

地能学说在地质地球 化学研究中的应用

洪庆玉 著



DINENG XUESHUO
ZAI DIZHI DIQIU

HUAXUE YANJIU
ZHONGDE YING YONG

成都科技大学出版社

序 言

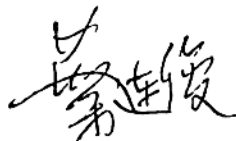
地质科学研究工作的基本点主要是两个方面：一个是地球的组成物质，另一个是这些物质的运动和能量。也就是说：一个是物质，一个是能量。从地质学的发展现状来看：人们对物质的研究，还是相对较多，因而理解也就更深刻一些，而对运动与能量的工作，则仍然比较薄弱，理解得也相对不够。但是，对物质的认识，终归是要从其运动的底蕴及能量的积累和转换方面下工夫，才能更确切地把握它、更深刻地认识它、更充分地应用它。这也正是当前地质科学中的一项核心课题。

现在，洪庆玉教授的《地能学说及其在地质地球化学研究上的应用》专著付梓问世了，这是值得欢迎的一件喜事，说明中国地质工作者对当代地质学中这一重要领域，又做出了重要的贡献，提出了自己的见解。

洪庆玉教授卅余年来对其地能学说，辛勤耕耘，锲而不舍，在晶体化学第二定律的基础上，运用费尔斯曼（1935）的能量系数公式，运用格伦（J.Green）（1959）的晶格能新概念，提出了计算矿物、岩石能量的新公式，式中“既包括了建造络阴离子的硅、铝、氧等，又包括了自由阳离子铁、锰、镁、钙、钾等，既包括了物质的质（ q ），又包括了物质的量（或 μ_a 、 μ_a' ）；把物质的质和量统一起来计算矿物晶格能或岩石能量。”洪教授认为地能作用“是地球化学能理论在：岩浆作用与岩浆岩，变质作用与变质岩，风化作用与沉积岩等方面能量转换的原动力”。总之，用其所阐明的地能学说探讨了地质学中的诸多重要问题。所以，这本专著的出版必将引发大家在这方面的研究与兴趣；促进中国地质学在这方面更多的开拓。记得刘英俊教授在其所著《地球化学》专著（1979）的绪言中曾说过：“地球化学中的能量研究是阐明地质作用的根本原因，无疑今后会继续重视和发展这方面的成就”。科学研究工作的兴旺，正是在其工作的园地内，不断地开拓，不断地前进，不断

地做出新的贡献。

对洪庆玉教授《地能学说在地质地球化学研究中的应用》专著的出版，
让我首先，第一个表示祝贺。

A handwritten signature in black ink, reading '蔡道安' (Cai Dao'an) from right to left. The characters are stylized and fluid.

1991.9.15

前 言

踏入长春地质学院读书后,由于院领导非常重视我们调干班学生,各科都安排知名专家、教授担任主讲老师,这些老师教书育人、言传身教,不畏年老体弱,带领我们爬山涉水跋山问石,探求地质科学的奥秘,给我留下难以磨灭的印象,对我终生从事教育事业,树立了光辉榜样和道德标准!

当进入《沉积岩石学》讲授时,我们的系主任业治铮教授说:鲍文反应系列,为什么先结晶能量大的矿物最容易风化?后结晶能量小的矿物反而不容易风化?地质学上的这类没解决的问题太多,我深信你们会逐个解决的!这既是号召,又是我们向地质科学进军的动员令!

导师的指引,为地质事业挚着的追求,使我在坚持正常学习生活中,完全利用休息时间查阅国内外资料奋战一年,1956年写成《论岩浆岩风化期长短的地球化学》。由于与苏联著名地球化学家观点相反,审稿拖延两年,多蒙地质学报主编孟宪民教授的爱护和支持才得发表。不久调石油学院任教,由于学院新建师资缺乏,我先后讲授《地质学基础》、《普通地质学》、《构造地质学》、《古生物地史学》、《结晶矿物学》、《普通岩石学》、《沉积岩石学》等课程,结合教学和国家对某些矿种的需要,相继又发表与此有关论文若干篇;1978年以来我连续招收硕士研究生,又为他们讲授《岩矿鉴定基础》、《浊积岩地质学》、《沉积物重力流地质学》、《地球化学》、《储层地质学与地球化学》等。科研成果的积累,教学门次的增多,使我有可能会编著《晶格能及其在地质地球化学研究上的应用》(研究生院内教材,1984、1990年两个版本)。

为了告诫自己,鼓励青年科技人员奋发向上,勇攀地质科学高峰!我写了这本《地能学说在地质地球化学研究中的应用》,它仅仅是个人在地球化学能量理论研究中的阶段小结。这本书看起来内容涉及地学的不少领域,观点立论似乎也能地质同行所接受,对若干地学深化认识和理解也有一定启发和参考作用,对地质专业高年级本科生和研究生系统掌握地质学的有机联系也不无一定好处。然而,知识海洋是无穷尽的,更何况我还没从地球化学的“必然王国”进入“自由王国”。感谢我国著名地质学家、中国科学院学部委员、地学部主任叶连俊教授的鼓励和推荐,感谢科学出版社周明鉴编辑三次组稿,感谢中国石油天然气总公司科技发展局、我院科研处对我科研工作的大力支持!就让这本专著

献给培养教育我的中国共产党!

