

北京大学地质学系教学系列丛书

元素地球化学

牟保磊 编著

北京大学出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

元素地球化学/牟保磊编著 —北京:北京大学出版社,1999 4
ISBN 7-301-04056-3

I 元… II 牟… III 地球化学-元素组分 IV P59

书 名 元素地球化学

著作责任者 牟保磊

责任编辑 李宝屏

标准书号 ISBN 7-301-04056-3/P·0044

出版者 北京大学出版社

地 址 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752032

排 印 者 北京大学印刷厂印刷

发 行 者 北京大学出版社

经 销 者 新华书店

787×1092 16开本 14.75印张 380千字

1999年4月第一版 1999年4月第一次印刷

定 价 20.00元

前 言

作者曾多年为北京大学地质系地球化学专业本科学生讲授元素地球化学课程,本书是在原来讲稿的基础上,经修改补充完成的。

地球上的无机界岩石圈、水圈、大气圈,以及和上述三个圈层密切相关的有机界(生物圈),人类已经观察到的月球、球外物质陨石和人们用各种物理方法探测到的宇宙间天体上,都有许多课题等待人类研究探讨。但所有上述物质世界都是由元素组成的。因此研究自然界元素的组成及其运动规律,研究元素地球化学对于认识客观世界和生产实践,都是非常重要的。元素地球化学现今已有丰富的内容,有关单个元素的地球化学著作也已为数不少。但是作为教材,由于课时的限制,不可能将周期表上每一个元素都作全面的讲述。教材只能简明扼要,有所侧重。例如元素在陨石、月球和地球上各圈层的丰度及宇宙中的丰度的数据要尽量利用。当然罗列数字会显得枯燥。但是数据往往包含深刻的含义,它们是理论学说的基础。例如月球的总体成分与地球的平均成分差别很大,既不符合球粒陨石的平均成分,也不符合太阳系的平均成分,月球比地球和球粒陨石匮乏挥发性元素和亲铁元素,月球挥发性元素比地球贫乏 50~100 倍,碱金属(K、Rb、Cs 等)比地球低 2 倍。月球密度比地球低,表明比地球贫铁。但月球比地球和球粒陨石富含难溶元素,月球的 Al、U、Ti 和 Ca 等的丰度比地球高 2 倍。因此提出月球的起源与演化的理论必须符合以上观测事实。对有些造岩元素,例如 Si、Al、Fe 和 P 等在硅酸盐熔体中的作用也作了简要介绍。还有些元素非常重要,例如氢,但在有机地化、稳定同位素地化中都曾讲授过它的某些方面的知识。本教材只论述了它的主要存在形式 H_2O 在硅酸盐熔体中的作用。

本书的章基本上是按元素的地球化学分类拟定的,但也不全是,因为无论按哪位学者的分类,各类中所包括的元素数目相差很大。另外有些元素在不同的环境可以表现出不同的倾向性,例如磷在岩石圈上部是亲石元素;但在陨石中却表现出是亲铁元素;同时它也是挥发性元素,是矿化剂;磷不仅在地壳上是丰富的元素,而且在陨石、月球上也是丰富的元素,因此可以说它也是个造岩元素。然而磷只能放在一章中论述。总之,章节的编排,既考虑元素的地球化学分类,也考虑到各章的篇幅。讲授时不必受其约束。

本书是在北京大学地质系地球化学教研室主任曾贻善教授的支持下编写的。工作中还得到魏菊英、刘本立教授及其他同事的支持。周公度教授审阅了书稿。出版工作还得到地质系领导的支持和帮助,得到北京大学教材建设委员会的资助。北京大学出版社赵学范和李宝屏为本书的出版给予很大帮助。图件的清绘是徐筠完成的。作者对他们表示衷心的感谢。

