

元素地球化学

刘英俊 曹励明 李兆麟 编著
王鹤年 储同庆 张景荣

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书是继《地球化学》出版之后,又一部地球化学方面的基础理论及兼具应用的著作,它为地球化学的各论部分,系编著者在多年教学和科研的基础上,参阅了大量国内外的最新文献而写成。

全书除绪论外,将自然界所有化学元素划分归并为十章,在每章里分别对各种化学元素的地球化学性质、分布分配、迁移和存在形式以及在各种地质条件下分散富集的规律等进行了系统完整的阐述,从中可以全面地了解各个元素在地壳中迁移活动的全部历史,为找寻勘探各种元素的矿床、矿石的综合利用和环境保护、海洋开发、农业土壤等方面,提供了基本的理论根据。

该书适用于地质、冶金和环境保护、海洋、土壤等部门的生产、科研、教学人员以及高等院校有关专业的高年级学生和研究生参考。

元 素 地 球 化 学

刘英俊 曹励明 李兆麟 编著
王鹤年 储同庆 张景荣
责任编辑 李增全 谢洪源

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

*

1984年10月第一版	开本: 787×1092 1/16
1984年10月第一次印刷	印张: 34 1/2
印数: 精 1—2,450	插页: 精 3 平 2
平 1—5,300	字数: 812,000

统一书号: 13031·2685

本社书号: 3695·13—14

定价: 布脊精装 9.10 元
平 装 8.10 元

前 言

地球化学除了研究化学元素共同的一般性问题外,还须探讨各个化学元素的具体地球化学特性,后者属于元素地球化学的任务。元素地球化学是地球化学中有机的组成部分,它具有重要的理论和实际意义。为使有关人员对各个化学元素的地球化学性质和历史有一完整、全面的了解,使自然界中所有化学元素更好地为祖国“四化”建设服务,继《地球化学》一书出版之后,我们特在历年教授本门课程的基础上,又编写了此书。

编写过程中,中国科学院地球化学研究所的许多同志给予大力支持和帮助,提出了很多宝贵的意见,涂光炽、郭承基教授等在百忙中审阅了全部书稿。编写工作中,始终受到校系领导的关怀,徐克勤、张祖还、郭令智和王德滋等教授的指导和鼓励,书中全部图件承徐富林同志清绘,教研室许多同志参加了讨论和协助誊写,在此一并致谢。

本书由刘英俊、曹励明、李兆麟、王鹤年、储同庆、张景荣六同志分工执笔完成。各元素分工编写情况如下:刘英俊编写了绪论、钒、钪、钨、镉、镓、铟、铊、锗、硒、碲、铼;曹励明编写了硅、铝、镁、钙、锶、钡、砷、锑、铋、汞、碳、磷、氮、氢、惰性气体;李兆麟编写了钠、钾、铷、铯、铊、铀、钍、钷、钆、铈、镧、铪、铌、钽、钨、铼、金、银;储同庆编写了钇、稀土、铜、铅、锌、溴、碘;张景荣编写了钛、铬、锰、铁、钴、镍、锡、钨、铂族。全部书稿编写完成之后,由刘英俊、曹励明统一校核和整理,马东升参加了定稿协助工作。

元素地球化学内容十分丰富、广泛。由于我们业务水平所限,资料搜集不够全面,因此书中不足和欠妥之处恐所难免,敬希读者批评指正。

南京大学地质学系地球化学教研室

1980年8月

目 录

前言	
绪论	1
第一章 造岩元素	6
第一节 硅	6
第二节 铝	12
第三节 镁	19
第四节 钙	24
第五节 钠	30
第六节 钾	40
第二章 铁族元素	50
第一节 钛	50
第二节 钒	58
第三节 铬	65
第四节 锰	77
第五节 铁	86
第六节 钴	101
第七节 镍	112
第三章 稀有稀土元素	125
第一节 锂	125
第二节 铍	137
第三节 铷和铯	154
第四节 铌和钽	169
第五节 锆和铪	179
第六节 钪	187
第七节 钇和稀土元素	194
第四章 放射性元素	216
第一节 铀	216
第二节 钍	228
第三节 镭	235
第四节 氡	238
第五章 钨钼族元素	242
第一节 钨	242
第二节 锡	252
第三节 钼	264
第四节 铋	276
第六章 亲铜成矿元素	283
第一节 铜	283

第二节	铅	295
第三节	铋	304
第四节	金	311
第五节	银	320
第六节	砷	326
第七节	锑	332
第八节	汞	336
第七章	铂族元素	343
第八章	分散元素	360
第一节	铟	360
第二节	铊	366
第三节	镉	372
第四节	镓	378
第五节	铷	387
第六节	铯	393
第七节	铕	399
第八节	铈和铈	407
第九节	铈	415
第九章	矿化剂及卤素元素	422
第一节	硼	422
第二节	碳	428
第三节	氮	434
第四节	磷	442
第五节	氧	450
第六节	硫	458
第七节	氟	471
第八节	氯	481
第九节	溴	490
第十节	碘	496
第十章	氢及惰性气体元素	502
第一节	氢	502
第二节	惰性气体元素	510
参考文献		518

绪 论

一、元素地球化学的研究任务和内容

在“地球化学”一书中,已经概要地阐述了地球化学的若干一般性问题,而本书则主要是讨论各个元素的地球化学特征。

元素地球化学是地球化学这门学科的重要组成部分,是地球化学的传统研究方向之一,是以地球化学的一般理论原理为指导,来深入研究探讨个别元素的地球化学问题。

元素地球化学的基本任务是:根据化学元素本身的特性来阐明周期表中每一个元素在地球各部分以及宇宙天体中的分布分配情况,在各种地质作用过程中的性状,同其它元素的结合、迁移、集中和分散的规律和原因、形成矿床的条件及在各类地质体中的存在形式,完整地了解每个元素在自然界活动和演化循环的历史,它在找矿勘探、矿石综合利用和环境保护、海洋开发、农业、土壤等方面,都有着十分重要的意义;同时在解决许多地质问题,特别是成岩成矿作用的各种理论问题中,也愈来愈显示出其重要的作用。