献给启蒙我地质学知识的母校和老师!

献给我奉献青春年华的石油天然气工业以及我执教30多年的西南石油学院!

虽想在本书中用既不能创造、也不能消灭的能量理论这根“红线”把地学诸问题串起来,然而由于自己知识有限,难免在观点立论、内容取舍、前后衔接等诸方面存在缺点和错误,欢迎批评指正,不胜感谢!

西南石油学院研究生部

洪庆玉

1991年7月1日

目 录

序 言

前 言

第一章 地能学说形成及其意义	(1~16)
§ 1-1 晶格能的获取方法	(1)
§ 1-2 萨乌科夫晶格能的应用及其认识	(7)
§ 1-3 列姆列因单位格架晶格能的实质	(8)
§ 1-4 计算矿物岩石能量的原理与方法	(10)
第二章 岩浆及其岩浆岩能量的地球化学	(17~30)
§ 2-1 岩浆及其演变的规律性	(17)
§ 2-2 硅(铝)氧四面体连接形态的晶格能	(18)
§ 2-3 岩浆岩主要造岩矿物晶格能	(21)
§ 2-4 主要岩浆岩的能量	(22)
§ 2-5 岩浆岩能量的控矿意义	(28)
第三章 砂卡岩形成能量的地球化学	(30~38)
§ 3-1 变质作用及其地球化学选择	(30)
§ 3-2 砂卡岩形成的能量控制	(30)
§ 3-3 砂卡岩形成的晶体化学特征	(33)
§ 3-4 砂卡岩形成的钙的作用	(35)
§ 3-5 砂卡岩成矿的地球化学特点	(36)
第四章 岩石与矿物风化能量的地球化学	(38~49)
§ 4-1 风化作用及其能量控制	(38)
§ 4-2 主要岩石类型的能量及风化序列	(38)
§ 4-3 长石类矿物风化的能量控制	(40)
§ 4-4 岩石风化元素带出量的能量控制	(41)
§ 4-5 岩石风化成矿的能量控制	(43)
§ 4-6 化学地理形成及其能量控制	(47)
第五章 地球外能向内能转换的地球化学	(50~53)
§ 5-1 内能支配一切的观念需要改变	(50)
§ 5-2 沉积岩是能量转换的媒介	(50)
§ 5-3 矿物是能量转换的负载者	(52)
§ 5-4 元素是能量转换的承受者	(52)
第六章 地球、月球与陨石能量的地球化学	(54~64)

§ 6—1	地球圈层构造能量变化规律.....	(54)
§ 6—2	地球不同壳体能量变化规律.....	(55)
§ 6—3	月亮能量的地球化学及意义.....	(57)
§ 6—4	地球花岗岩能量的特殊意义.....	(59)
§ 6—5	陨石形成及序列的能量控制.....	(60)
§ 6—6	天体 q 和 μ_s' 的关系及其重要意义.....	(62)
主要参考文献.....		(65—66)
附录一、氧化物重量百分数换算为能量系数 q		(67~105)
附录二、氧化物重量百分数换算为分子数.....		(106~112)

Contents

Preface

Foreword

Chapter 1 Initiation and significance of geo-energy theory (1~16)

§ 1—1 Methods of gaining lattice energy (1)

§ 1—2 Application and recognition about Sawkov's lattice energy (7)

§ 1—3 Substance of Lemlein's lattice energy of unit lattice (8)

§ 1—4 Principle and methods of calculating lattice energy of minerals and rocks (10)

Chapter 2 Geochemistry of the energy of magma and magmatic rocks (17~30)

§ 2—1 Law of magma and its evolution (17)

§ 2—2 Lattice energy of the connective form of $Si(Al)-O$ tetrahedron (18)

§ 2—3 Lattice energy of main making-rock minerals in magmatic rocks (21)

§ 2—4 Energy of main magmatic rocks (22)

§ 2—5 Significance of energy of magmatic rocks controlling ore-deposits (28)

Chapter 3 Geochemistry of the energy of skarn formation (30~38)

