

3512

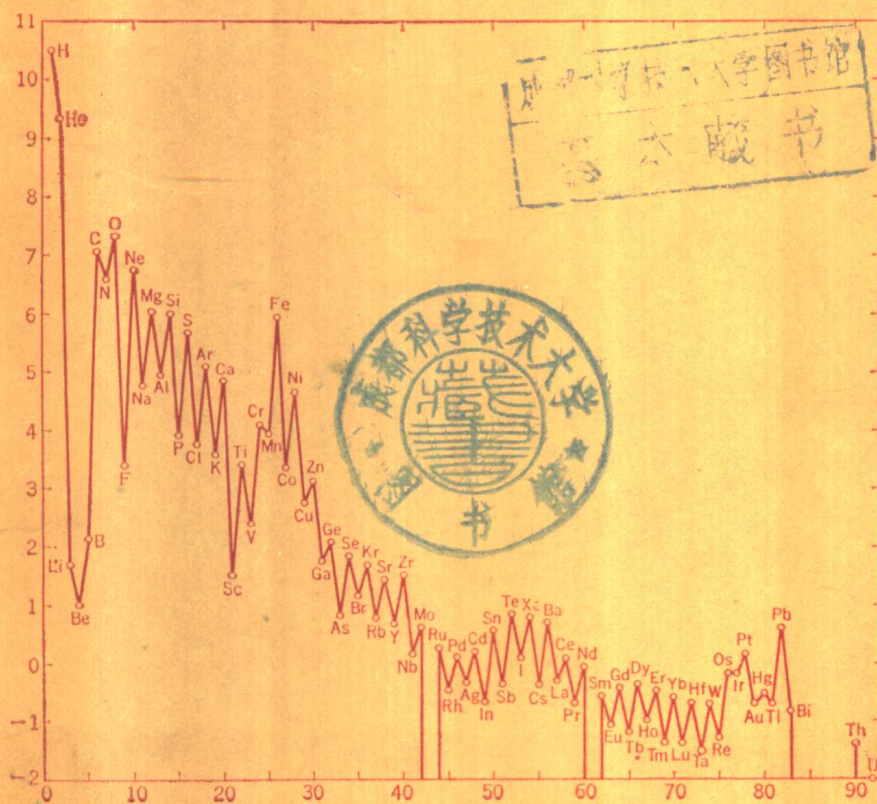
684629

7/4858

高等学校教学参考书

岩石及矿物的 地球化学

[日] 松井義人 坂野昇平 编



地质出版社

684629

35.12

7/4858

高等学校教学参考书

岩石及矿物的地球化学

[日] 松井義人 编
坂野昇平
严寿鹤 等译
赵希澂

地质出版社

内 容 提 要

本书是日本岩波讲座《地球科学》十六卷中的第四卷。全书共分八章和两个附表。书中的重点是以晶体化学和热力学为基础,进行岩石地球化学的论述,突出地介绍了晶体化学和热力学之间的联系、多相平衡、元素在地质作用中的活动等方面现今流行的各种论述。并附有本书和“讲座”其它各卷有关的基本数据表。

• 读者对象:从事矿物学、岩石学和地球化学领域的科学研究工作者、大专院校教师以及有关地球科学工作者和地质类专业研究生和大学高年级学生。

岩石・鉱物の地球化学

松井義人 编
坂野昇平

岩波書店

1979 第1版

岩石及矿物的地球化学

〔日〕 松井義人 编
坂野昇平

严寿鹤 等译
赵希澈

责任编辑:于纯仁

地质矿产部教材编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 787×1092¹/₁₆·印张: 12¹/₂·字数: 285,000

1983年3月北京第一版·1983年3月北京第一次印刷

印数: 1—3,592册·定价: 1.60元

统一书号: 15038·教57

译 者 的 话

本书是根据日本岩波书店1979年出版的“岩波讲座：地球科学第四卷——岩石及矿物的地球化学”翻译的。

全书共八章，并有两个附表，尽管每章由不同的学者以不同笔调撰写，但是，都是围绕着以晶体化学和热力学为基础的岩石地球化学进行论述的。

书中对晶体化学和热力学之间的联系、多相平衡、元素在地质作用中的活动等方面有关现今流行的各种论述着重进行了介绍，并附有与本书中各章节不可分割的基本数据表。

本书对于从事矿物学、岩石学和地球化学领域的科学研究工作者、大专院校教师以及有关地球科学工作者，都具有较大的参考价值，同时，还可作为地质专业研究生和大学高年级学生专题课补充教材。

本书由严寿鹤、赵希澂、陈扬、贾克实分工翻译，由严寿鹤、赵希澂担任主译。承蒙赵容端、廉小湖同志校阅初译稿，地质矿产部教材室热心赞助，审阅，提出指导性意见，使译文质量进一步得到提高。此外，在翻译过程中长春地质学院、吉林省地质局研究所等单位的许多同志给予不少帮助和指导，译者在此一并致谢。由于译者学识和日语水平有限，错误和不当之处在所难免，殷切希望读者批评指正。

译 者

1982.7 于长春

前 言

编写本卷书，是为了展望Goldschmidt所创立的古典地球化学，也就是以晶体化学和热力学为基础的岩石领域地球化学的现状。然而，在整个地球科学范围内，地球化学有了广泛而深厚的基础，所以，本讲座的每个部分都省略了那些重复的部分。同时，还积极编入了在其它各卷所涉及不到的有关岩石现象的重要内容。所以，根本未打算将本卷书编写成通过它来获得统贯地球科学某一领域的整体概念。

尽管如此，我们认为至今还没有类似本卷这样明确地论述矿物结构与热力学性质之间所存在的本质联系的书籍。从这个意义上讲，在此得以阐明古典地球化学的基本使命，则是编者的一大幸事。