元素地球化学的内容相当广泛,主要包括以下几个方面:

1) 元素的物理、化学和晶体化学性质。包括元素的原子结构、同位素、化合价、元素的原子和离子半径、离子类型、极化性质、电负性、能量系数以及与其它元素的关系、所构成矿物的晶体化学性质和类质同象关系等。根据元素的这些主要地球化学参数,可以从本质上阐明在各种地质作用过程中元素行为的特征。

2) 元素在自然界的分布和分配。研究元素在宇宙、星球、陨石及地球中的丰度和元素在地壳中及不同岩石类型中的平均含量,并进行对比,分析其在各种不同地质体中分配的不均匀性及其地球化学意义,阐明元素分布的规律。

3) 元素的迁移形式及赋存状态。探讨地球化学作用中元素的迁移方式及其化学反应过程,以及化学反应时温度、压力、酸碱度、氧化还原电位和热量变化等物理化学条件,揭示元素在自然界中各种可能的赋存形式以及各种形式所占的比例等。

4) 元素的演化循环历史。研究元素在各种地质作用过程中表现的行为特征,将之串联起来构成元素的自然演化历史,从时间上、空间上分别进行阐明,特别是着重阐明元素在地壳范围内,内生、表生(包括生物)和变质作用三个演化循环阶段的行为规律。

5) 元素的富集途径及主要矿床类型。在以上研究的基础上,总结出该元素在地球化学作用过程中的重要性和主要的富集条件以及找矿方向;随着环境科学的兴起,还应研究阐明元素在生态系统中各个环节的行为及其影响。

二、元素地球化学的研究方法

地球化学的研究方法,对于元素地球化学研究来说都是完全适用的。为了完成元素地球化学的研究任务,特别要强调指出以下几点:

1) 元素地球化学的研究,应密切地同地质结合起来。一般地质学、岩石学、矿床学、矿物学和晶体化学的研究方法,是元素地球化学研究最基本不可缺少的方法。元素在各种岩石中的分布、元素及矿物的共生组合以及元素存在的状态等,是保留下来的元素活动遗迹,是恢复元素活动历史本来面貌的不可缺少的实际资料,应认真进行积累。

2) 为了确定元素的含量分布及存在形式,需要大量而精确的分析资料。目前引用的具有高灵敏度、高精度、经济、迅速等特点的现代物理、化学的分析测试方法,是元素地球化学研究的基础。正是由于这些方法的不断完善提高,才得以发现很多过去了解得较少的元素地球化学规律。

3) 各种地球化学模拟实验(包括常温常压、常压高温、高温高压等实验方法),对于了解元素在自然地质作用中的迁移形式、沉淀富集条件、矿物的形成条件和稳定范围、相变以及元素的地球化学行为等是很重要的手段,因此愈来愈被广泛地采用。

4) 运用物理化学、热力学的基本理论分析元素的地球化学规律性更为有效,相律、自由能、生成热的计算及其它热力学分析计算方法,可以从理论上分析地球化学作用能否进行和进行的限度等。元素在共存相(矿物)之间分配的研究,也需热力学的原理来进行阐明。

5) 随着实验测定手段的发展和热力学方法的采用,分配系数成为元素地球化学研究中处理各种人工、天然地质相中元素分配数据的常用手段。根据元素的分配系数和矿物中的浓度,能推知不复存在的岩浆或矿液中的元素浓度,并可用来作为地质温度计等。

6) 在研究元素地球化学时,经常对地球化学作用过程中性质相近似元素的对比值和元素的共生组合关系,赋予突出的地位,由于元素对比值和元素共生组合可灵敏地反映作用的条件变异,因此常以它作为成岩成矿作用重要的地球化学指示标志。

7) 元素地球化学研究,经常遇到大量的样品分析数据,而数据处理问题是一个重要的环节。为了科学地利用数据,正确地解释、推断目前已较普遍地运用具有显著优点的数理统计和电算方法,恰当地应用这些方法,无疑有助于全面、深刻、科学地反映元素的地球化学活动规律。

三、元素地球化学研究概况

元素地球化学方面的研究工作很早就开始了。在地球化学学科发展的早期阶段,主要侧重于元素地球化学的研究。随着科学技术的进步,自本世纪三十年代开始,出现了一系列稀有元素地球化学的著作;二次大战之后,由于对稀有元素资源日益增长的需要,对稀有分散和放射性元素地球化学的兴趣,仍然有增无减,所以在相当长一段时间,对整个地球化学曾主要理解为稀有元素的地球化学,其它元素研究所占的比重较小。而且多数作品都是统计性的,多仅限于岩石及矿物中元素含量分布的研究,很少考虑到决定元素地球化学历史的发展与演化过程。

自六十年代以来,元素的地球化学研究,发生了很大的改变,无论在理论研究上或生产实践上都有着新的进展。在这个阶段中,陆续出版了一些单个元素的完整著作,研究内容不断扩大和深入,使这个地球化学的古老分支领域,进入了一个崭新阶段。目前,元素地球化学的发展也同其它地球化学分支一样,有如下几个特点:

1) 研究领域不断扩大,深入研究的元素种类增多。由于分析测定方法的改进,许多过去不能精确测定的、分布量少而且分散的元素,甚至它们的同位素组成,都可以进行富有成效的研究;而且空间分布上既研究陆地岩石和陨石中的元素,也研究海底及月球岩石的成分。由于区域地球化学研究的深入和扩大,也促使元素地球化学走向全球性的研究,同时还扩展到地壳深部及上地幔物质组分的研究。

2) 不再像过去那样只停留在元素分布方面的数据积累,而是广泛地应用物理、化学、晶体化学等方面的新成就。由元素的原子结构、物理、化学、晶体化学等性质出发,从本质上阐明元素分布和活动的规律性,同时把元素的活动与作用过程的物理化学条件联系起来,一方面研究元素在不同物理化学条件下的表现,另一方面利用元素活动的规律及其变异反过来阐明成岩成矿时的物理化学条件及作用的机制,后者特别是大量地研究了元素对的比值及元素配分的变化。

3) 现代元素地球化学的研究,既加强了理论的研究,也注意了生产上的需要。在生产实践上主要是为找矿及综合利用提供依据,某些元素的浓度或组合分布,可以作为找矿的地球化学标志;对矿床伴生元素的研究,扩大了矿石综合利用的远景,可使贫矿变富矿,一矿变多矿;元素地球化学研究还广泛地应用于环境质量的评价和环境污染及有关地方病的防治。理论上主要通过元素地球化学研究来探讨岩浆起源、成矿物质来源和地球的化学演化等问题,稀土配分的研究是后者明显的实例。同时元素的地球化学循环也得到了进一步地完善和更多地建立。

4) 目前元素地球化学的实验已成为相当活跃的一个方面。对于元素在不同温度压力和酸碱度下的活动情况,得到了科学的验证;对于元素的迁移形式、成岩成矿过程中元素的行为研究,都进行了大量的工作。目前正在向多组分体系实验及挥发分对研究体系的影响等方面发展,使其日益接近自然条件,因而使元素地球化学问题的讨论越来越深入。有关的地球化学实验,特别是阐明有用元素在地质作用过程中分散、富集和成矿条件的研究,将越来越占着重要的地位。

5) 在元素地球化学研究中,目前,数理统计及电子计算机已得到比较广泛的应用,从此减少了在整理大量分析资料时人为因素造成的偏差,使对某一地区的岩石或地质体的元素平均成分的认识更加深入了一步,而且也已用之来处理各种地质信息,帮助寻找盲矿的标志,其潜在优越性正在获得充分的发挥。

必须指出,当前元素地球化学的研究进行得尚很不平衡,有一部分元素特别是一些稀有分散元素,近二十年来进行了大量的研究,取得了比较显著的成就;相反对大量存在的造岩元素以及许多有色、黑色等金属成矿元素却研究得很不充分,尚缺乏系统完整的地球化学专门著作。

对近代元素地球化学的发展,做出卓越贡献的国外学者,首先应推 V. M. 戈尔德施密特。在他的名著《地球化学》一书中,几乎讨论了所有化学元素的地球化学行为。比较系统总结的还有 B. И. 维尔纳茨基和 A. E. 费尔斯曼的著作。K. 兰卡玛(1950)和 Th. G. 萨哈玛编写的《地球化学》,对每一种元素的地球化学给予了详细的叙述。A. П. 维诺格拉多夫(1957)曾全面论述了土壤中稀有和分散元素的地球化学。此后,苏联科学院稀有元素矿物学、地球化学和结晶化学研究所编纂出版了《稀有元素的地球化学》,美国哥伦比亚大学 R. W. 法尔布里基主编了包括某些个别元素地球化学专册的丛书。新近 K. H.

魏德波尔主编的《地球化学手册》，系统整理了各个元素的地球化学资料。这些乃是国外元素地球化学的代表性经典文献。

当前，元素地球化学研究发展的重要趋势是，同位素地球化学互相配合，对地球化学的许多基本问题，如元素起源，太阳系和地球起源与演化、成岩成矿作用机制等进行探索。

总而言之，元素地球化学目前仍处于发展阶段，有关的理论尚待确立，实际应用也有待发展，摆在我们面前的一系列急待深入研究的问题，预料在不久的将来它将会获得更加突破性的进展。

四、元素的发现和利用简史

人类对各种化学元素的认识，是随着生产的发展而不断深入的。随着生产和科学技术的日益发展，人类对元素的认识乃逐渐提高。因此，化学元素的发现是经历过比较漫长的历史时期的。据有关书刊记载，对元素发现的经过，大致可分为下列若干历史阶段：

1) 公元前(古代人民所认识的化学元素)：计有 Au、Ag、Pb、Fe、Sn、Hg、Cu 等金属以及碳和硫磺两种非金属。

2) 公元前至十七世纪末：主要是 As、Sb、P、Pt 等元素，它们虽没有上述元素那么悠久，但其历史迄今也在数百年以上。

3) 十八世纪的化学元素：到了十八世纪，随着资本主义兴起，生产迅速向前发展。在十八世纪，人们接连发现了 H、N、Ti、Cr、Mo、Te、W、U、Mn、Cl、Co、Be、Bi、F、O、Ni、Zn、Zr 等元素。

4) 十九世纪的化学元素：在十九世纪，随着工业革命的迅速发展，为大量新元素的发现提供了技术条件，如 Ac、Al、Ar、Ba、B、Br、Cd、Ca、Ce、Cs、Dy、Er、Gd、Ga、Ge、He、Ho、In、I、Ir、Kr、La、Li、Mg、Nd、Ne、Nb、Os、Pd、Po、K、Pr、Ra、Rh、Rb、Ru、Srn、Sc、Se、Si、Na、Sr、Ta、Tb、Tl、Th、Tu (Tm)、V、Xe、Yb 等五十种元素都是在这个世纪发现的，它们的发现速度和数目达到了最高峰。