限于作者水平,书中难免有不妥或错误之处,敬请读者批评指正。

牟保磊

内 容 简 介

本书将自然界中除惰性气体外的元素分为 11 章,在每章中分别对各个元素的地球化学性质,各个元素在球外天体、地球各个圈层上的分布分配、存在形式、迁移规律和在各种地质作用中的行为作了较系统的论述。书中还介绍了一些主要造岩元素在岩浆硅酸盐熔体中的结构作用。元素在水圈和生物圈中的分布分配和迁移机理对人类生活有很大影响,故这方面的材料也作了充实。从书中可概括地了解各个元素在自然界的运动和循环历史。

本书可供矿物学、岩石学、矿床学、地球化学各专业和其他地质专业师生以及广大地质工作者、环境保护工作者、海洋、土壤等部门的科学工作者参考。

目 录

绪 论	(1)
第 1 章 造岩元素	(5)
1.1 硅	(5)
1.2 铝	(10)
1.3 镁	(14)
1.4 钙	(17)
1.5 钠	(20)
1.6 钾	(23)
第 2 章 铁族元素	(27)
2.1 钛	(27)
2.2 钒	(30)
2.3 铬	(34)
2.4 锰	(38)
2.5 铁	(41)
2.6 钴	(47)
2.7 镍	(51)
第 3 章 亲铜成矿元素	(56)
3.1 铜	(56)
3.2 铅	(61)
3.3 锌	(66)
3.4 金	(70)
3.5 银	(75)
3.6 砷	(79)
3.7 锑	(83)
3.8 汞	(87)
第 4 章 钨钼族元素	(92)
4.1 钨	(92)
4.2 锡	(97)
4.3 钼	(100)
4.4 铋	(105)
4.5 铼	(108)
第 5 章 铂族元素	(112)
第 6 章 放射性元素	(122)
6.1 铀	(122)
6.2 钍	(128)

6.3	镭	(130)
6.4	氡	(132)
第7章	稀土元素	(134)
第8章	稀有元素	(149)
8.1	锂	(149)
8.2	铍	(152)
8.3	铋	(156)
8.4	钽	(160)
8.5	锆和铪	(162)
8.6	钨	(166)
第9章	亲石分散元素	(169)
9.1	铷	(169)
9.2	铯	(172)
9.3	铟	(174)
9.4	钡	(177)
第10章	亲铜分散元素	(181)
10.1	镉	(181)
10.2	镓	(184)
10.3	铟	(187)
10.4	铊	(189)
10.5	锗	(192)
10.6	硒	(195)
10.7	碲	(198)
第11章	矿化剂、卤素元素及氢	(201)
11.1	硼	(201)
11.2	碳	(202)
11.3	氮	(203)
11.4	磷	(205)
11.5	氧	(210)
11.6	硫	(212)
11.7	氟	(215)
11.8	氯	(216)
11.9	溴	(218)
11.10	碘	(219)
11.11	氢	(221)
附录 I	陨石名称及符号	(224)
附录 II	主要参考文献	(225)

绪 论

一、元素地球化学的地位和主要研究内容

迄今为止,地球化学已包括许多分支学科,其中得到国内外公认的也有 20 多种。划分分支学科的准则有粗有细,依据也有所不同。1973 年美国出版的《地球化学定向》一书(Washington, D. C., 1973)把地球化学划分为四大分支,即天体化学、固体地球化学(或内生地球化学)、外生地球化学和有机地球化学。这是粗线条划分的典型。如果按重要的地质作用作为划分分支学科的准则,可划分出 岩浆作用地球化学、沉积作用地球化学、内生作用地球化学、外生作用地球化学、深部地球化学、构造地球化学等分支学科。按研究对象来划分,则有 天体化学、环境地球化学、生物地球化学、区域地球化学、矿床地球化学、水文地球化学等。也有按地质时代划分的,如太古代地球化学、第四纪地球化学等。强调室内研究手段,则可分为实验地球化学、包裹体地球化学等。假若主要以化学组成作为划分分支学科的准则,则有 有机地球化学、同位素地球化学、元素地球化学。

