Q ；因此 $Q + \delta + I + \frac{1}{2}D - E - U = 0$ ，或 $U = Q + \delta + I + \frac{1}{2}D - E$ 。 U 为由气态离子形成結晶的生成热，因其为放热反应，故可以 $-U$ 表示。晶格能为将一克分子离子晶体，分解为組成这种晶体的离子时所需要的热量。因此与由相当的离子形成晶体时的生成热，绝对值相等而符号相反。

晶体的稳定性与晶格能的大小成正比，晶格能愈大的矿物，其稳定性也愈大，即由相应的离子互相化合形成离子晶体的反应也愈为强烈。

在热化学反应式中，伴随着反应热，吸热反应以 $+\Delta H$ 表示，放热反应以 $-\Delta H$ 表示。反应热的绝对数值，一般以一克分子或一克的物质在反应时，放出或吸收的热量来表示。在反应热中，除了上述的升华热、解离热（一种分子解离为几个原子或离子时所需要的热量）、离子化热及生成热以外，尚有溶解热、凝固热、燃烧热、气化热、固化热、相变热、水解热、溶解热（使一种物质成为极稀的液体状态时所需要或放出的能量，以热量表示时，称为溶解热。此时溶液再稀释无吸热或放热反应）、稀释热（浓度较大的溶液稀释时伴随的放热或吸热反应）及中和热等。

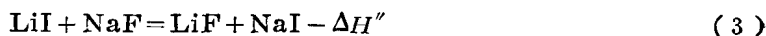
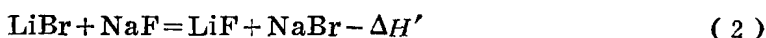
例如 A 和 B 反应而生成 AB 等，假如为吸热反应，则以 $A + B = AB + \Delta H$ 反应式表示；假如为放热反应，则以 $A + B = AB - \Delta H$ 的反应式来表示。在第一式中， A 和 B 化合形成 AB 时，由于需要从外部供给热量，故暗示反应式的左方比较稳定，即反应向左方进行。在第二式中，则反应向右方进行（ $A + B \rightarrow AB$ ）。在同一种反应系统中，假如一方为吸热反应，则在相反的另一方为放热反应。化学反应进行的难易，往往与伴随的热量变化的大小有关。例如下述两种反应，同样为放热反应，即同样都向右方反应：



但假如 $\Delta H > \Delta H'$ 时，则上式的反应较下式的反应更容易进行。

从热力学的角度，考虑离子结晶的反应方向时，与形成晶体的阳离子和阴离子的电价及半径的大小有一定的关系。这种关系主要表现在以下几个方面：

1. 半径不同的等价阳离子和阴离子发生反应时，则半径较大的阳离子和半径较大的阴离子化合、半径较小的阳离子和半径较小的阴离子化合，所形成的化合物较为稳定。例如：



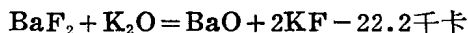
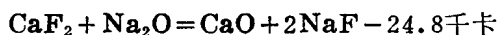
由于 Li^{1+} 的半径小于 Na^{1+} ， F^{1-} 的半径小于 Cl^{1-} 、 Br^{1-} 及 I^{1-} ，所以在上述的反应中， Li^{1+} 与 F^{1-} 化合， Na^{1+} 与 Cl^{1-} 、 Br^{1-} 及 I^{1-} 化合较为稳定，即向右方反应。而且可以推知这种反应为放热反应，同时 $-\Delta H'' > -\Delta H' > -\Delta H$ 。这表明阴离子的半径愈大，则生成的化合物便愈稳定，即在上述反应中，（3）比（1）和（2）更容易向右方反应。假如 LiCl 与 KF 、 RbF 及 CsF 分别作用时，也将发生下述的置换反应：