地球科学，至少在现阶段，是受着各种培训，持有不同术语体系的科学家们所创立的“巴比伦(Babylon)塔”式的科学。我们一方面探索结构化学和热力学之间的联系，另一方面在本卷中要探索这个“塔式”科学的某一主要侧面。因此，也许提不出一个“完整的概观”，其实，倒不必把它看做是件憾事。如果本讲座的十六个领域都是各自完整的、妥善的著述，那么，还有什么理由叫做“讲座”？若是如此，就应该独立出版十六册书了。上述省略的重复部分和编入的重要内容也是本着此方针而行事的。希望读者在学习时，注意书中的标注来通读本讲座。

本卷书共由八章及二个附表组成。第一章“造岩矿物的晶体化学绪论”，是本讲座全部内容中，唯一谈到晶体结构的部分。把结晶学及矿物学归纳到一章，看来是不可能的。因此，为了帮助读者直观理解，本章利用立体图并采用省略说明基本概念的办法。要完全理解这个内容，可能还需要相当的基础知识和发现问题的敏感性。本章的目的就是要求读者能看懂本章的立体图就够了。就是说，只要读者感到晶体结构是可以理解的，那么，就算是达到了目的。第一章，虽然由其自身的循环论法所封闭。但是，这一章的任务并不仅限于此，首先，它为理解第一章以后的第二章、第五章打下基础，同时，还承担着使读者确切地理解其它卷，特别是确切地理解第二卷第三章内容的任务。

第二章“固溶体的热力学性质”的中心问题，在于第一章中谈到的结构化学与热力学之间的近理论性的联系。从这个角度来看，它不仅互补于第一章，而且还具有推测在实际中，一般以岩石为对象的热力学研究存在什么样的困难，怎样才能克服这些困难等任务。如果读者感到这一章的前半部过于抽象，不易看懂，就先读一下本章的第11节(§ 2.11)，以领会问题的所在。

第二章之后各章的排列，很难说是合乎逻辑的。这是编者的处理不当。首先，第三章“高温热量测定法在矿物反应中的应用”，是很有特色的一章。当读到本讲座第二卷、第三卷、第十三卷等以及本卷的其它部分，就可以看出我国^①最近十五年来，已从过去的西洋文化输入国一跃而变为世界上不可轻视的重要输出国了。这一点，倒不一定是由于各卷的

① 书中的“我国”均指日本国——译注。

笔者都是优先介绍身边（即日本）专家们的工作而出现的一种表面现象。但是，我国至少有一个决定性的弱点，这就是由于某种原因，这个国家尚未具有获得地球科学中应视为最基本的矿物热力学数据的能力。我们固然期望在不久的将来，消除这一弱点。不过，目前，我们还不得不在本章中，试图借助于“进口货”——外来资料，对于这一领域加以介绍。由化学家写的这一章，不仅在技术上有所启示，而且还提醒我们要注意由岩石学家所进行的地球物质的固体反应条件的实验中，潜藏有不可靠之处。

第四章“多元系及多相平衡”是再次论及热力学的一章。第二章只谈了一种相所具有的性质，而热力学能够显示出岩石学的实质性威力，是在以各相的热力学性质为基础，对多数相共生时进行的分析。可是，由于前三章已超出了篇幅，所以，未能充分展开讨论。原来打算，这一章通过第三卷的附录 I “相平衡图”接续于第三卷，另外，将第二章接续于第六章后面。结果，本章前半部（§ 4.1）包括在第六章中，后半部（§ 4.2）包括在第二章中，作为该两章的必读部分。

第五章“火成作用中元素的活动”。在这一章中，由于火成作用的内容在第三卷中已有详细叙述，所以，这里接第一章仅谈火成作用所出现的造岩矿物晶体结构怎样制约元素活动的问题。这一章的内容，恐怕是揭示Goldschmidt以来火成岩的古典地球化学的最后局面。因此，本章在写成之时，内容可能就已过时了。不过，对古典地球化学的总结和概括，早晚都必须由人写出来，但实际上，迄今还没有以书的形式写出来。因此，本章应成为历来的地球化学教科书与现在发展中的较新地球化学的联结点。

第六章“变质作用的热力学分析”，是在本讲座中讨论变质作用的唯一部分。所以，若把“归纳起来的每个领域分别订成一本书”，第六章单独就需要编一卷。这一章的叙述风格，似乎从本质上明显地区别于其它几章。但这是不得已的。第六章通过第四章（特别是§ 4.1）来接续第二章，其内容却为第十二卷打下基础，而且应有助于理解第十五卷。这样，就对书名为“地球化学”的这本书中，出现变质带各论的突然性可进一言。在第一章的引言中介绍的地球化学创始人Goldschmidt，先是以变质岩石学家来开始活动的。他将热力学引入变质作用的分析中，从而使未曾认为是严密科学的地质学转为现代化了，这一成果成为使他向地球化学发展的起点。从第六章复杂的叙述直至第一章的简单程度的路程，就是创立者所经历道路的再现。

第七章“从稀土类元素看火成岩的多样性”，是又一个不同性质的一章。这一章，涉及的问题，虽然大体上与第五章相同，但互以对方为邪说，开展不可调和的争论。如果一本书应当给读者提供一个谐调而静态的领域，那么，这一章恐怕就没有价值了。但我们认为并非如此。微量元素的地球化学，象第五章的引言所说的那样，虽然可以追溯到Goldschmidt的历史时代，但是提高了数据的准确性，并在地球科学整体的发展过程中，开始成长为不容忽视的领域，不过是六十年代以后的事情。其趋势尚处于模糊状态。学问是靠人类的自由精神活动所产生的，是有生命力的东西，而不象升学考试那样，机械地判别黑白就能成长的。编者希望读者，在这两个对立的章节中，看到人们鞭策自己向着有活力的学问的生气勃勃的姿态。