元素地球化学是地球化学领域最老的分支学科,也可以说早期的地球化学就是元素地球化学。随着科学的发展,地球化学的含义、概念和研究范围不断发展,不断丰富,并且不是一成不变的。同样,元素地球化学的研究范围、含义和概念也是不断发展的。现今元素地球化学的研究内容相当广泛,主要涉及:

(1) 元素的物理、化学和晶体化学性质研究。包括元素的原子结构、同位素组成、化合价、元素的原子和离子半径、离子类型、极化性质、电负性等。但上述内容在无机化学、结晶矿物学、普通地球化学等课程中都曾有所讲授,因此本教材中并未专门列举和讨论这些地球化学参数和它们的意义,以免重复。但是上述知识对学习元素地球化学而言,则是必须具备的。

(2) 元素在宇宙、星体、陨石、月球和地球各圈层的分布、分配研究以及元素在各种地质体分布量的差异之地球化学意义的研究。

(3) 元素的赋存状态及迁移形式的研究。其中包括各种地球化学过程中的化学反应以及元素运动的物理化学条件的研究等。

(4) 元素的演化和循环历史研究。生物是演化的,无机界是演化的,元素也在演化。生物有产生、发展和衰亡的变化,元素也有这种变化。如放射性元素铀在自然界的原子数量不断减少,而铅原子的数量在不断增加。自然界还有些核反应,使某些元素的原子数量减少,而另一些元素的原子数量增加。此外,有些元素不断在岩石圈、水圈、大气和生物圈之间循环运动。这些都是元素地球化学研究的内容。

(5) 元素的富集规律及主要矿床类型研究。这些内容是矿床学的主要部分,也是元素地球化学的重要内容,只是元素地球化学更着重从元素本身的性质及它的存在环境来阐明元素在自然界聚集的规律。

(6) 注意到元素在环境中的运移规律和与人类的关系方面的知识的介绍。

二、元素地球化学的研究方法

除了使用地质的和地球化学的研究方法以外,同时还要运用物理的和化学的研究方法,归纳起来有以下几个方面

(1) 元素地球化学的研究要和地质研究结合起来,矿物和岩石的地质研究是基础,因为通过上述研究可查清元素存在和迁移的背景(地质的、物理的和化学的环境)。

(2) 灵敏度高、精度高、快速和经济的测定、分析手段的应用。如中子活化分析、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)、电子探针、ICP-MAS、X 荧光光谱等技术的应用。

(3) 各种地球化学模拟实验研究工作的进行。

(4) 一些物理化学、热力学等理论在研究元素地球化学研究中的应用。例如微量元素在体系中含量极低,在体系中它的分布将遵从 Henry 定律,因此也可按 Nernst 分配定律来研究等等。又如,热力学在元素地球化学中的应用。

(5) 在元素地球化学研究中常常遇到大量数据,所以必须用先进、快速的手段(包括数理统计和计算机等手段)加以处理。

三、元素地球化学研究简史

大约在 20 世纪 40 年代末期地球化学成为一门独立的学科,但在 20 世纪 20~40 年代是地球化学打基础的时期。这个时期的研究主要限于研究地球的化学组成,在理论上采用了晶体化学的成就来探讨矿物中元素的分配和结合规律,可以说这段时期就是元素地球化学的起始阶段。这个时期的代表性著作有 F W Clarke 的《地球化学资料》和《地壳的平均化学成分》两本专著。同样重要的还有 В. И. Вернадский、А. Е. Ферсман、V M Goldschmidt 等人的地球化学著作。这些著作都具有奠基的意义。