在这种情况下， $-\Delta H'' > -\Delta H' > -\Delta H$ ，即阳离子的半径愈大，生成的化合物愈稳定，反应也容易向右方进行。

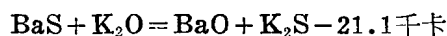
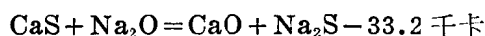
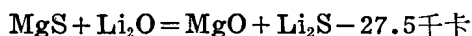
2. 电价不同而半径类似的阳离子和阴离子发生反应时，则等价的阳离子与阴离子化合将更为稳定。例如：





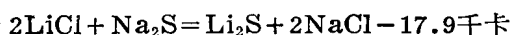
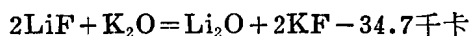
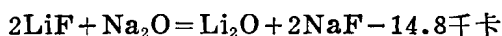
即 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 的半径分别与 Li^{1+} 、 Na^{1+} 和 K^{1+} 类似， F^{1-} 与 O^{2-} 的半径类似，在这种情况下，二价的 Mg 、 Ca 和 Ba 与等价的 O 化合，一价的 Li 、 Na 和 K 与等价的 F 化合将更为稳定，因此向右方反应。

3. 电价不同而半径类似的阳离子与电价相同而半径不同的阴离子发生反应时，高价阳离子与半径较小的阴离子化合将更为稳定。例如：



即 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 的半径分别与 Li^{1+} 、 Na^{1+} 和 K^{1+} 类似，与等价而半径不同的 S^{2-} 和 O^{2-} 反应时，电价较高的 Mg 、 Ca 和 Ba 与半径较小的 O^{2-} 化合，将更为稳定，故容易向右反应。

4. 电价相同而半径不同的阳离子与电价不同而半径类似的阴离子发生反应时，半径较小的阳离子与高价的阴离子化合，半径较大的阳离子与低价的阴离子化合将更为稳定。例如：



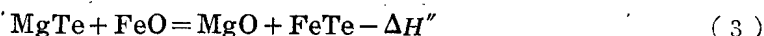
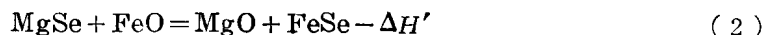
即 Li^{1+} 与 Na^{1+} 和 K^{1+} 的电价相同而半径较小，在这种情况下， Li^{1+} 与电价较高的 O^{2-} 或 S^{2-} 化合，半径较大的 Na^{1+} 和 K^{1+} 与电价较低的 F^{1-} 化合将更为稳定。

对于共价键化合物之间的反应来说，须考虑有关离子的极化性质。由于等价离子的极性，随着半径的增大而显著增强，所以与离子化合物有不同的稳定形式和反应方向。例如单纯由离子半径来考虑， MgS 和 CaSe 比相应的 MgSe 和 CaS 更为稳定（ Mg^{2+} 与 S^{2-} 的半径都较小， Ca^{2+} 和 Se^{2-} 的半径都较大）。但由于极化的影响，反应向相反的方向进行：

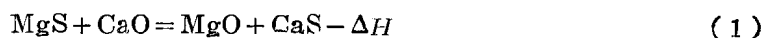


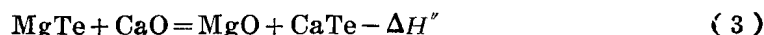
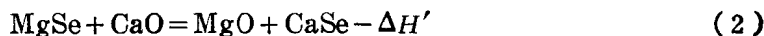
假如为离子键的化合物，反应应当向左方进行， ΔH 也应为正值，即应为吸热反应。

由此类推，不难看出惰性气体型离子（如 Mg ）的硫化物、硒化物及碲化物，与 Fe 、 Co 、 Ni 、 Zn 、 Cd 、 Hg 和 Pb 等重金属的氧化物发生反应时，将生成 Mg 的氧化物和重金属的硫化物。例如：



而且在这种情况下， $-\Delta H'' > -\Delta H' > -\Delta H$ ，即 (3) 的反应比 (2) 和 (1) 更容易进行。假如 MgS 、 MgSe 和 MgTe 分别与 Ca 、 Sr 和 Ba 发生反应时，则放出热量的大小顺序，与以上正好相反。例如：