5) 二十世纪的化学元素：本世纪，随着生产的发展，人们又发现了几种较难发现的新元素(如 Rn、Eu、Hf、Lu、Re 等)，到四十年代人们已发现了存在于地球上所有的天然元素，甚至没有稳定同位素的 Tc、Pm 二元素也被发现了；随后又人工合成制得了目前为止已知的 105 号所有元素。

关于世界上化学元素的利用历史，根据统计资料，截止十九世纪末，人类利用的元素仅仅 22 种；而自 1900—1970 年的七十年间，被利用的元素为 49 种，即到 1970 年为止，世界上已利用的元素数共计为 71 种。目前我们正处在力求提取利用周期表内所有化学元素的时代，这一任务在不久的将来一定能够完成，而且元素的应用范围必将不断得到扩大。

五、元素地球化学在我国的发展

我国历史悠久，有关元素地球化学知识的萌芽，早在远古时期即已开始，但由于反动的社会制度的束缚，长期没有正常发展。只是对某些金属成矿元素的集中和分散以及它们在时空分布和运动规律方面，积累了一些初步的地球化学资料。

解放后,随着地质勘探事业的蓬勃发展,为元素地球化学研究创造了极为有利的条件。我国在元素地球化学研究方面,是从稀有、稀土元素开始的。五十年代末部分研究成果发表,1963年出版了《中国铌、钽、稀土矿床、矿物及地球化学》和《中国锂、铍矿床、矿物及地球化学》两部专著,此后,南京大学地质系和中国科学院地球化学研究所相继发表了华南花岗岩类中微量元素的地球化学,1972年召开了全国稀有元素地质学术会议,总结交流了我国在稀有元素地球化学方面的研究成果,对进一步寻找这些元素的矿床起了良好的促进作用。最近,由于适应寻找富铁矿和层控矿床工作的需要,又编写了《铁的地球化学》和《中国层控矿床的地球化学》等书,这些都标志着我国元素地球化学的研究,正朝着更深、更广的领域发展。

在我国,元素地球化学正在受到普遍重视,许多专题研究正在广泛开展,高等学校开设了元素地球化学课程,中国矿物岩石地球化学学会成立了元素地球化学专业委员会,这些都将有力地推动研究工作不断向前发展。

由于元素的种类很多,对其分类存在着各种不同的方案,为了便于对比,本书特将地球化学性质相近的元素并为一章(共分为十章)而分别进行叙述。元素地球化学的内容十分丰富,本书不可能详细地讨论每个元素的所有地球化学问题,而只能针对各个元素的特点对其主要的地球化学特征作一概要的介绍和论述。

第一章 造岩元素

第一节 硅

一、硅的地球化学特征

硅位于元素周期表第三周期第四族中，它有三个稳定的同位素，相对丰度分别是 Si^{28} ——92.18%， Si^{29} ——4.71%， Si^{30} ——3.12% 和一个放射性同位素 Si^{32} 。

硅的地球化学参数列于表 1-1 中。

表 1-1 硅的地球化学参数表

元素	原子序数	原子量	原子体积 (厘米 ³ /克原子)	原子密度 (克/厘米 ³)	熔点(°C)	沸点(°C)	电子构型	电负性	地壳丰度 (ppm)
Si	14	28.09	12.1	2.33	1410	2355	3s ² 3p ²	1.9	281,500
地球化学 电价	原子半径 [Å (12配位)]	共价半径 (Å)	离子半径 [Å(6配位)]	电离势 (电子伏特)	还原电位(伏特)			离子电位	EK 值
4-, 4+, (2+)	1.176	1.126	0.42 (4+) 2.71 (4-)	8.149	$\text{SiF}_6^{2-} \rightarrow \text{Si} + 6\text{F}^{-}, -1.2$			9.5(4+)	8.60 (4+)

说明:

- (1) 元素的地壳丰度据 S. R. 泰勒 (Taylor, 1964), 即 Σ K 值;
- (2) EK 值据 A. A. 萨乌科夫 (Сайков, 1953);
- (3) 地球化学电价据 H. J. 罗斯勒等 (Rösler, 1972) 的“地球化学表”表-47, 其中黑体字为最重要的地球化学电价, 带括号者为不重要的地球化学电价;
- (4) 表中其余参数均引自“元素周期表”(南京大学化学系编印, 1974);
- (5) 电离势均为第一电离势;
- (6) 离子电位为电价/离子半径的商;
- (7) 离子半径, 当配位数为 4 时, 修正值为 -6%; 配位数为 8 时, 修正值为 +3%; 配位数为 12 时, 修正值为 +12%;
- (8) 本书各元素的地球化学参数表, 除特别标明者外, 数据来源均与本表相同。

硅在地壳中分布很广, 它在所有元素丰度分布的顺序上, 仅次于氧占第二位, 它也是岩石圈上部最主要的带阳电荷的元素。从地壳向地核过渡, 硅的含量逐渐下降, 这是因为硅的密度小 (2.33), 使它不能大量集中到地球深处有关。硅是典型的亲氧元素, 在地壳中由于氧化作用的结果, 金属硅实际上在任何地质作用中都是不存在的。它主要与氧结合形成硅氧四面体 $(\text{SiO}_4)^{4-}$, 并由硅氧四面体以各种形式结合生成不同的硅酸盐矿物* 所以地壳中的硅主要是以硅酸盐矿物的形式分布在各种类型的岩石中, 以游离硅氧——

* 参看南京大学地质学系编著的《地球化学》一书 224 页。

SiO_2 形式分布的硅仅占次要地位。据费尔斯曼计算,硅酸盐矿物约占地壳总重量的 75%,游离硅氧 12% (主要是石英和蛋白石)。由此可见,硅特别是硅酸盐矿物在元素地球化学中所起的重要作用。硅的地球化学,实质上就是硅酸盐与硅氧的地球化学。