第八章“元素的丰度”，是从地球化学的观点出发，将第一卷及第十三卷和本卷连结起来，为此特别补充的一章（在第十三卷第一章中提到的“第四卷的补充章”就是指这一章）。第一卷，尽管采用了那个标题，但似乎与地球的化学组份关系不大。第十三卷也没有

344

涉及到刚刚形成地球当时,其化学组份所说明的问题。所以,作为整个讲座来说,有必要在适当的地方写出此问题。

附表 I 及 II 决不是单纯为了方便读者或便于理解而附上的。它归纳了与本卷整体不可分割的基本数据。元素、原子量、丰度表(附表 I),它对于第一卷、第三卷、第六卷、第十三卷都很有意义。离子半径表(附表 II)对于第二卷、第三卷、第五卷也是有一定意义的。

如上所述,本卷不是单纯地叙述与本卷有关的理论,还注意到了本讲座的整个进程,所以,从计划到最后完成,远远超出了预定的时间。最后,在编写工作即将结束的阶段,技术上有可能的范围内,尽力作了增补、修订,但未能如愿。其中许多内容已经不算“最新”的了。各章基本完成的时间是:1977年9月(第三章),1977年10月(第七章),1978年1月(第一章),1978年6月(第五章),1978年8月(第八章),1978年10月(第二章),1978年11月(第四、六章)。

本书原来的设想和实际情况吻合。所以,如前所述,作为一本所做的归纳还有不足之处。但是,这种情况大概不会有损于本书的价值。也就是说,读者可根据自己的需要,以不同的顺序利用本卷。当然,我们也积极建议读者这样做。首先,按 § 1.1、§ 8.1、§ 5.1 的顺序读下去,就可使读者弄清地球化学的观点及任务。对固体地球化学有兴趣的读者,应先读第八章、第一章、第五章。对岩石学有兴趣的,最好先将第二章、第四章、第六章和第三卷、第十五卷结合起来读。然后,最好再通过第二章返回到第一章和第五章。作为晶体化学、矿物学的一般地球科学教程,可从第一章、第二章及第五章到第二卷联系起来。对地球深部发生兴趣的读者,可从第二卷开始,特别是通过它的第三章来读第一章,然后再读第八章,可能收效更大。这时,最好通过第二章和第四章来学习热力学的研究。如果本卷能对持有各种兴趣的读者,起了不同路子的传播站作用,将是作者的荣幸。

本卷将本文中引用的文献毫无遗漏地附在各章之后。但是,论文的标题仅限于认为与理解本文有主要关系及文中引用图的文献(这是对著作权的尊重),其余一概省略。这样作,对图书及情报索引的利用上,就已足够了。

本书全部采用了国际单位制 SI (Système International d'Unités),其理由之一是,SI 全部都是相互关联的。所以,部分地采用就会削弱其真实性;其二,因为有关物理系统和化学系统的论文,使用 SI 已成了被确定的前提。下面,还要谈谈与本卷有关联的最重要的 SI 单位。以前,质量的单位摩尔 (mole, 符号 mol)。由于非分子性化合物中没有象上述“分子”存在,所以,平常避免使用从分子 molecule 得来的“摩尔”,而使用“克式量 (gram formula weight, gfw)”。SI 的“摩尔”只要是指构成要素,就均可适用于任何物质。如:1 摩尔的 α - Mg_2SiO_4 是由 $2N$ 个 Mg 原子、 N 个 Si 原子、 $4N$ 个 O 原子所构成的具有橄榄石结构的物质 (N 是 Avogadro 数)。其重量等于克式量。因而, gfw 和 mol 完全等效。

关于化学术语,我们尽量使用国际上公认的术语。对于例外,原则上都做了注明。不属例外的就省略了说明。例如,第三章就是完全按化学系统的术语编写的,可能会出现难以理解的地方,请读者多利用“物理化学辞典”。