在以上的反应中, $-\Delta H'' < -\Delta H' < -\Delta H$, 即 (1) 的反应比 (2) 和 (3) 更容易进行。这主要与 Ca、Sr、Ba 的离子化电位比 Mg 小有关。但 Fe、Pb 等重金属的离子化电位比 Mg 大。

在熔融体或溶液中的化学反应大致可以分为下面三类:

(1) 中性分子与中性分子之间的反应;

(2) 中性分子与离子之间的反应;

(3) 离子与离子之间的反应。

在自然界中后两类的反应比较普遍, 尤其在岩浆演化的过程中, 大多数元素形成离子或络离子。在这种情况下, 熔融体或溶液中, 反应物的浓度对于固相和气相的形成以及反应方向, 都有很大的关系。多数事实表明, 当熔融体冷却时, 首先结晶的是浓度比较大的组份。

其次在考虑化学反应时, 温度是一个重要的因素。温度不仅可以影响化学反应的速度, 同时对于化学反应的方向也有很大的影响。例如关于锡石的生成反应, 当温度下降时, 由于 SnF_4 和 H_2O 反应, 生成 SnO_2 和 HF , 并放出大量的热, 即:



而当温度上升时, 则反应可能向相反的方向进行。

同样, 压力对于化学反应也有很大的影响。例如上述锡石的生成, 压力的降低显然是一个有利的因素。因为由于压力降低, 对于气体分子的增加有利 (即由 1 个 SnF_4 气体分子和 2 个 H_2O 气体分子, 反应后生成 4 个 HF 气体分子)。假如压力增加时, 封闭系统的体积将减小, 有利于向左方反应 ($\text{SnF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{SnO}_2 + 4\text{HF}$)。

一般当固相的比容大于相应的液相时, 在压力增加的条件下, 则由固相形成液相。而当固相的比容小于液相时, 在压力增加的情况下, 则趋向由液相形成固相。

某些岩石或矿物在高压下减低解离程度或与液相间的反应。例如花岗岩浆与石灰岩的反应 (同化作用), 往往随深度而减弱, 因而由花岗岩向长岩向下过渡为正常的花岗岩, 与花岗岩长岩伴随的某些矿床, 也往往随着过渡为正常的花岗岩而矿化减弱。

虽然影响化学反应的因素还有很多 (例如氧化还原电位、pH 值等), 但原子的电子层结构、浓度、温度和压力是其中最重要的因素。例如上述锡石的富集条件, 主要与成矿当时 SnF_4 的浓度较大以及温度和压力的下降有关。

关于固体在溶液中的溶解速度, 目前多数人认为与扩散现象和化学反应本身有关。假如以扩散为主时, 则经过搅拌可以显著地促进固体在溶液中的溶解速度, 而温度的影响不大; 假如以化学反应本身的作用为主时, 对于固体在溶液中的溶解速度, 温度有很大的影响, 而搅拌的影响不显著。

事实上, 矿物的分解和溶解是一个尚待研究的非常复杂的问题, 并不像一般所了解的那样简单。归纳起来, 影响或决定矿物分解和溶解度 (从理论上讲, 不是溶解与否而是在一定的条件下溶解多少的问题) 的因素, 可列举如下:

(1) 矿物的结晶构造——矿物晶体的稳定性与结晶构造之间具有非常密切的关系, 以矽酸盐类矿物为例, 在同样条件下, 正矽酸盐类矿物在盐酸中的溶解度远远地大于偏矽

酸盐及铝矽酸盐。因此,反过来根据矽酸盐矿物在盐酸中的溶解度($\text{SiO}_2(\text{K})/\text{SiO}_2(\text{C})^*$),可以推定所試驗的矿物的构造型。例如石榴石族矿物,維尔納茨基曾經认为应属于铝矽酸盐,但根据以后X-射綫結構分析及其溶解度的測定,确定石榴石为正矽酸盐类矿物。其他如鋯鉬酸盐类矿物也完全有可能通过溶解度的測定,而推定其构造型;