§ 3—1 Metamorphism and its geochemical selection (30)

§ 3—2 Energy control of skarn formation (30)

§ 3—3 Crystal chemical characteristics of skarn formation (33)

§ 3—4 Calcic effect of skarn formation (35)

§ 3—5 Geochemical characteristics of skarn mineralization (36)

Chapter 4 Geochemistry of the Weathering energy of rocks and minerals (38~49)

§ 4—1 Weathering and its energy control (38)

§ 4—2 Energy and weathering sequence of main rock types (38)

§ 4—3 Energy control of feldspar weathering (40)

§ 4—4 Energy control of element outflow from rock weathering (41)

§ 4—5 Energy control of rock weathering mineralization (43)

§ 4—6 The formation and energy control of chemigeography (47)

Chapter 5 Geochemistry of the extraterrestrial external energy transformation to internal energy (50~53)

§ 5—1 The sense of energy transformation must change (50)

§ 5—2 Sedimentary rock is a medium of energy transformation (50)

§ 5—3 Mineral is a loader of energy transformation (52)

§ 5—4 Element is a supporter of energy transformation (52)

Chapter 6 Geochemistry of energy of the earth, the moon and meteorites

.....	(54~64)
§ 6-1 Law of energy change in the Earth shell structure	(54)
§ 6-2 Law of energy change in the earth's different shells	(55)
§ 6-3 Geochemistry and significance of the moon's energy	(57)
§ 6-4 Special significance of granitic energy in the earth	(59)
§ 6-5 Energy control of meteoritic formation and its sequence	(60)
§ 6-6 The relation and important significance of q and μ'_n of celestial bodies	(62)
References.....	(65)
Appendix 1: Conversion table of the weight percentage of oxide into q of energy coefficient.....	(67~105)
Appendix 2: Conversion table of the weight percentage of oxide into amount of molecule.....	(106~112)

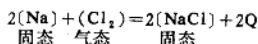
第一章 地能学说形成及其意义

§1-1 晶格能的获取方法

晶格能是1摩尔分子化合物中的离子,从相互远离的气态结合成为晶体时,所释放出的能量;换句话说,晶格能就是把1摩尔晶体分解成为相互远离气态离子时所需要的能量。因此,晶格能的量纲应为 $\times 4.184\text{kJ/mol}$ (千焦/摩尔),或 $\times 4.184\text{kJ/g}$ (千焦/克)。如何获取晶格能呢?

一、波恩——哈伯的实验法

本世纪20年代化学家波恩(Bone)和哈伯(Haber),由金属钠和气态氯进行实验研究形成NaCl晶体时是个放热反应。即:



$$Q_{\text{NaCl}} = 97.7 \times 4.184\text{kJ/mol}$$

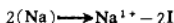
这个实验需要五个步骤才能完成:

第一,使固态Na升华为气态



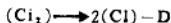
式中升华热 $\sigma = \rho + \lambda$, ρ 为熔化分子热, λ 为气化分子热, $\rho_{\text{Na}} = 0.78 \times 4.184\text{kJ}$, $\lambda_{\text{Na}} = 26.13 \times 4.184\text{kJ}$, 所以1克原子钠的升华热量为 $26.91 \times 4.1184\text{kJ}$ 。

第二,把气态的Na原子转变为离子



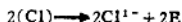
离子化热量 I 是从中性原子上取出1个电子并将电子排斥到无限远处所需消耗的能量,显然这个能量值应等于电子从无限远处被带到中性原子正常轨道时单色光谱的能量,只符号相反。所以, $I = \frac{2.84K}{\lambda}$, $\lambda_{\text{Na}} = 2.413 \times 10^{-8}\text{CM}$, $I_{\text{Na}} = 117.7 \times 4.184\text{kJ}$ 。

第三,把氯分子分解为氯原子



经热化学计算, $D_{\text{Cl}} = 56.81 \times 4.184\text{kJ}$ 。

第四,钠原子离子化时所释放出的两个电子与两个氯原子结合,使氯原子转变为阴离子并放出电子亲和能 E



$E_{\text{Cl}} = 3.8\text{电子伏特} \times 23(\text{转化系数}) = 87.4 \times 4.184\text{kJ}$ 。

第五, 以上四个过程获得 Na^{1+} 与 Cl^{1-} , 它们相互作用后形成 (NaCl) 晶体并放出品格能 U

$$2\text{Na}^{1+} + 2\text{Cl}^{1-} = 2(\text{NaCl}) + 2U$$

概括上述五个过程, 可写如下等式:

$$2Q = -2\sigma - 2I - D + 2E + 2U$$

$$U = Q + \sigma + I + \frac{1}{2}D - E$$

$$= (97.7 + 26.91 + 117.7 + \frac{56.81}{2} - 87.4) \times 4.184$$

$$= 183.32 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$$

从上述实验不难看出, 简单二元化合物的晶格能获得是如此烦琐, 特别在20年代科学技术还无法测定电子亲和能 E , 这就迫使化学家波恩从事晶格能理论公式的创立工作。