关于岩石名称和矿物名称,除了极平常的日本名称外,一般未用旧式日本名称。但是,为了方便读者,在书末索引中,把文中未使用的日本名称也写上了。

引用文献中的外文杂志名称的缩写法,尽可能尊重国际标准化机关 (ISO) 所制定的书写法。

与单位制的情况一样，这种国际性的规定，在今后其重要性会日益增强。

松井义人

坂野昇平

1979年1月

目 录

译者的话

前言

第一章 造岩矿物的晶体化学绪论	1
§ 1.1 序言	1
§ 1.2 离子半径	2
a. Goldschmidt-Pauling法则和配位数 b. 几何学离子半径 c. Pauling 第二法则和键强、标准原子间距离 d. 晶格力学的离子半径和离子压缩率	
§ 1.3 作为晶体结构基础的氧离子的堆积	11
§ 1.4 主要结构各论	13
a. 橄榄石和 Pauling 第三法则 b. 变型尖晶石 c. 硅酸盐尖晶石 d. 石榴石 e. 不含 Ca 的辉石 f. 透辉石 g. 硅酸盐钛铁矿 h. 硅酸盐钙钛矿 i. 斯石英及其有关结构	
§ 1.5 具有预见性的晶体化学前途	31
a. 今后的方向 b. 最小方差 (DLS) 法 c. 最小方差 (DLS) 法对橄榄石和尖晶石结构的再现 b. 结论	
第二章 固溶体的热力学性质	40
§ 2.1 引言	40
§ 2.2 理想固溶体	41
§ 2.3 非理想固溶体	44
§ 2.4 理想稀薄固溶体	46
§ 2.5 根据级数展开法, 对非理想固溶体的处理	47
a. A 以外的系数为0时 b. B 以外的系数都是0时 c. B和C以外的系数为0时; 对称简单固溶体 d. 对称简单固溶体中的二相分离 e. B、C、D 以外的系数均为0时 f. 高次表现	
§ 2.6 正规固溶体	53
a. 粗糙的近似法 b. 准化学近似法 c. 非对称准化学近似法	
§ 2.7 不伴有晶体内部交换反应的多位置固溶体	58
a. 不存在过剩相互作用时 b. 在有过剩相互作用时	
§ 2.8 晶体内部交换固溶体	61
a. 假四元系的讨论 b. 二元系的讨论 c. K_1 、 K_1' 对温度的依赖性 d. 晶体内部交换反应和同质多象转变 e. 一般的晶体内部交换固溶体 f. Fe-Mg 硅酸盐和晶体内部交换反应	
§ 2.9 多位置固溶体中的复合置换	68
§ 2.10 有序一无序转变	70
a. 二次相转变和有序一无序的转变 b. 粗糙近似法 c. 一次一二次混合型转	

变 b. 关于固溶体的有序—无序现象 c. 有序—无序转变的标志	
§ 2.11 结束语	77
第三章 高温热量测定法在矿物反应中的应用	82
§ 3.1 引言	82
§ 3.2 测定热量的技术	82
§ 3.3 熔融盐, 测定热量用溶媒, 硅酸盐熔融体及岩浆	83
§ 3.4 高温溶解热量测定法在矿物热力学中的应用	87
a. 矿物的生成焓 b. 同质多象转变与岩石学的相关系 c. 有序—无序现象	
问题 d. 固溶体与硅酸盐玻璃 e. 高温下直接反应热量的测定	
第四章 多元系及多相平衡	95
§ 4.1 矿物集合体的多元系	95
a. 相律 b. Schreinemakers 束 c. 共生关系的投影法 d. 浓度一定的单变量	
曲线	
§ 4.2 地质温度计及压力计	100
a. 固体溶解度的应用之一: 辉石温度计 b. 固体溶解度的应用之二: 斜方辉	
石压力计 c. 交换平衡的应用	
第五章 火成作用中元素的活动	108
§ 5.1 绪论	108
§ 5.2 全元素分析方案——分配系数和晶体结构	110
a. 问题的制定 b. 预备性考察 c. PC-IR图 d. 全元素分析方案的总结	
§ 5.3 继全元素分析方案而来的问题	118
a. 岩浆的组份、结构的效应 b. 是热力学, 还是反应速度论 c. 结束语	
第六章 变质作用的热力学分析	123
§ 6.1 前言	123
§ 6.2 区域变质作用	124
a. 引言 b. 变质分带和等变度	
§ 6.3 Appalachia 变质带	126
a. 概述 b. 变质分带 c. 由变质作用引起的化学反应 d. AFM 系的累进变质	
作用	
§ 6.4 Franciscan 变质带	133
a. 概述 b. 变质分带 c. Diablo山脉Pacheco山顶附近的共生关系 d. Francisc-	
an 地带的其它部分 e. 构造岩块 f. 构造岩块的成因 g. 高压变质带的分类	
§ 6.5 三波川变质带	139
a. 关东山地的变质作用 b. 四国中央部位的变质作用 c. 四国中央部位的热力	
构造	
§ 6.6 低温变质相	145
a. 前言 b. 低温变质作用的温度、压力条件 c. 低温变质作用中液相的作用	
d. 低温变质岩研究中的问题 e. 低温条件下的变质相系	
§ 6.7 变质作用研究的课题	151
第七章 从稀土元素看火成岩的多样性	155

§ 7.1 稀土类元素	155
a. 范畴和古典量子论的背景 b. 稀土类元素的原子价、离子半径及其它 c. 丰度和标准化 d. 分析法和实验误差	
§ 7.2 REE 球粒陨石的标准化图形	158
a. REE图形的一个基本的主要组合 b. 固相表面和液相间平衡的假定式 c. 能够说明全岩 REE 图形的分配系数 d. 固相整体和液相整体的分配平衡假定式 e. 多元系固体的部分熔融公式	
§ 7.3 有关REE图形发展的基本模式	161
a. 全岩分配系数和液体型图式的发展 b. 固相中的REE图形	
§ 7.4 和所能观察到的事实相对应	163
a. 在2GPa条件下从玄武岩质熔融体中分离的固相和REE b. 以全岩表示“固体型”REE图形的岩石 c. 在自然界出现的其它变形的图形	
§ 7.5 本章的结束语	165
a. 作为全岩效应的分配系数及其简单性 b. 球粒陨石中的REE相对丰度 c. 其它 d. 结束语的结语	
第八章 元素的丰度	170
§ 8.1 序论	170
§ 8.2 元素的宇宙丰度	170
§ 8.3 元素的地壳丰度	173
§ 8.4 从宇宙丰度研究地球	174
附表 I 元素、原子量、宇宙和地壳中的丰度	178
附表 II 离子半径	181
索引	183