(2) 阳离子的配位数——在等构造的晶体中,阳离子的配位数与其溶解度之間有反比的关系,所以当鎂鋁榴石(Mg的有效配位数为4)中的Mg由Ca(Ca的有效配位数为8)所置换时,則降低其在HCl中的溶解度,当然鈣鋁榴石的溶解度应低于鎂鋁榴石;

(3) 化学組成——矿物的化学組成与其分解及溶解度之間同样具有非常密切的关系。当石榴石中的Al由 Fe^{3+} 置换时,則其在HCl中的溶解度显著增加。根据試驗結果,鈣鐵榴石在HCl中的溶解度及溶解速度不仅大于鈣鋁榴石,而且也大于鎂鋁榴石。与矿物的化学組成有关的元素組合率、元素自身的原子构造特点、电价补偿形式、元素的存在状态(是否为絡离子)、絡离子的稳定度(如偏鋯鉬酸根的稳定度应大于焦鋯鉬酸根及正鋯鉬酸根)、放射性元素的含量(可能引起晶格的破坏)、变价元素的含量(由氧化可以引起晶格破坏或結合力的减弱)、揮发性成分的种类及含量、晶架中杂质元素的充填量(如綠柱石中的碱金屬)以及脫水或水解等,都可在不同程度上引起矿物分解及溶解度的改变。因此在研究矿物的分解及溶解度时,矿物的化学組成也与矿物的結晶构造具有同等的重要意义。进一步讲,矿物的結晶构造与矿物的化学組成是一种不可分割的統一体,結晶构造在一定的程度上可以控制化学組成,但更重要的或者说更本质的是化学組成控制結晶构造。在同样的条件下,同样的或类似的物质往往形成同样的或类似的晶体构造。

将矿物的結晶构造及化学組成看做为一种統一体时,矿物的鍵性及結合能的定量研究对于矿物分解及溶解度等問題的了解,具有重要的意义。換句話說,在一定結合关系下的元素性质(暫名为元素的矿物学性质)的研究,在今后有必要予以充分的注意;

(4) 外部因素——在外部因素中包括試剂的种类、数量(或濃度)、純度、性质(如电离度、沸点、比重稳定性和氧化还原性质等)、溫度、压力、反应時間的长短、矿物的粒度以及攪拌、研磨特性等,所有这些因素,都可在不同程度上影响矿物的分解和溶解度。因此在进行矿物溶解度的測定时,有必要严格控制試驗条件并予以詳細的記錄,以便进行測定結果的对比。上述各种因素通过矿物的化学組成及其构造特点而产生不同的作用,但有时,外部因素可以明显地引起矿物結晶构造、配位数甚至于化学組成上的变化,在这种情况下,必然地将伴随着矿物分解和溶解度方面的相应变化。因此在研究这类問題时,不仅需要考慮各种外部因素的綜合特性(如电离度与溫度的綜合特性等),而且有必要考慮这些外部因素与矿物的結晶构造及化学組成之間的綜合特性。

关于矿物分解及溶解度研究工作的意义,可簡單地列举如下:

(1) 矿物的鉴定和化学分析;

(2) 矿物中某些元素的存在状态(例如某些元素是否成絡离子以及絡离子种类的試驗等);

* $\text{SiO}_2(\text{K})$: 溶解于HCl中的 SiO_2 百分数;

$\text{SiO}_2(\text{C})$: 过滤后的残渣,以5%的 Na_2CO_3 溶液处理时, SiO_2 的溶解量(%).