二、晶格能理论公式算法

1. 波恩的晶格能理论公式

波恩(Born)通过实验法测定晶格能, 正确地认识到分布于晶格结点上的异号电荷的离子, 是受库仑引力作用的。如用 W_1 表示阳离子电价, 阳离子具有的电荷就是 W_1e ; 阴离子电价 W_2 , 它具有的电荷就是 W_2e ; 设阳离子与阴离子距离为 D , 则得库仑引力为:

$$f_1 = \frac{e^2 W_1 W_2}{D^2}$$

阴、阳离子除库仑引力 f_1 外, 阴离子间还存在排斥力 f_2 , 即:

$$f_2 = -\frac{B}{D^{m+1}}$$

式中 B 为常数, m 为排斥系数, 变化在6~12, 对绝大多数晶体来说 $m=9$ 。因此, 阴、阳离子相互作用力的总合 f 为:

$$f = f_1 + f_2 = \frac{e^2 W_1 W_2}{D^2} - \frac{B}{D^{m+1}}$$

当把作用力 f 转化为1克分子结晶物质时, 必须乘以亚佛加得罗常数 $N=6.06 \times 10^{23}$, 以及必要的修正系数。于是总作用力 F 为:

$$F = \frac{a W_1 W_2 e^2 N}{D^2} - \frac{CBN}{D^{m+1}}$$

根据力学, 力乘距离等于所作的功, 对于晶体来说, 把晶体分解成为组成离子时所消耗的功, 可表示为 $dU = FdD$, 若分解1克分子离子所需要功的积分为:

$$\begin{aligned} U &= \int F dD \\ &= \int \left(\frac{a W_1 W_2 e^2 N}{D^2} - \frac{CBN}{D^{m+1}} \right) dD \end{aligned}$$

$$= -\frac{aW_1W_2e^2N}{D} + \frac{CBNm}{D^m}$$

以常数b代表CBm并代入上式, 可得:

$$U = -\frac{aW_1W_2e^2N}{D} + \frac{bN}{D^m} \quad (1-1)$$

地质工作者都熟悉, 晶体之所以稳定是因为在离子间距为D时内能最小, 内能最小的充分、必要条件, 就是 $\frac{\partial U}{\partial D} = 0$, 所以:

$$\frac{\partial U}{\partial D} = \frac{aW_1W_2e^2N}{D^2} - \frac{bmN}{D^{m+1}} = 0$$

$$\frac{aW_1W_2e^2N}{D^2} = \frac{bmN}{D^{m+1}}, \quad b = \frac{aW_1W_2e^2ND^{m+1}}{mND^2}$$

移项整理, 将 $b = \frac{aW_1W_2e^2ND^{m+1}}{mND^2}$ 代入(1-1)式得:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{aW_1W_2e^2N}{D} + \frac{N \cdot \frac{aW_1W_2e^2ND^{m+1}}{D^2}}{D^m} \\ &= -\frac{aW_1W_2e^2N}{D} + \frac{aW_1W_2e^2N}{Dm} \\ &= -\frac{aW_1W_2e^2N}{D} \left(1 - \frac{1}{m}\right) \end{aligned} \quad (1-2)$$

式中a为马捷仑系数, $a=1.7475$; m为排斥系数, 一般情况 $m=9$; e^2N 常数之积为 $329.7 \text{ 大卡}/\text{Å}^\circ$; D为晶格常数, 是阴、阳离子半径 $r_a + r_b$ 的合。

将上述数值代入(1-2)式, 就获得NaCl型的晶格能理论公式:

$$U = 512.1 \frac{W_1W_2}{r_a + r_b} \quad (1-3)$$

例如欲求NaCl晶体的晶格能, 已知 $r_{Na}=0.97$ 、电价 $W_1=1$, $r_{Cl}=1.81$, $W_2=1$, 代入公式(1-3):

$U_{NaCl} = 512.1 \frac{1 \times 1}{0.97 + 1.81} = 184.21 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$, 此值几乎等于实验法求得的 $183.32 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$ 。