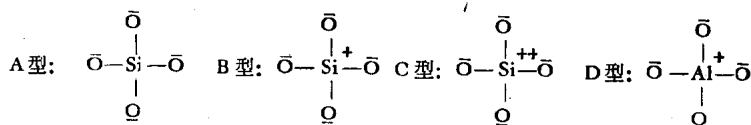
因为硅的离子半径是 $0.39 \text{ \AA}$, 氧的离子半径是 $1.32 \text{ \AA}$, 所以一个硅的阳离子可以被四个氧的阴离子所包围, 构成硅酸盐矿物中最稳定的基本构造单位——硅氧四面体。在硅酸盐矿物晶格中, 硅与氧的结合较之其它阳离子与氧离子的结合要强得多。

在地壳中硅之所以能与氧形成大量的氧化物及含氧盐, 这与硅和氧的电离势大小有关。已知硅最外层电子的排列顺序为 $\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$, 氧的排列为 $\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$ 。以常见的石英—— SiO_2 为例, 它是由两个氧原子和一个硅原子组成。由于硅的第三和第四个电子的电离势很高 (I_3 ——769.1 千卡, I_4 ——1036.6 千卡), 而氧的第二个电子的电负性也很高 (561 千卡), 因此硅只能失去两个电子, 氧则各获得一个电子, 只有这样石英中硅和氧的结合在能量上最有利。因为这时在电子层构造上硅是 $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$, 氧是 $\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$, 即 Si^{2+} 、 O^{2-} , 所以石英中含的是正 2 价的硅和负 1 价的氧。从电离的角度来看, 把硅当作 4 价阳离子、氧当作 2 价阴离子是不对的, 因为矿物中并非全部都是离子键, 实际上往往只有一半离子键, 另一半是共价键。

例如镁橄榄石—— Mg_2SiO_4 , 这是一个最简单的硅酸盐矿物, 它由一些孤立的硅氧四面体所组成, 四面体之间由镁离子起着连结作用, 而镁离子本身则被六个大的氧离子所包围, 这就表明氧和硅以及氧和镁之间的键性是不同的。因为每一个氧都有一个键与硅相连, 与镁只有 $1/3$ 个键相连。因为镁失去一个电子只需要消耗 260 千卡的能量, 而硅失去一个电子要消耗 592 千卡的能量, 所以硅与氧形成离子键时所消耗的能量, 比镁与氧形成离子键时所消耗的能量要大得多。事实上镁橄榄石的构造特点已经证实, 氧是负 1 价的, 它与硅之间应当是共价键的关系, 与镁之间是离子键的关系。

在所有硅酸盐矿物中, 氧都是负 1 价的离子, 它不管是在简单四面体或复杂的岛状、环状、链状、带状、层状和架状四面体中都一样, 可见这并不是偶然现象, 这个特点首先取决于氧有形成负 1 价离子的趋向, 硅氧四面体的形成就是由氧的这个特性所促成。当有大量易于失去电子的元素存在时, 使所有的氧变成负 1 价离子后, 氧为了保持它在能量上处于有利地位, 能够与硅形成完全的共价键。当易于失去电子的阳离子数量较少时, 某些氧离子为了使它能转变为负 1 价的离子, 又可以从硅原子中获得一个电子, 产生一个离子键, 其余三个电子仍然是共价键。如果没有易于失去电子的原子存在, 则氧所需要的电子就得全部从每个硅原子中获得两个电子, 使硅氧四面体构成两个离子键和两个共价键。

而硅电离的程度, 必然要影响到一定类型硅酸盐构造的形成。在硅酸盐的主要构造中, 硅氧的组合形式有以下四种:



A 型属于孤立四面体, B 型属环状及链状四面体, C 型属架状四面体, D 型是可以替代 C 型的另一种型式。A + B 型可构成岛状四面体, 2B + C 型构成带状四面体, B + C 型构成层状和双环状四面体。

当硅从原子状态电离为 Si^+ 和 Si^{2+} 时, $\text{Si}-\text{O}$ 之间的距离必然缩短。如 A 型的平均距离为 $1.70 \text{ \AA}$ (石榴子石为 $1.77-1.66 \text{ \AA}$, 锆石为 $1.70-1.68 \text{ \AA}$), B 型的平均距离为 $1.61 \text{ \AA}$ (绿柱石为 $1.68 \text{ \AA}$ 或 $1.60 \text{ \AA}$), C 型的平均距离为 $1.59 \text{ \AA}$ (β 石英为 $1.61 \text{ \AA}$, α 石英为 $1.59 \text{ \AA}$, 正长石为 $1.58 \text{ \AA}$), D 型的平均距离 $1.7 \text{ \AA}$ (正长石为 $1.68 \text{ \AA}$)。

因为各种硅酸盐构造都与它形成时的条件有关,所以在不同介质的条件下,甚至相同元素也可以构成不同的化合物。例如在岩浆熔融体中,由于元素之间可以直接发生相互作用,其作用将取决于元素之间的电子亲和力。而在热水溶液中由于有溶剂的存在,这时元素之间电子的重新分配则通过溶剂间接地进行,这样就会产生另一种结晶方式。

应当指出,虽然绝大多数硅在地壳中只与氧化合,但其它类型的硅化物还是有存在的可能,如文献中经常有关于地球上存在含氮、硼、氢和碳的硅化物的报道,目前尚不能完全证实这种报道的可靠性。硅的卤化物是很有可能存在的(如游离的和呈盐类型式的四氯化硅(SiF_4)在自然界中肯定是存在的)。硅的氟化物在火山活动与接触作用中,无疑起着显著的作用,它最后可迅速地转变为一种含硅氧氟化物类质同象杂质的硅酸盐矿物。