第一章 造岩矿物的晶体化学绪论

§ 1.1 序 言

1914年9月, 年仅26岁的奥斯陆 (Oslo) 大学矿物学教授 Victor Moritz Goldschmidt, 以“矿物学问题”为题作了首次讲授 (Goldschmidt, 1914)。他在讲授中, 以自己从事的晶体形态学到矿物学相律方面所获得的研究成果为依据, 曾预言今后矿物学可能向着原子论结晶学和热力学矿物学, 即晶体结构的确定和对矿物稳定性的热力学解释这两个方向过渡, 并在这两者之间建立有机的联系。在此, 作为今后的课题提出了晶体结构与热力学性质之间联系的问题。于是, Goldschmidt首先成为晶体化学的创始人。1926年, 出版了他毕生的专题论文丛书《元素的地球化学分布规律》(Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente) 一书的第Ⅶ部分《晶体化学原理》, 第二年紧接着出版了第Ⅷ部分《晶体结构与性质的研究》, 实际在这里已确立了所有元素简单化合物的结构及其控制因素 (特别是离子半径及由它引起的配位多面体形状及含大半径阴离子化合物的场合, 阴离子易于畸变的程度, 即极化率)。他在这里所采用的方法, 是根据Laue和Bragg父子开创的晶体X射线分析法。他在《元素的地球化学分布规律》(Verteilungsgesetze) 一书第Ⅶ部分的序言中自豪地谈到: “迄今为止的结晶学, 对于矿物学家和化学家来说, 是纯经验性的和辅助性的科学, 而且只不过是有可能借以鉴别某种晶体是矿物还是人工晶体的一门科学……”。这样一来, 他对“他的”地球化学基本问题作了解答。既然地球的岩石圈是由矿物组成, 那么, 控制元素分布的基本因素理应是该元素的晶体化学特性。

在命运的驱使下, 1929年Goldschmidt担任 Göttingen 大学教授之职, 直至1935年, 被纳粹暴力流放为止, 他努力查明稀有元素在各种岩石及矿物中的含量, 并取得了丰硕的成果。这不仅是他的晶体化学在地球化学方面的应用, 而且也是向“他的”另一个地球化学基本问题, 即元素在宇宙及地壳中丰度方面的进展 (这个问题在本书第八章中论述)。在此要提及的一点是, 他自称元素的地球化学分布规律 (Verteilungsgesetze) 的第九部分 (1938) 为“我的第九” (“Meine neunte”), 即“最后的巨著”, 是在逃亡于奥斯陆期间, 在无法开展工作的情况下写成的。它是关于元素丰度的概论部分。他因患皮肤癌死于1947年。通过他的一生来看, 他要给X射线结晶学乃至无机晶体化学与热力学之间架桥的理想终究未能得到实现。他在Göttingen大学任职时期, 晶格力学的创始人Max Born也在该大学任教授, 尽管他们两人之间有过联系, 可是, 他的想法竟未能实现。

当时, 向欧洲学习的美国人中, 有L. Pauling。他在1927~1929年期间, 以更加简明且具有争先的表现方式, 发表了本质上与Goldschmidt的“元素的地球化学分布规律”第Ⅶ和第Ⅷ部分相同的法则 (Pauling, 1927, 1928, 1929)。作为小国挪威科学院的刊物出版的“元素地球化学分布规律” (Verteilungsgesetze) 一书, 未曾吸引很多的读者, 与此相反, Pauling的论文 (特别是论述“Pauling五条法则”的论文), 却被仔细阅读、引用和

应用。如后面所述的那样，从优先权的角度来看，关于离子晶体的 Pauling 第一法则，照理应属于 Goldschmidt 的成果。

自从上述的“创始时代”以来，经历了五十年的今天，Goldschmidt 的理想究竟有何进展？仍然没有答案。毫无进展吗？当然也不是。我们现在能在高分辨电子显微镜下看到结晶格子的图象^①。因此，如按这种速度，再过十年也许将能看到 SiO_4 四面体的样子。另一方面，精确的 X 射线结构分析，已达到能够清楚地揭示出譬如 α -及 γ - $\text{M}_2^{2+}\text{SiO}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$, α : 橄榄石和 γ : 尖晶石，在后面叙述) 中，在 M 离子周围可能属于 d 电子^②的电子云在三维的分布以及 Si-O 之间成键电子的分布情况^③。那么，为什么这一问题的前途如此渺茫？按作者坦率的想法来讲，其原因在于每个人的研究虽然应该专门化，但由于极度的专门化，以至学者们相遇的机会过少，如象物理学教研室的 Born 向矿物教研室的 Goldschmidt 询问有关晶体化学的一系列数据时，要后者当场背诵大量的数据等。

从 X 射线结晶学以及从无机晶体化学、结晶学角度写的矿物学教科书，已出版了很多。由于上述原因，在此赘述这些，对 Goldschmidt 设想方向的再探讨是无济于事的。因此，关于这方面的问题，必须追溯到二十世纪二十年代，Bragg、Born、Goldschmidt、Pauling 的时代去进行探讨。比较简单的无机化合物的晶体结构，并不是复杂到看不出其整体概貌的程度。同时，属于地球化学上具有重要意义的元素为数极少，而且其化合物的结构在直观上大部分都很清楚。所以，像本书第二章所叙述的那样，当制作固溶体热力学性质的模型时，使人“看得见”结构，其技艺的高超程度，完全出乎意料之外。此外，在本讲座第二卷里所论述的种种结构，的确多数是很简单的，要理解那些结构，我们认为用古典方法更为有利（参阅 § 1.3 以后部分）。

因此，在本章，我们要叙述离子半径的概念，并解释以离子堆积为基础的若干结构，最后利用由此搞清楚的基本结构的简单性，反过来试作晶体结构的模拟。本章的目的在于概括出不拘于晶体结构的繁琐描述、简明而强有力的基本原理，从而使任何人都能用来加深对晶体结构的理解。