(3) 晶体键性及其稳定性的系统对比研究(如正矽酸盐、偏矽酸盐和铝矽酸盐以及正铈钽酸盐、焦铈钽酸盐和偏铈钽酸盐类矿物晶体稳定性的系统对比等);

(4) 矿物化学反应的方向性及其选择性;

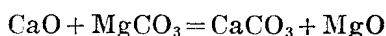
(5) 元素的矿物学性质及地球化学性质的了解;

(6) 为某些矿物的有效利用及综合利用,提供必要的资料。矿物的有效溶剂、溶解条件、某些元素的溶解、分离和沉淀以及矿物的预热(在试验前进行热处理)性质等,在考虑提炼方案及提高回收率时,具有一定的参考价值。

过去在地球化学方面,关于固相与固相之间的反应注意比较少。在地下深处及在构造运动的过程中,固相与固相之间的反应,是可能广泛发生的,因此对于这问题有注意的必要。

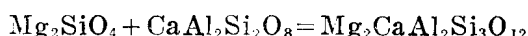
已知有多数的硫化物(如方铅矿),当与固体的碘一起进行研磨时,便发生反应而生成金属碘化物,并游离出硫磺($MS + I_2 \rightarrow MI_2 + S$)。同样如菱铁矿的粉末,与 $KHSO_4$ 一起研磨时,则生成可溶于水的 $FeSO_4$ ($FeCO_3 + 2KHSO_4 \rightarrow FeSO_4 + K_2SO_4 + H_2O + CO_2$)。由此不难想像,在构造运动的过程中,固相与固相之间的反应可能是很剧烈的。

由于温度的变化,很可能引起固相与固相之间的反应。例如 CaO 和石英的粉末,充分混合在 $1200^\circ C$ 加热 $12 \sim 24$ 小时,则生成矽辉石($CaO + SiO_2 = CaSiO_3$)。又如将 CaO 与 $MgCO_3$ 的混合物,加热到 $500^\circ C$ 左右时,则生成 $CaCO_3$ 和 MgO :



前一种反应可称之为附加反应,后一种反应可称之为复分解。这两种反应在自然界不仅存在,而且也可能是相当广泛的。不同的物质,反应温度也各有所不同。固相与固相之间的反应速度,与反应物在反应生成物(固相)中的扩散速度有一定的关系。

在高压下同样可以引起固相与固相之间的反应。例如比重较小的橄榄石和钙长石,在高压下可以发生反应而形成比重较大的石榴石:



由以上简短的叙述中,不仅可以看出在自然界可能有广泛的固相与固相之间的化学反应,同时由于这种反应的结果,可能引起某些元素的重新运移和富集。因此固相与固相之间的反应,不单纯是一个化学问题或在物相分析等方面可以利用的一种重要性质,而且对于研究地球化学,尤其是对于研究地下深部和构造运动过程中的地球化学问题,具有重要的意义。今后有必要对于这个问题予以研究和试验。

(二) 元素地球化学演化过程中络合物的形成和分解

在自然界的化学反应过程中,伴随有复杂的络合物的形成和分解。因此络合物的研究,对于元素的转移形式、溶解度、沉淀条件和富集阶段、矿物的化学组成和演化过程以及晶格能量和电价的补偿方式等问题的了解,具有重要的意义。

与在某些人工化合物中所观察到的一样,大多数的矿物具有复杂的化学组成,即构成矿物的不仅有原子和简单的离子,而且往往有复杂的离子;一般称这种复杂的离子为络离子。以一个原子或离子为中心,周围有其他原子或中性分子与之相结合而形成一个“集团”,当参与化学反应时,这种“集团”以一个整体由一种化合物转化为另外一种化合物。一般称这种复杂的“集团”为络基(Complex group)。当络基离子化后,即形成络