第二次世界大战以后,由于尖端技术和军事工业的需要,一些放射性元素、稀有元素和难溶元素等的地质勘探工作大规模开展起来,因而这些元素的地球化学研究工作也发展起来了。K H Wedepohl(60 年代末至 70 年代初)主编的《地球化学手册》(Vol I ~ V)反映了战后元素地球化学研究的成果。目前微量元素、稀土元素和与尖端技术有关的一些元素的地球化学研究无论在应用方面,还是在理论研究方面都有很高的水平。但是元素地球化学的研究发展至今也不平衡。例如元素在固体地质体、在热水溶液中的行为研究成果多,而在熔融体中的行为研究成果少,稀有、分散元素研究工作深入,而造岩元素及黑色、某些有色元素研究工作深度不够。本教材注意了这方面的问题。

我国使用金属的历史非常久远,有关元素地球化学的知识在远古时期即已开始积累。但解放以前发展非常缓慢。解放后,新中国工农业生产和国防现代化的发展推动了地质事业,也推动了元素地球化学的发展 稀有元素、稀土元素、铀等元素都有专著出版相继问世,还多次召开了全国性的稀有元素地球化学学术会议。元素地球化学研究工作得到迅速的发展。

我国有关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建立了专门的元素地球化学专业委员会。在不少研究机构中,元素地球化学也受到了重视。

四、元素的利用和发现简史

人类在生产活动中发现和利用各种元素,随着生产的发展及科学的进步,利用的元素越来越多,发现的元素更多(表 1)。据统计,公元前漫长的岁月中,人类认识的元素仅有金、银、铅、

硅是自然界丰富的元素之一。硅的宇宙丰度低于氢、氦、氧、氮、碳和氟等轻元素。硅的太阳球丰度按天文学计算方法 $\lg N(\text{Si}) = 7.60 [\lg N(\text{H}) = 12]$, 按天体化学方法计算 $N(\text{Si}) = 10^6$ (Palme、Suess 和 Zeh, 1981)。在天体化学中, 计算元素在天体中的丰度, 大多以硅原子为 10^6 来表示该元素的原子数。

陨石中硅含量也相当大。据欧阳自远资料(1988), 普通球粒陨石中 SiO_2 的质量分数为 38.29%, 其中 H 群为 36.41%、L 群 36.52%~39.88%、LL 群 39.38%、HL 群 33.88%; 顽火辉石球粒陨石为 38.62%, 其中 EH 群为 35.81%、EL 为 41.15%; 碳质球粒陨石, 其中 C1 型为 23.08%、C2 型为 27.31%、C3 型为 33.75%。我国已收集 79 次降落的陨石, 大部分为普通球粒陨石。1976 年吉林陨石雨球粒陨石含 SiO_2 36.80%~38.30%。石-铁陨石中的橄榄陨铁含 SiO_2 17.05%、古英铁镍陨石为 34.61%、橄榄古铜陨铁为 28.94%、中陨铁则为 19.51% (Keil, 1969)。在铁陨石中 SiO_2 约为 30×10^{-6} 。而玻质陨石中 SiO_2 可高达 73.87%。月球上岩石、月壤分析结果见表 1.1。

表 1.1 月球物质中 SiO_2 含量变化范围

岩石类型	1 斜长岩	2 辉长 斜长岩	3 斜长 辉长岩	4 斜长 苏长岩	5 苏长岩	6 橄长岩	7 纯橄岩	8 月亮 (平均)	9 低钛 玄武岩	10 高钛 玄武岩	11 高铝 玄武岩	12 月壤*
$w(\text{SiO}_2)$ $\times 10^{-2}$	44.1 ~45.0	45.5	44.5 ~46.7	47.3	49.5 ~51.2	42.9	39.8	45.0	43.1 ~48.0	37.8 ~41.0	43.8 ~46.9	40.4 ~47.3

注 1~7 为月亮(高地)岩, 9~11 为月海岩石, * 据 Laul 和 Papike(1980), 其余据 Taylor(1981)。

由表 1.1 可知月海岩石 SiO_2 含量略低于月球高地。这是由前者含辉石量多, 并且有橄榄石, 而月球高地岩石中斜长石含量大造成的。

地球各圈层硅的丰度($\times 10^{-6}$, 黎彤, 1976)依次为 地核 40、下地幔 190000、上地幔 200000、地壳 270000。从地核到地壳硅的含量是逐渐增加的。这是因为硅的密度小(2.33), 倾向富集于地壳。在地壳中丰度最高的是氧, 第二位就是硅, 约占地壳总质量的 28%。所以硅是地壳上部最主要的带阳电荷的元素。