2. 卡普斯亨斯基的晶格能理论公式

A. Ф. капустинский (1933) 注意到波恩公式中马捷仑系数 $a=1.7475$, 它是随晶格类型而变化的系数, 它与晶体离子数目 $\sum n$ 成比例增长, 于是卡普斯亨斯基把公式(1-2)改变正负号并同时乘除 $\frac{\sum nN}{2}$, 得出:

$$U = \frac{\sum nN}{2} \cdot \frac{a}{\sum nN} \cdot \frac{Ne^2W_1W_2}{D} \left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

设 $\alpha = \frac{a}{\sum n}$, 则得 $a = \frac{\sum n \alpha}{2}$ 代入上式

$$\begin{aligned} U &= \frac{\sum n N}{2} \cdot \frac{\frac{\sum n \alpha}{2}}{\frac{\sum n N}{2}} \cdot \frac{N e^2 W_1 W_2}{D} \left(1 - \frac{1}{m}\right) \\ &= \frac{\sum n}{2} \cdot \alpha \cdot \frac{N e^2 W_1 W_2}{D} \left(1 - \frac{1}{m}\right) \\ &= \frac{1}{2} (a N e^2 - a N e^2 \frac{1}{m}) \frac{\sum n W_1 W_2}{r_a + r_b} \end{aligned}$$

在二元化合物中 $\sum n = 2$, 所以 $\alpha = \frac{2a}{\sum n} = a$, 已知 $a = 1.7475$, $m = 9$, $e^2 N = 329.7$, 代入上式就得著名晶体化学第二定律的数学表达式:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} (1.7475 \times 329.7 - (1.7475 \times 329.7 \times \frac{1}{9})) \cdot \frac{\sum n W_1 W_2}{r_a + r_b} \\ &= 256.1 \frac{\sum n W_1 W_2}{r_a + r_b} \quad (1-4) \end{aligned}$$

这就是说, 晶格能取决于构造单位的数目 $\sum n$ 、构造单位的大小 $r_a + r_b$, 以及构造单位的电价 W_1 和 W_2 ; 由于构造单位大小可因极化而改变, 因此晶格能还取决于极化的大小。晶体化学第二定律较第一定律, 认为“晶体构造是以组成晶体种类、数量、相对大小和极化为条件”的定性概念, 大大前进一步, 发展成为定量概念。

3. 费尔斯曼的能量系数公式

A. E. 费尔斯曼(1935)用极大精力从事地球化学能量研究, 他充分研究卡普斯亭斯基二元化合物晶格能公式(1-4)后, 发现 $\sum n = a + b$, 他假设 $r_a = r_b = r$, $W_1 = W_2 = W$, 并设 $\mathfrak{K} = \frac{W^2}{2r}$ 代入(1-4)就得费尔斯曼二元化合物的晶格能公式:

$$\begin{aligned} U &= \frac{W^2}{2r} 256.1(a+b) \\ &= 256.1(a\mathfrak{K}_1 + b\mathfrak{K}_2) \end{aligned}$$

费尔斯曼进一步引伸, 得出多元化合物晶格能公式为:

$$U = 256.1(a\mathfrak{K}_1 + b\mathfrak{K}_2 + c\mathfrak{K}_3 + \dots) \quad (1-5)$$

式中 $\mathfrak{K}_{1,2}$ 为阳离子能量系数, $\mathfrak{K}_3$ 为阴离子能量系数(参见表 1-1), a, b, c 等为阳、阴离子数目。

现举两例, 例 1, 镁橄榄石 $Mg_2(SiO_4)$

$$\begin{aligned} U &= 256.1(2 \times 2.1 + 8.6 + 4 \times 1.55) \\ &= 4865.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

例 2, 钾长石 $K(AlSi_3O_8)$

$$\begin{aligned} U &= 256.1(0.36 + 4.95 + 3 \times 8.6 + 8 \times 1.55) \\ &= 11142.91 \times 4.184 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