据 L. H. 阿列尔 (Aller, 1961) 计算,硅的宇宙丰度对数值为 7.5 ($H = 12$)。应当指出,在大气物理和宇宙化学中,计算元素在宇宙体中的原子丰度,多半以硅原子为 10^6 来表示该元素的原子数。之所以选择硅作对比,是因为它分布比较广泛、难以挥发,而且在星体物质光谱分析时又易于测定的元素。

硅在陨石和地壳的硅酸盐矿物中,都同样具有比较高的含量。在大多数陨石中,硅主要含在橄榄石和辉石内,例如无球粒陨石中的橄榄石含 SiO_2 为 37.2% ,顽火辉石为 55% ,古铜辉石为 53% 。据 K. C. 康德 (Condie, 1973) 的统计,在贫钙无球粒陨石中, SiO_2 的平均含量为 52.56% ,富钙无球粒陨石为 48.65% 。在球粒陨石中的 E 群为 40.31% , H 群为 36.17% , L 群为 39.49% , LL 群为 39.9% 。碳质球粒陨石的 I 型为 22.56% , II 型为 27.57% 。在石铁陨石中的橄榄陨铁为 18% ,中铁陨石为 24% ,在铁陨石中 SiO_2 含量都在 30ppm 以下。而玻陨石中的含量则高达 73.87% ,后一含量与地壳中花岗岩及流纹岩的硅含量很接近。

表 1-2 月球物质中硅氧的平均含量(%)

宇宙飞船	玄武岩和辉长岩	角砾岩	月壤	总含量范围
阿波罗-11	40.5	41.5	42.8	35.9—45.0
阿波罗-12	39.6	41.9	41.9	35.1—61.0
阿波罗-14	49.4	49.4	48.1	48.0—49.2
阿波罗-15	45.9	46.1	46.1	44.0—48.8

表 1-2 中的数值表明:位于月海(阿波罗-11 和 12)的所有样品中, SiO_2 含量都低于月球高原(阿波罗-14 和 15)的样品。在高原上的样品中硅氧的含量较高,似乎是因为这些样品中斜长石含量较高所引起。

二、内生作用中硅的地球化学

在地壳火成岩中, SiO_2 的含量大约是 $35-85\%$ 。图 1-1 中 SiO_2 含量的频率有两个

峰值,一个在 52.5%, 另一个在 73% 的位置上。最高一个峰值主要反映花岗岩和碳酸岩中的含量,第二个峰值代表的是玄武岩中的含量。关于 SiO_2 在火成岩中的分布模式, L. H. 阿伦斯 (Ahrens, 1965) 指出,尽管其它主要元素多属正偏态分布,但硅则属于负偏态分布 (图 1-2)。

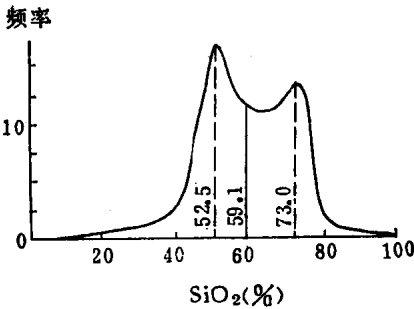


图 1-1 火成岩中硅氧分布的频率
(据仿巴什, 1962)

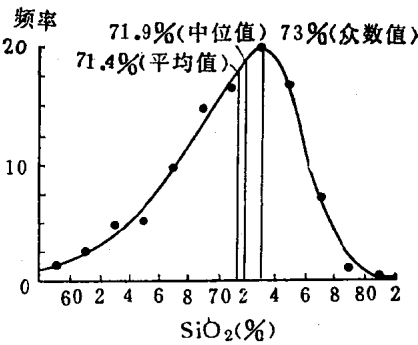


图 1-2 在 797 个花岗岩中 SiO_2 含量的负偏态分布 (据阿伦斯, 1965)

在岩浆结晶分异过程中,开始时温度较高,以后则逐渐下降;而硅酸盐矿物就是按照它们的熔点高低,先后从岩浆中析出各种不同构造的硅酸盐矿物*。

从正常钙硷性岩浆分异系列,我们清楚地看到硅氧含量表现出有规律的变化。从纯橄榄岩 (它是近似于地幔成分岩石的代表) 开始,经过辉长岩、闪长岩到花岗闪长岩和花岗岩 (后两者是岩石圈上部岩石的代表),其中 SiO_2 含量分别是 40.49, 48.24, 56.77, 65.01, 70.18%。正是由于火成岩中硅含量有这种明显的变化规律,才使人们有可能利用它作为指示岩浆分异程度的一个可靠标志。

据 A. A. 别乌斯 (Beyc, 1972) 的统计,在正常结晶分异系列中,硅的前进富集作用可表示如表 1-3。

表 1-3 硅的前进富集作用表
(据 A. A. 别乌斯, 1972)

岩石类型	硅的相对含量	硅的相对富集(%)
辉长岩	100	
玄武岩		
闪长岩	117	+17%
安山岩		
花岗闪长岩	132	+15%
花岗岩	148	+16%

表 1-3 中的数值说明,岩石从一个类型过渡到另一个类型,硅的含量平均要增加 15—17%。

在硷性岩浆系列中,当硅的含量正常时可产生正长岩及粗面岩。硅含量不饱和时则形成霞石正长岩、响岩及其它似长石类的岩石。据 A. A. 别乌斯统计,这类岩石中 SiO_2 的平均含量分别是正长岩 28.2%,粗面岩 28.9%,霞石正长岩 25.7%,响岩 26.6%。在硷性岩