根据硅原子的电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 2p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 3d^0$, 硅原子通常采用 sp^3 杂化原子轨道按四面体方向和 4 个邻近的 X 原子形成 σ 键。如果配位体 X 含有孤对电子, 则这些孤对电子可以和硅的空着的 3d 轨道相互作用, 形成 π 键。配位体电子与硅的 d 轨道相互作用的程度, 依赖于配位体的电负性 χ_r 。 χ_r 较高较大, 使硅趋向形成 $sp^3 d^2$ 杂化, 代替了通常的 sp^3 杂化。于是硅和氟($\chi = 4.10$)^① 形成 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 八面体, 与氧($\chi = 3.50$)形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{SiO}_6]^{8-}$ 八面体。而硅与电负性低的配位体, 像 N($\chi = 3.07$)、Cl($\chi = 2.83$)、C($\chi = 2.50$)、S($\chi = 2.44$)等, 仅能形成 $[\text{SiX}_4]^n$, 甚至这些配位体的离子半径小也如此。

硅是典型的亲氧元素, 与氧有极强的亲和力。除了 SiC 存在于陨铁中和中国安徽贵池天然河流重砂中发现等轴自然硅(张如柏等, 1986)及前苏联也有类似的报道(V. K. MarShuntsev, 1980)外, 在自然界中无不与氧结合形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体, 硅氧四面体以不同形式结合生成各种硅酸盐矿物。已发现硅酸盐矿物有 800 多种, 约占已知矿物的 1/3 左右。据费尔斯曼计算, 硅酸盐矿物占地壳总质量的 75%, 游离二氧化硅(SiO_2)占 12%。由此可见硅的地球化学在元素地球化学中占重要地位。

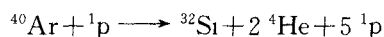
① 电负性值参看 Allred 和 Rochow(1958)。

第 1 章 造岩元素

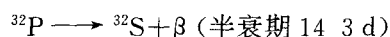
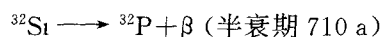
1.1 硅

一、概论

周期表中 14 号元素硅有 3 个稳定同位素²⁸Si、²⁹Si 和³⁰Si,它们的丰度(系质量分数)分别是 92.18%、4.71%和 3.12%。在大气圈的上部,由宇宙射线和氩反应形成³²Si。



它们的衰变如下。



放射性³²Si 可随雨水降到地面。

³⁰Si 和²⁸Si 之间的分馏可用术语 $\delta^{30}\text{Si}(\text{‰})$ 表示。 $\delta^{30}\text{Si}$ 定义为

$$\delta^{30}\text{Si}(\text{‰}) = \left[\frac{^{30}\text{Si}/(^{28}\text{Si} + ^{29}\text{Si})_{\text{样品}}}{^{30}\text{Si}/(^{28}\text{Si} + ^{29}\text{Si})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 10^3$$

伟晶岩中的石英或石英脉中的石英常被作为标准,经测定其 $\delta^{30}\text{Si}$ 近似为 0.1‰~0.2‰。某些岩石、矿物、石质陨石、玻质陨石和月球样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 变化范围如图 1.1 所示。