表1-1

费尔斯曼的能量系数 ΘK

离子	ΘK	离子	ΘK	离子	ΘK	离子	ΘK	离子	ΘK
Cs ¹⁺	0.30	Hg	2.10			As	15.20	P ⁵⁺	2.70
Rb	0.33	Fe	2.12	Th ⁴⁺	6.80	Nb	13.60	N	3.60
K	0.36	Co	2.15	U	7.00	Ta	13.60		
NH ₄	0.37	Ni	2.18	Hf	7.81	P	15.50	IO ₃ ¹⁻	0.14
Tl	0.42	Zn	2.20	Zr	7.85	V	15.12	NO ₃	0.19
Na	0.45	Be	2.65	Sn	7.90			ClO ₄	0.21
Li	0.55			Pb	7.95	W ⁶⁺	19.35	HS	0.25
Ag	0.60	Tl ³⁺	3.45	Si	8.60	Re	28.10	OH	0.37
Au	0.65	La	3.58	Ti	8.40				
Cu	0.70	Y	3.95	Mo	8.50	I ¹⁻	0.18	WO ₄ ²⁻	0.57
Hg	<0.93	Lu	3.98	Re	8.90	Br	0.22	MoO ₄	0.58
H	1.10	In	4.35	Os	8.90	Cl	0.25	CrO ₄	0.67
		Sc	4.65	Ir	8.93	H	0.32	SO ₄	0.68
Ba ²⁺	1.35	Cr	4.75	Ru	9.10	F	0.37	CO ₃	0.78
Sr	1.50	Fe	5.15	Mn	9.10				
Pb	1.65	Ti	4.65	Ge	10.53	Te ²⁻	0.95	PO ₄ ³⁻	1.50
Ca	1.75	Al	4.95	C	12.20	Se	1.10	BO ₃	1.68
Mn	2.00	V	5.32			S	1.15		
Mg	2.10	Ga	5.41	Bi ⁵⁺	11.90	O	1.55	TiO ₄ ⁴⁻	2.45
Cu	2.10	B	6.00	Sb	12.25			SiO ₄	2.75

费尔斯曼能量系数公式表明,离子形成晶体化合物时每个离子除有一定质量参加到化合物之外,还有一部分能量参加到化合物晶体中,这是符合爱因斯坦相对论的。费尔斯曼能量系数公式的重要意义,不仅在于他把卡普斯亨斯基公式的乘除式改为简单加法形式;更重要的,解决了能写出简单化学式的硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐等矿物的晶格能计算,为定量研究地质地球化学问题奠定良好基础。

4. 格林的元素晶格能系数

J. Green(1959)在总结世界地球化学家有关晶格能方面的新成果和论述,提出元素晶格能系数新概念。元素的晶格能系数(见表1-2)是每种元素的一个经验常数,它代表这种元素在化合物晶格能中所占的比例和贡献。

例如钾长石K(AlSi₃O₈)

$$U = 98 + 1280 + 3 \times 2500 + 8 \times 340$$

$$= 11598 + 4.184 \text{ kJ/mol}$$

这就是说,在组成钾长石矿物中对晶格能贡献,K占0.84%、Al占11.04%、Si占64.67%、O占23.45%。

表 1—2

格林的元素晶格能系数

元素	晶格能 系 数	元 素	晶格能 系 数	元 素	晶格能 系 数	元素	晶格能 系 数	元素	晶格能 系 数
Li ¹⁺	155	V ⁴⁺	2180	Co ³⁺	1320	Tl ³⁺	1195	Bi ⁵⁺	3050
Na	125	V ⁵⁺	3600	Rh	1250				
K	98	Nb	3150	Ir ⁴⁺	2290	C ⁴⁺	3520	O ²⁻	340
Rb	89	Ta	3150	Ni ²⁺	620	Si	2500	S ²⁻	275
Cs	79	Cr ³⁺	1140	Pd	640	Ge	2320	S ⁶⁺	6000
		Cr ⁶⁺	6200	Pt	521	Sn ²⁺	526	Se ²⁻	238
Be ²⁺	700	Mo ⁴⁺	2170	Cu ¹⁺	215	Sn ⁴⁺	2080	Te	215
Mg	590	Mo ⁶⁺	4930	Cu ²⁺	630	Pb ²⁺	480		
Ca	477	W ⁴⁺	1684	Ag ¹⁺	180	Pb ⁴⁺	2060	F ¹⁻	95
Sr	426	W ⁶⁺	4470	Au	183			Cl	60
Ba	378	Mn ²⁺	560	Zn ²⁺	610	N ³⁻	980	Br	55
		Mn ³⁺	1300	Cd	550	N ⁵⁺	5800	I	45
Sc ³⁺	1075	Mn ⁴⁺	2680	Hg ¹⁺	240	P ³⁻	790		
Y	967	Re ⁶⁺	1850	Hg ²⁺	570	P ⁶⁺	4000	Th ⁴⁺	1750
Ce	922	Re ⁷⁺	4500			As ³⁻	750	U	1800
Ti	1160	Fe ²⁺	580	B ³⁺	1715	As ³⁺	1265	U ⁶⁺	4250
Ti ⁴⁺	2150	Fe ³⁺	1280	Al	1280	As ⁵⁺	3735		
Zr	1980	Ru ⁴⁺	2180	Ga	1300	Sb ³⁺	1022		
Hf	1995	Os	2280	In	1170	Sb ⁵⁺	3180		
V ³⁺	1115	Co ²⁺	620	Tl ¹⁺	131	Bi ³⁺	1090		