* 参看南京大学地质学系编著的《地球化学》一书 221 页。

系列中的硅含量与钙硷性系列中的闪长岩和石英闪长岩的含量 (26.2% 和 25.5%) 相当。

富石英伟晶岩和细晶岩是花岗岩岩浆晚期结晶作用的产物, 石英又是热液矿床和石英脉中一种最重要的脉石矿物。实验和理论资料表明 (图 1-3), 在大多数压力条件下, SiO_2 在水中的溶解度是随着温度上升而增加的, 只有在接近水的临界点时才例外。

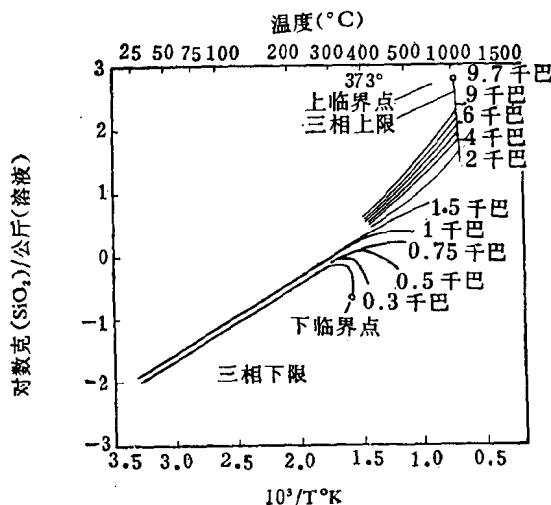


图 1-3 水中石英的溶解度综合图解(据贺伦)

H. D. 贺伦 (Holland) 还指出: 在相应的温度条件下, SiO_2 的其它同质多像体的溶解度比石英高得多。现有资料表明, SiO_2 的所有同质多象体的溶解度, 实际上不受所有地质环境中可溶盐的浓度和水溶液的 pH 值的影响。

根据以上 SiO_2 溶解度的资料, 并结合含石英热液矿床形成的温度与压力梯度, 可以认为绝大多数石英脉形成的温度应当是 $\geq 400^\circ\text{C}$ 。

三、表生作用中硅的地球化学

根据二氧化硅和硅酸盐矿物在风化作用中的行为, 可将它们划分为以下三种不同的类型: 1) 适于溶解的硅酸盐 (如橄榄石、辉石和角闪石等), 在土壤剖面中将首先被分解。2) 不易分解而易转变为粘土矿物的硅酸盐 (如长石和云母), 抗风化的能力以钾长石比斜长石强, 钠长石比富钙长石的变种强。这种转变作用的机制是极其复杂的, 因粘土矿物的形成主要取决于气候、地形、母岩和时间等因素。3) 轻度溶解 (基本上是稳定) 的矿物 (如石英), 在所有其它矿物分解或转变为粘土以后, 它仍可保留在土壤剖面中, 这是由于它的溶解度很低, 分解得极其缓慢之缘故。

表生带中的水、氧和碳酸都是促使硅酸盐矿物和石英分解的重要因素。当硅酸盐的结晶格架被破坏时, 分解出来的硅氧, 最初是硅氧的水溶胶, 也就是说在天然水中硅主要是以未离解的硅氧分子形式存在, 只有在硷性的水中才能出现硅酸根 HSiO_3^- 的离子。

在自然界中水凝胶因含有各种杂质元素而被形成具有黄、褐、红、绿、黑等各种颜色的蛋白石变种。在 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型的蛋白石中, 凝胶的质点虽然与石英相似, 但它的特性与石英晶体不同, 胶体质点是由它的表面特性所决定。所以蛋白石与石英比较, 它与玉髓的

特点更接近些。

各种自然水几乎都是可溶性 SiO_2 不饱和水。据测定在河水中 SiO_2 的含量从 2—3 ppm 到超过 80 ppm, 而世界河水的平均含量大约是 13 ppm。至于在土壤水中可溶性 SiO_2 含量比河水大得多, 但雨水的稀释作用及蒸发作用对土壤水 SiO_2 含量影响很大。地下水中的 SiO_2 的含量变化很大, 基本上是含水层岩石性质的函数, 如在石灰岩含水层的地下水中, SiO_2 的含量就很低, 而来自热泉的地下热水就具有比较高的 SiO_2 含量。有些热泉的浓度可高达 400 ppm, 当这些水因出露地表而冷却时, 由于过饱和作用会使 SiO_2 产生硅华和蛋白石硅华的沉淀。这种热泉中 SiO_2 含量高的原因可能是温度提高了硅氧的溶解度, 但有些热泉因产于含玻璃质的火山岩中, 泉水与这种岩石反应, 通过水解作用会从岩石中析出大量的 SiO_2 。

湖水中 SiO_2 的平均值为 2—10 ppm, 含量比较低而且会产生季节性的变化。当藻类繁殖的暖季, 表层水中 SiO_2 的浓度会被减少。在干旱地区的湖中可溶性 SiO_2 浓度一般比较高, 有时可达到 700 ppm。极端干燥的湖水可被硷化, 湖水中有含钠的硅酸盐, 其 pH 值可达 10 以上, SiO_2 含量达到几百 ppm。