§ 1.2 离子半径

a. Goldschmidt-Pauling 法则和配位数

如上所述，Pauling 1929 年对离子晶体稳定性制定了五项法则（其中第四法则只不过是第三法则的解释，第五法则从实质上看并不重要，这里就不涉及它了）（参照 Bolss, 1971）。第一法则是这样叙述的：“在各个阳离子周围，可形成由阴离子构成的配位多面体。这时阳离子和阴离子的距离由离子半径之和确定，阳离子的配位数取决于（阳离子和阴离子的）半径比”（Pauling, 1929, 第 1015 页）。半径比与配位数的关系如表 1.1 所示。

各种离子具有其相应的半径值，具有由其比值所决定的一定配位数的配位多面体的存

① 参照森本、砂川、都城（1975）。

② 准确地讲，应当表现为“在作为金属离子配位体的氧原子组成的配位场中，显示占据非键轨道的电子云”。从分子轨道理论来看，区分由成键、非键和反键轨道所构成的场的原子的电子，几乎是没有什么意义的（参见 Cotton 和 Wilkinson, 1972, 第二十章）。

③ 藤野等人（未发表）对 α 相的研究；丸茂等人（1974）对 γ - Ni_2SiO_4 的研究；丸茂等人（1977）对 γ - Fe_2SiO_4 及 γ - Co_2SiO_4 的研究。

在, 成为 Goldschmidt 的“晶体化学诸法则”的重要组成部分(当时少见的新名词“配位”、“配位数”是从不久前Werner创始的络合物化学直接引进的)。因此, 上述Pauling第一法则应称为 Goldschmidt-Pauling 法则。这一法则具有存在公理的特性。那么, 在此宣布了其存在的半径, 这个量究竟是个什么样的量? 它又是怎样被确定的? 首先必须说明这个问题。这是因为有关离子半径的概念至今还存在不少模糊不清之处, 一般还抱着怀疑的态度对待这个问题。

b. 几何学离子半径

离子具有其固有的大小, 阴离子和阳离子之间的距离能否以它们的半径之和表现出来? 这在X射线结晶学的发展初期已经做过推测。表 1.2 中表示了具有岩盐结构(后述)的碱金属卤化物的原子间(阴离子与阳离子间)距离 D_{ac} 的实验值^①。由表可看出上述推测的正确性。从这一实例明显看出, 在许多类质同象化合物中, 原子间距离及单位晶胞体积在固定阴离子时, 随着阳离子的变化, 或相反地固定阳离子时, 随着阴离子的变化, 大体按照一定的顺序发生变化。正是这一事实提供了有关离子半径概念的根据。根据表 1.2 也很清楚, 不能把离子半径当作刚性球体, 而应当作具有一定柔性的球体看待(这一点在理想钙钛矿的情况下更清楚。参照 § 1.4-h)。如果原子间距离(或单位晶胞体积)的顺序不依结构类型的变化而保持一定, 并且距离差(或晶体的摩尔体积差)也大体保持一定, 那么, 由此而假定的每种离子具有其固定大小, 并不是什么过份的臆断。反过来讲, 若各种组份的简单化合物近似地存在上述性质, 就可以给每种离子以称之为离子半径的假想长度, 在一定误差范围内应用其和数能使其重现真实的原子间距。

表 1.1 离子半径比与配位数的关系
(Pauling, 1929, 表1)

多面体	配位数	最小半径比
四面体	4	$\sqrt{3}/2 - 1 = 0.225$
八面体	6	$\sqrt{2} - 1 = 0.414$
立方体	8	$\sqrt{3} - 1 = 0.732$

表 1.2 岩盐型碱金属卤化物的原子间距离
(pm)^①

阴离子 阳离子	F ⁻	ΔD	Cl ⁻	ΔD	Br ⁻	ΔD	I ⁻
Li ⁺	200.87	55.61	256.48	18.56	275.07	24.9	300.0
ΔD	30.1		25.55		23.59		23.6
Na ⁺	231.0	51.0	282.03	16.63	298.66	24.98	323.64
ΔD	36.4		32.62		31.34		29.64
K ⁺	267.4	47.3	314.65	15.35	330.00	23.28	353.28
ΔD	14.6		14.4		12.7		13.8
Rb ⁺	282	47.1	329.05	13.65	342.7	24.4	367.1

① 据Wyckoff的汇编(1963), ΔD 为原子间距之差, $1\text{pm} = 0.01\text{\AA}$ 。

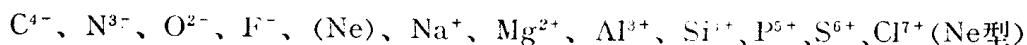
根据以上观点, 二十世纪二十年代 Goldschmidt 和他的共同研究者们, 对岩盐型 (AX)、金红石型 (AX₂)、刚玉型 (A₂X₃)、Sc₂O₃型 (c-稀土型)、萤石型 (AX₂) 等具有简单结构的氧化物、氟化物进行了一系列的测定, 并将O²⁻及F⁻的离子半径分别假定为

① 在后面, 离子半径、原子间距、配位数分别用R、D、CN等代号表示, 代号右下方的a代表阴离子, c代表阳离子。

132pm 和 133pm, 制定了一套离子半径表 (Verteilungsgesetze VII) (在初版中有过错排字, 在1954年他的遗著中作了纠正)。这就是目前所说的 Goldschmidt 离子半径^①。

这一纯经验性确定方法, 对顺序和距离差的固定性方面, 如果不带有目的的过分的人为调和, 而且不考虑数据可靠性上的某些局限的话 (譬如, 二十世纪二十年代, 稀土元素之间的完全分离是不太容易的), 这种方法本身就不成什么问题了, 剩下的只是这些数据对于具有更为复杂结构的化合物来说, 究竟能够适用到何种程度的问题了。