5. 温元凯等晶格能公式

温元凯等(1973)发表《离子极化和离子晶体的晶格能》，文章在分析研究各类化合物晶格能数据的基础上，认为由过渡金属及其它非惰性气体型金属离子形成的非标准型离子晶体中，晶格能偏离纯离子模型计算的主要原因是离子极化，这种偏离随着离子极化程度的增大而变大；离子的极化作用，使晶体离子间的相互作用得到进一步的加强。温元凯等建立的晶格能公式为：

$$U = U_i + U_p$$

$$U_p = a \frac{Z^{*2}}{r} + b\alpha + c \quad (1-6)$$

式中 U_i 为纯离子模型晶格能，可用1—4、5公式计算； U_p 为离子极化能量， $\frac{Z^{*2}}{r}$ 为离子极化力， α 为离子极化率， a 、 b 、 c 是经验常数。

6. 晶格能理论公式的小结

总结各家晶格能计算方法的演变，不难得出：任何结晶物质的晶格能，只取决于晶

体构造单位的数量、电价，以及构造质点的大小及其因极化而发生的 变化，和温度高低、压力大小等外界因素没有直接关系；计算晶格能的公式，考虑的因素越来越全面、越来越周到、越来越准确、越来越复杂，但从计算结果（见表 1—3）比较来看，误差

表 1—3 各家晶格能计算的主要氯化物晶格能对比表

氯化物 对比	温元凯(1) 1973	格林(2) 1959	阿费古斯契尼克实验(3) 1956	费尔斯曼(4) 1935	(1) — (2)		(1) — (3)		(1) — (4)	
					ΔU	占(1) %	ΔU	占(1) %	ΔU	占(1) %
SiO ₂	3103.99	3180	3086.30	2996.37	-76.01	2.45	17.69	0.57	107.62	3.47
TiO ₂	2746.08	2830		2945.15	-77.7	3.06			-199.07	7.25
Al ₂ O ₃	Al ^{III} 3672.20	3580	3625.50	3726.26	79.83	2.18	34.33	0.93	-66.43	1.82
	Al ^{III} 3647.46									
Fe ₂ O ₃	3557.83	3580		3828.70	-22.17	0.62			-277.87	7.61
FeO	955.60	920	964	939.89	35.60	3.73	-8.40	0.88	15.71	1.65
MnO	923.54	900		909.16	23.54	2.55			14.38	1.56
MgO	953.50	930	940.30	934.77	23.50	2.46	13.20	1.38	18.73	1.96
CaO	832.36	817	842.30	845.13	15.36	1.85	-9.94	1.19	-12.77	1.53
Na ₂ O	595.78	590		627.45	5.78	0.97			-31.67	5.32
K ₂ O	510.51	536		581.35	-25.49	4.99			-70.84	13.88

不是很大的，70年代计算结果较50年代格林数据误差不超过5%、较五个实验测定值误差不超过4%、较30年代费尔斯曼数据误差变化在1.56~7.61%，个别达13.88%。这些误差值，就是对50年来晶格能及其获得方法的发展、演变所做出的数字裁判！绝大多数误差范围不超过5%，再次权威性的告诉地球化学工作者、化学工作者和地质工作者，再不要枉费心机、挖空心思地探求新公式吧？！应把主要精力用于研究晶格能的应用！应把主要精力用于研究矿物有规律的集合体——岩石能量，从而完成地能学说的整体内容。

§1-2 萨乌科夫晶格能的应用及其认识

对广大地质工作者来说，研究晶格能及其获取方法是增长知识、扩宽基础。研究的目的是应用晶格能解决一系列重要的地质地球化学问题。从科学发展角度可以说苏联是地球化学的故乡，从地球化学萌芽、建立、发展以及完善基本上都是由苏联科学家完成的。在地球化学能量学说方面，苏联五十年代以前建立的统治国内外学派，给年青的中国地球化学家打上极为深刻的烙印和影响。我们就从“晶格能作为矿物生成顺序和衡量

晶体稳定性”来讨论晶格能的应用及其认识。

萨乌科夫等不少地球化学家认为，处于平衡状态下的所有能起反应的系统，在外界因素影响下将力求向减弱这种影响的状态过渡。如果外界影响主要表现在温度的降低上，根据“制动力反作用”原理就该发生放热反应，放出的热量将阻碍温度的降低；晶格能就是异号离子形成晶体时放热程度的量度，所以在岩浆结晶过程中首先应该形成的将是晶格能较大的晶体。列姆列因（Г.Г.Леммленн, 1936）计算了鲍温反应系列单位格架晶格能：