海水中的硅氧分布表明, 无论是水平方向还是垂直方向上, SiO_2 含量变化都很大。在许多地方海水表层的 SiO_2 含量只有 1 甚至不到 1 ppm, 而在较深的海水中就很快上升到大约 6—9 ppm。一般认为海水中 SiO_2 含量的变化主要是生物作用的结果, 因为它与海水中的硅藻、放射虫, 含硅质海绵和珊瑚等有机体从海水中吸收 SiO_2 有关。当这些生物死亡后其遗体集中到海底, 经过分解 SiO_2 又重新进入到海水中。在各个海洋中可溶性硅氧的分布似乎是生物活动的函数。由于生物活动是有条件的, 它取决于海水的水平和垂直循环, 陆源碎屑物的特点和海底火山提供的物质等。已知太平洋的可溶性 SiO_2 含量就比大西洋高, 在太平洋地区很大范围内, 还覆盖有硅藻和放射虫软泥, 这似乎是因为太平洋中铁镁火山岩物质与陆源碎屑物质的石英质比值高于大西洋, 太平洋蒙脱石类及沸石类粘土的丰度亦高于大西洋; 可能正是这些因素造成了这两个地区可溶性 SiO_2 含量的差别。

在碎屑沉积物中多数砂岩和砾岩表明, SiO_2 含量都在 65—95% 左右, 大多数硅质岩石是石英砂岩、石英砾岩, 其中有些几乎全都由石英组成。自然界多数岩石往往含有少量粘土和其它矿物, 这样就使砂岩中 SiO_2 的含量降到 50% 以下。如果是磷酸盐和海绿石砂岩, 则 SiO_2 含量就降得更低。

在页岩中 SiO_2 含量变化也很大, 页岩中一般都含有较细的粉砂质, 许多所谓的页岩, 实际上是粉砂岩, 这种粉砂岩的特征是含有许多石英粉砂, 所以 SiO_2 含量较高。如果是钙质、磷酸盐、铁质的页岩, SiO_2 含量会有相应的下降。

化学成因沉积物中 SiO_2 含量最高的是燧石、硅土和硅华及与之有关的岩石, 这些岩石的 SiO_2 含量有时可达到 100%。当岩石中含有非硅质矿物的混合物时, 硅氧含量可下降至 64%。

石灰岩中含有一些 SiO_2 是正常现象, 硅在其中存在的形式有石英粉砂、砂粒、次生石英晶体或燧石结核。

在富铁沉积物中经常有含量不等的硅氧, 这取决于含铁建造的类型。在典型的前寒武纪层状氧化铁建造中, 就含有燧石的夹层, 整个岩石含 SiO_2 往往超过 50%, 但在氧化铁的个别层位中 SiO_2 的含量是低的。

在现代沉积物中,硅象在沉积岩中一样含量变化很大,其原因在于陆源碎屑物是一种很复杂的混合物。在它沉积的过程中无疑一定有很多胶状二氧化硅沉积在粘土矿物的边缘上,有一部分胶体甚至结合到粘土矿物的内部。应当指出,现代海洋中虽然有无机成因的硅氧沉积,但这种作用看来并没有有机成因的作用来得重要。已知硅氧的有机沉积作用在淡水中即已开始,可以产生比较纯的硅质沉积物,如硅藻土中 SiO_2 含量可达 90% 左右。在海相沉积物中硅藻软泥和放射虫软泥更占有重要的地位。

关于硅的生物地球化学,虽然已经有许多关于有机物中 SiO_2 含量的数据,但对其中硅所起的生物化学作用的机制还不太了解。

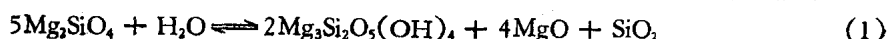
据 R. 赛弗 (Siever) 对现代有机体的研究,发现只有少数水生无脊椎动物能累积 SiO_2 , 在它的骨骼中,如放射虫、硅质海绵、有孔虫。多数动物似乎都是排泄出 SiO_2 而不是将 SiO_2 结合到它们的组织或硬壳中。

然而硅藻在数量上是重要的有机体,它利用水中可溶性 SiO_2 构成自己的骨骼。在许多维管植物的组织中,可以找到蛋白石硅氧,在木贼及某些草的茎中很易找到硅,如木贼的灰分中 SiO_2 含量高达 80%。竹子中含的无定形硅氧凝胶就是乳白石。蛋白石植物岩就是由植物构成的,其中含有无数各种形状极细的无定形硅氧凝胶。

四、变质作用中硅的地球化学

硅在变质岩中的分布表明,在不同类型的岩石中可以有很大的差别,例如石英岩中 SiO_2 的丰度为 97.3%,而大理岩中则只有 12.4%。但一般变质岩可按硅含量的高低大致划分为两类,一类是 SiO_2 含量在 60—70% 之间的高硅氧变质岩,它包括片麻岩、混合岩、片岩、榴辉岩、千枚岩和板岩。另一类是低硅氧变质岩, SiO_2 含量在 45—50% 之间,这包括角闪岩、和蓝闪石片岩。至于变粒岩中硅氧含量则可高可低,不能固定在某一类中。

在岩石发生变质作用过程中,硅的带入或带出作用都可能发生。例如橄榄石蚀变为蛇纹石的过程,按(1)反应进行的 SiO_2 是被溶液带出,而按(2)反应进行的 SiO_2 是被带入到



橄榄石 蛇纹石 析出到溶液中



橄榄石 由溶液带入 蛇纹石

岩石中。这表明在变质作用的前后,岩石中的硅氧含量往往会产生一定的变化。A. E. J. 恩格尔(Engel, 1958)发现美国埃迪伦德克山西北部的片麻岩中,从上部角闪岩到下部粒变岩, SiO_2 含量从 70% 下降到 66%。而在加利福尼亚的长石石英岩中。从下部到上部的角闪石角岩, SiO_2 含量则没有发生系统的变化。C. W. 本亨(Burnham, 1959)指出,美国加利福尼亚的克勒特默厄,高温接触变质作用经常伴随有硅氧的增加。

第二节 铝

一、铝的地球化学特征

铝位于元素周期表的第三周期第三族,在自然界中铝与硅一样都是以形成氧化物为