1927年到28年, Pauling提出了与 Goldschmidt 纯经验方法相类似的“近理论性”方法, 能够推导离子半径。有关这一理论, 请直接参阅他最初的报导 (Pauling, 1927, 1928), 或他的著名的著作 (1960)。其基本点是, 在具有惰性气体型或 d^{10} 闭壳型电子组态的一系列等电子离子中, 如在:



中所看到的离子半径的减小, 可看作是同一电子组态中有效核电荷的增大引起的, 从而可以定量估计其减小的程度。他以 NaF、KF、RbF、CsF 的原子间距为基准, 首先推导了上述 Ne 型离子中 Na^{+} 、 F^{-} 、 O^{2-} 的自洽离子半径。然后从 KF 距离扣除 $R_{F^{-}}$, 以求得 $R_{K^{+}}$, 从而求得 Ar 型离子的半径。以下按照同样的方法, 给每个系列规定一个基准半径, 其余的都通过计算求得 R。

Pauling 的离子半径确定方法确属第一流的。而且按照这种方法也能求得当时尚不知道、甚至实际上不存在的离子的半径 R。这一点具有很强的吸引力。但相反, 无法计算的元素也不少。具有不完整 d 壳层以及 f 壳层的离子即属此类, 过渡型金属离子和稀土元素离子也包括在其中。对于这些离子, Pauling 用实测的原子间距扣除 $R_{F^{-}}$ 或 $R_{O^{2-}}$ 求得经验半径。这样, Pauling 半径成了一种既不是纯理论性的也不是纯经验性的混合性数据。这一特点给后人造成了混乱局面。首先, 因为计算值和实测值混在一起, 从整体上来说是不协调的; 第二, 本应从原来观测值经校正而导出的数据, 或多或少被替换成任意调整的对象, 从而打通了使数据脱离实际而造成混乱的渠道。1952 年出现的 Ahrens 半径就是沿着 Pauling 的渠道推向极端的一个脱离实际的典型。具有讽刺意义的是, 这个 Ahrens 半径竟成了最能广泛应用的一套数据。其原因在于曾有一种思潮, 认为象离子半径这样的数据横竖都是“不确实”的, 求证的方法正确与否是无关紧要的, 同时认为所有元素的所有氧化态 (oxidation state) 好歹只要数据齐全就算可以了。

正如序言中介绍的那样, Goldschmidt 的晶体化学, 原来是建立在从原子论角度来处理各种元素的地球化学作用这一宏伟方案上的。为此, 他根据离子半径和电荷, 系统地总结了在岩浆结晶分异过程中元素的作用, 并建立了如第五章中所要介绍的若干规律。岩石领域的地球化学, 是根据最近似的离子半径进行推导的学科。尽管如此, 由于离子半径的概念逐渐变得模糊不清, 所以导致了各种奇怪的现象, 每当遇到这种现象时, 地球化学就难于去解释它。譬如, 据 Pauling 和 Ahrens 的推断, $R_{Ni^{2+}} > R_{Mg^{2+}}$, 但所有的证据都表明, Ni^{2+} 总是以其半径小于 Mg^{2+} 的离子起作用。每当遇到这种情况时, 地球化学家只好搬出可能与电负性差值所造成的共价键特性差异有关 (顺便提一句, 奇怪的是许多地球化学家竟

① 以后按照 Goldschmidt 的做法, A、B 代表阳性元素, X 代表阴性元素。

认为部分共价键特性无条件地减弱整体的键强), 或者与配位场稳定化 (Ligand-field stabilization) 有关等灵丹妙药来摆脱困境。

不过按照古典方法来考虑, 既然认为离子半径就是客观地反映原子间距的参数, 共价键性的强弱、配位场稳定化效应 (这只能是与过渡金属元素所具有的 d 电子有关的共价键效应), 至少是大部分应体现在离子半径自身中 (即, 强化学键使原子间距变短, 至于强度大小起因于什么, 这是如何解释的问题, 而与自然物体本身无关)。所以, 用上述理论解释是靠不住的。图1.1表示配位场稳定能与离子半径之间存在的反相关关系。

如同在本讲座第二卷第三章中所述, 在高压条件下发生的相转变的状况受离子半径的强烈控制。但是离子半径本身处于上述情况就不能成为有用的数据。另一方面, 从 Goldschmidt 和 Pauling 等人的时代以来经历了半个世纪后的今天, 积累了大量结晶学资料。可否用这些资料再次回到 Goldschmidt 式纯经验的立场上, 重新整理一下离子半径呢? 当然, 时至今日已经清楚了。完全忽略化学键形式的差异, 而对所有阴离子都运用的离子半径表已是不存在的了。这样, 从地球化学的目的来看, 最好对阴离子之一的氧离子 (O^{2-}) ①予以重视。

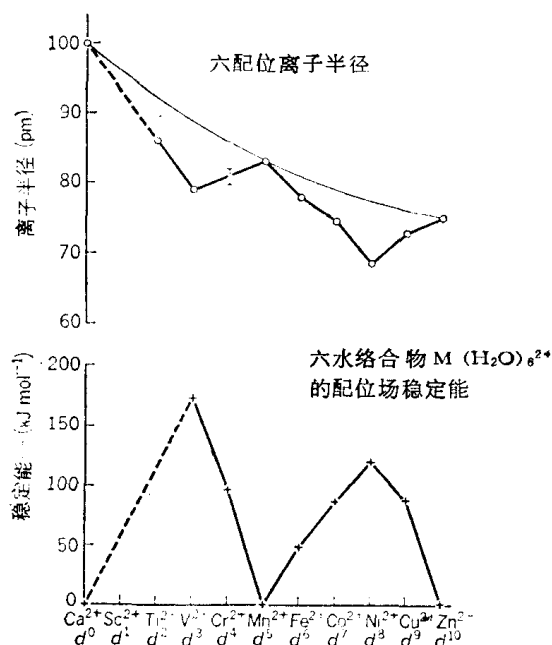


图 1.1 离子半径与配位场(晶体场)稳定能的关系

离子半径根据 Shannon 和 Prewitt (1970) 以及 Shannon (1976), 水络合物状态下的稳定能主要是根据 Cotton 和 Wilkinson (1972)。