离子，由絡离子与其他的离子結合所形成的化合物称为絡合物。

絡离子的形成是高度极化的結果，由于极化，离子之間的距离显著减小（例如碳酸根在方解石中，C与O之間的距离为1.25 Å，比O²⁻的半徑还要小），并相互融合而形成一個稳定的整体，这种整体不仅在溶液中可以保持原状而不分解，同时在矿物晶格中也形成了一个独立的构造单位。但絡离子的稳定程度有强有弱，对于稳定的絡离子来說，其解离程度很弱，所以沒有組成絡离子的某一种个别离子的化学反应〔例如在Fe(CN)₄⁴⁻及Fe(CN)₅³⁻中既无Fe的反应也无(CN)的反应〕，同时如K₂[PtCl₆]具有螢石型的結晶构造。而当絡离子的稳定度减弱时，則可能有一部分分解，并出現組成絡离子的个别离子的反应。假如某种配位化合物在水溶液中完全分解（或基本上完全分解）时，則另称为复合物，以与絡合物相区别。例如光鹵石（KCl·MgCl₂·6H₂O）在水溶液中，則分解为K⁺、Mg²⁺和Cl⁻三种离子（MgCl₂·KCl ⇌ Mg²⁺ + K⁺ + 3Cl⁻），无特殊的絡离子的反应。所以像光鹵石为一种复合物而不是絡合物。然而在絡合物与复合物之間有一系列过渡型的化合物，因此从两个极端来看，絡合物与复合物之間有明显的界綫；但就全体来看，由复合物到絡合物是渐进的，其間并无截然的区别。例如Fe₂(C₂O₄)₃·K₂C₂O₄的水溶液中，加入鉍盐則生成綠色的Ba₃[Fe(C₂O₄)₃]₂，証明其中有[Fe(C₂O₄)₃]³⁻絡离子存在。而在另外一方面，有Fe³⁺和(C₂O₄)²⁻的反应，表明[Fe(C₂O₄)₃]³⁻在一定程度上可解离为Fe³⁺及(C₂O₄)²⁻。

目前有多种方法可用来测定化合物或矿物晶格中是否有絡离子存在。其中主要的方法有化学反应的方法，用以檢查是否有特殊的絡离子的反应，如SO₄²⁻的檢出等；或通过某些簡單的試驗以肯定是否为絡离子，如Fe(OH)₃的沉淀，以煮沸的草酸鉍鉀溶液溶解，蒸发則生成綠色的K₃Fe(C₂O₄)₃晶体。为了决定是否有[Fe(C₂O₄)₃]³⁻絡离子的形成，可于含有K₃Fe(C₂O₄)₃的水溶液中加入BaCl₂溶液，假如有同样的綠色的鉍盐生成时，則可証明有[Fe(C₂O₄)₃]³⁻存在。另外有溶解度的观察（某种盐类的水溶液中，当加入另外一种盐类时，假如某种盐类的溶解度显著增加时，則很可能有絡合物的形成）、离子移动速度和导电度的测定、相律的方法及X-射綫的方法等。对于矿物来說，决定其是否为絡合物（即其中是否有絡离子），X-射綫的方法、化学的方法和相律的方法具有重要的意义。

对于可溶于水的化合物，测定其导电度是一种簡便而有效的方法。溶液的导电度决定于溶液中的离子数及移动速度。假如在稀釋的水溶液中，分子导电度主要与各分子的电离度，即所生成的离子数有关。因此测定各种化合物的分子导电度，可以推知其离子数，根据离子数可以判断某种化合物中是否有絡离子存在。例如根据BaCl₂及MgBr₂的测定，其分子导电度分别为260及235。假如K₂SO₄及K₂[PtCl₆]的分子导电度也大致在260左右时，則可推知这些化合物的离子数为3，因而可知有[SO₄]²⁻及[PtCl₆]²⁻等絡离子存在。当然分子导电度在一定程度上受鍵性的控制，因此BaCl₂、MgBr₂及K₂SO₄等的分子导电度不完全一致。

在溶液中，由于某些盐类的加入，往往使存在于其中的部分盐类的溶解度显著增加。在这种情况下，一般与部分的盐类形成可溶性絡合物有关。例如于含U⁶⁺的酸性溶液中，加入NH₄OH，使成碱性时，則生成黃色的(NH₄)₂U₂O₇沉淀，这种沉淀当加入(NH₄)₂CO₃或NaCO₃等碳酸盐时，則形成(NH₄)₄[UO₂(CO₃)₃]或Na₄[UO₂(CO₃)₃]等可溶性絡合物而溶解。TR和Th可能有类似的情况，即当溶液中有大量[CO₃]²⁻存在时，TR和