橄榄石4200	云母3000
辉石4100	长石2400
角闪石3800	石英2600

进而得出，除石英外矿物的生成顺序与晶格能减小顺序相一致。这一结论作为地球化学的座右铭，几十年争载地球化学著作中，至今影响犹存。

假若列姆列因计算的单位格架晶格能是属于列宁教导的：“物质的抽象，自然规律的抽象，价值的抽象以及其它等等，一句话，一切科学的（正确的、郑重的、非瞎说的）抽象，都更深刻、更正确、更完全地反映着自然”的话，我们不禁要问：为什么重要石英矿物是例外？长石有正长石和斜长石、基性斜长石和酸性斜长石，它们形成有前有后，为什么单位格架晶格能都一样呢？辉石与基性斜长石共生形成辉长岩，为什么晶格能大于长石70.83%的辉石不是较早期产物？晶格能公认的地质意义是衡量晶体的稳定性，按列姆列因的计算橄榄石不就成为最稳定的矿物？……，诸如此类问题由客观地质事实无情的回答，这一结论是错误的。

§1-3 列姆列因单位格架晶格能的实质

应用J·格林元素晶格能系数（为便于对比、误差一致，本书全采用此系数），具体计算几种矿物晶格能并从中探求晶格能应用的规律性及其列姆列因“单位格架”晶格能的实质。

1. 镁橄榄石 $Mg_2(SiO_4)$ 或 $2MgO \cdot SiO_2$

$$U = 2 \times 590 + 2500 + 4 \times 340$$

$$= 5040 \times 4, 184 kJ/mol$$
2. 顽火辉石 $Mg_2(Si_2O_6)$ 或 $2MgO \cdot 2SiO_2$

$$U = 2 \times 590 + 2 \times 2500 + 6 \times 340$$

$$= 8220 \times 4, 184 kJ/mol$$
3. 钙长石 $Ca(Al_2Si_2O_8)$ 或 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

$$U = 477 + 2 \times 1280 + 2 \times 2500 + 8 \times 340$$

$$= 10757 \times 4, 184 kJ/mol$$
4. 钠长石 $Na(AlSi_3O_8)$ 或 $\frac{1}{2}Na_2O \cdot \frac{1}{2}Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$

$$U = 125 + 1280 + 3 \times 2500 + 8 \times 340$$

$$= 11625 \times 4, 184 kJ/mol$$

5. 石 英 SiO_2 或 Si_4O_8

$$U = 2500 + 2 \times 340 \text{ 或 } 4 \times 2500 + 8 \times 340 \\ = 3180 \text{ 或 } 12720 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$$

概括矿物结构式或化学式计算晶格能，从小到大的排列顺序是：

$$U_{\text{微}} = 5040 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$$

$$U_{\text{辉}} = 8220 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$$

$$U_{\text{钙}} = 10757 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$$

$$U_{\text{钠}} = 11625 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$$

$$U_{\text{石}} = 12720 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$$

这个顺序不正是随着晶格能增大，晶体物质稳定性越来越强的客观表现吗？！但是，石英晶格能为什么不取 $3180 \times 4.184 \text{ kJ/mol}$ ？有类质同象代换的矿物如何计算？更为复杂的矿物和岩石又如何计算呢？这就是矿物简单结构式或化学式晶格能表达方式的局限性。

利用上述五个矿物晶格能数据，较为深入研究列姆列因“单位格架”晶格能的错误及原因。“单位格架”晶格能，就是建造络阴离子的Si+Al数除以晶格能的商，即：

$$U_{\text{微}} = \frac{5040}{1} \quad (\text{因Si}=1, \text{Al}=0) \\ = 5040$$

$$U_{\text{辉}} = \frac{8220}{2} \quad (\text{因Si}=2, \text{Al}=0) \\ = 4110$$

$$U_{\text{钙}} = \frac{10757}{4} \quad (\text{因Si}=2, \text{Al}=2) \\ = 2689.25$$

$$U_{\text{钠}} = \frac{11625}{4} \quad (\text{因Si}=2, \text{Al}=2) \\ = 2906.25$$

$$U_{\text{石}} = \frac{12720}{4} \quad (\text{因Si}=4, \text{Al}=0) \\ = 3180$$

上述“单位格架”晶格能数值，虽然与列姆列因不完全相同，这是取据J·格林系数造成的，实质是完全一样的。从上述计算过程不难看出列氏计算方法的实质，是把硅（铝）氧四面体不同的连接形态一律划简成为建造四面体的阳离子Si和Al的平均单位数，它既不包括四面体的氧离子，也不包括一般阳离子，完全失掉晶体构造这个最本质因素。因此，完全背离晶体化学第二定律，其量纲所谓的“单位格架”也是没有任何物理意义的。所以，列姆列因的晶格能计算根据是错误的，数据是错误的，量纲是错误的，因此地质地球化学解释也必然是错误的。