表 1.3 斜方辉石 $MgSiO_3$ 、 $FeSiO_3$ 的原子间距 (pm)

	$MgSiO_3^{1)}$	$FeSiO_3^{2)}$
M1 O_6 八面体		
M1-O1 a	213.6 (9) ³⁾	220.6 (10) ³⁾
-O1 a	202.8 (9)	209.3 (8)
-O1 b	215.0 (9)	220.0 (10)
-O1 b	205.4 (9)	211.9 (8)
-O2 a	200.2 (10)	210.1 (9)
-O2 b	205.1 (9)	215.2 (9)
平均	207.0	215.4
M2 O_6 八面体		
M2-O1 a	210.2 (9)	218.4 (9)
-O1 b	208.1 (9)	212.7 (10)
-O2 a	203.5 (10)	204.2 (9)
-O2 b	198.2 (10)	201.3 (9)
-O3 a	229.2 (9)	245.6 (8)
-O3 b	245.3 (9)	261.7 (8)
平均	215.8	224.0

1) 据森本和小藤 (1969)。

2) 据 Burnham (1967)。

3) () 内的数字表示最末位数的标准误差。

当注意力只集中到阴离子 O^{2-} 时就可以看出, 它具备了在本节开头所讲的有关离子半径存在的必要条件, 这一点大体上是可靠的。在对称性低的化合物中, MO_4 多面体呈一种歪

① 用标准的化学术语叫做氧化物离子 (Oxide ion)。正式地说, 氧离子 (Oxygen ion) 是指氧的阳离子 (O^+ 、 O^{2+} 等) 的意思。但在本书中不会造成误解, 所以就使用惯用语。“水 (aquo) 络合物”也是惯用语, 标准术语为“水 (aqua) 络合物”。

斜形状时,也不妨认为离子有其固定的大小,而就其周围的关系,在一定限度内发生了形变。这一方面可用表1.3中斜方辉石 MgSiO_3 和 FeSiO_3 的原子间距为例。 Fe^{2+} 为比 Mg^{2+} 大的

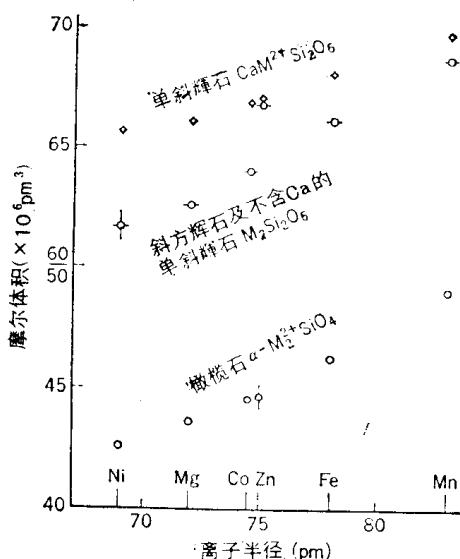


图 1.2 简单组份硅酸盐的体积与离子半径的关系
数据主要取自松井和庄野 (1968)、松井等 (1968)、西泽 (未刊稿)。Zn 化合物是根据庄野等 (1971)。在 $\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 中所见异常是由于化合物中, Zn 形成四配位多面体的倾向造成的特殊结构的反映 (森本等, 1975)。Zn 橄榄石、Ni 斜方辉石的数据是 (Mg, M^{2+}) 固溶体的外推值。

CN_{ac} , 下同) 的稳定程度为 50kJmol^{-1} 。这种化学特性随着压力的增大, 为 Gibbs 自由能差 $\Delta G = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V$ 式中的 $P\Delta V$ 一项所掩盖, 并在 5—10 GPa^① 以上的条件下出现 $^{\text{IV}}\text{Zn}^{2+}$ 。

由于这种原因, 高压实验中确实需要有一组可作为良好指示物的高精度离子半径系列。Dupont 公司中心研究所的 Shannon 和 Prewitt^②, 在从事对材料科学有意义的物质进行高压合成的过程中, 深切地感到过去的离子半径无法利用, 于是他们专门进行了许多同类型化合物的合成以及对数据的修订工作, 与此同时, 还对以前的数据进行了批判性的综合分析。从实质上讲, 这项工作同二十世纪二十年代 Goldschmidt 在研究室里进行的工作基本上相同。这次对离子半径的系统调整工作, 是在表示同类型化合物的单位晶胞体积 V 与 R^3 的关系的图表上进行的, 为了校准, 利用了大约 1000 个离子间距实测数据。

众所周知, Goldschmidt (1926) 得出的阳离子有效半径就是其配位数的函数, 配位数增多导致阳离子有效半径的增大。Shannon 和 Prewitt 也曾考虑到, 阴离子的有效半径是围绕着它的阳离子配位数的函数。在这项工作中所利用的所有化合物都是氧和氟的化合物。由此得到的结果即为 Shannon 和 Prewitt 针对氧、氟化物推导的一组纯经验的而且是“协调”的离子半径系列。在这一半径系列中, 对 O^{2-} 就定为 Pauling 以来传统的假定值

① 1 GPa = 10 千巴 (Kbar)。

② 现在在纽约州立大学 (Stony Brook)。