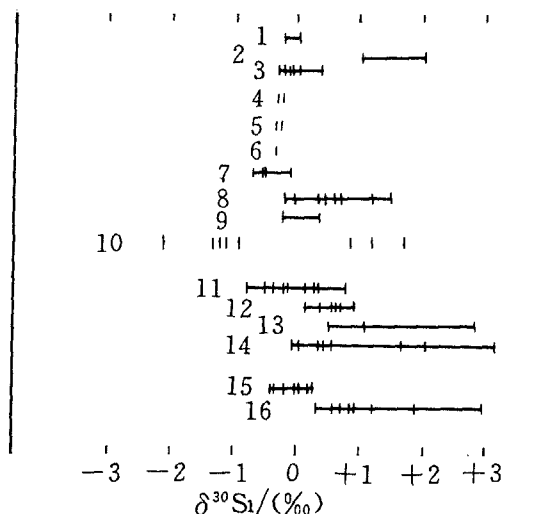


图 1.1 岩石、矿物、陨石和月球样品中硅同位素分布

1 月球火成岩, 2 月壤, 3 玻质陨石, 4 陨石, 5 纯橄榄岩, 6 玄武岩中辉石, 7 Skaergaard 岩体岩石, 8 内华达山脉岩基岩石, 9 页岩及砂岩, 10 其他沉积或生物成因的样品, 11~14 分别是来自内华达山脉岩石中的黑云母、石英、斜长石和钾长石, 15 和 16 是伟晶岩或石英脉中的石英和长石(据 Tilles, 1964)

续表

原子序	名称	符号	发现年代	发现者	原子序	名称	符号	发现年代	发现者
65	铽	Tb	1843	Mosander	85	砹	At	1940	Corson 等
66	镝	Dy	1886	Lecoq de Boisbaudran	86	氡	Rn	1900	Dorn
67	钬	Ho	1878	Delafontaine	87	钫	Fr	1939	Perey 等
68	铒	Er	1843	Mosander	88	镭	Ra	1898	P 和 M Curie
69	铥	Tm	1879	Clev	89	锕	Ac	1989	Debierne
70	镱	Yb	1007	Urbain	90	钍	Th	1828	Berzelius
71	镥	Lu	1907	Urbain	91	镤	Pa	1918	Hahn 和 Meitner
72	铪	Hf	1923	Coster 等	92	铀	U	1789	Klaproth
73	钽	Ta	1802	Ekeberg	93	镎	Np	1940	McMillan 等
74	钨	W	1781	Scheele	94	钚	Pu	1948	Seaborg 等
75	铼	Re	1925	Noddack 等	95	镅	Am	1944	Seaborg 等
76	锇	Os	1803	Tennant	96	锔	Cm	1944	Seaborg 等
77	铱	Ir	1803	Tennant	97	锫	Bk	1949	Thomson 等
78	铂	Pt	1735	Ulloa	98	镅	Cf	1950	Thompson 等
79	金	Au	古代		99	锿	Es	1952	Ghiorso 等
80	汞	Hg	古代		100	镱	Fm	1953	Ghiorso 等
81	铊	Tl	1861	Crookes	101	钔	Md	1955	Ghiorso 等
82	铅	Pb			102	锿	No	1958	Ghiorso 等
83	铋	Bi	1753	Geoffroy	103	镱	Lr	1961	Ghiorso 等
84	钋	Po	1892	M Curie					

据 C W Correns(1969)。

19 世纪以前,人类利用的元素有 22 种;1900~1970 年,利用了 49 种,到 1970 年止,人类已利用了 71 种元素。

锡、汞、铜、铁和碳及硫等元素,公元前至 17 世纪末主要是砷、锑、铂和磷等元素;18 世纪兴起产业革命,生产迅速发展,发现了一批元素,计有氢、氮、钛、铬、钼、碲、钨、铀、锰、氯、钴、铍、溴、氟、氧、镍、锌、铅 18 个元素,19 世纪发现的元素最多,有 50 种,周期表上尚未发现的元素已为数不多,说明发现元素的速度相当快,20 世纪又发现了几种较难发现的元素,如氦、镭、钋、镭、镤、镱等,至 20 世纪 40 年代甚至没有稳定同位素的镅及镆也被发现。至此,自然界地球上的所有天然元素皆被发现。101~105 号元素(Md、No、Lr、Rf、Db)则是人工合成的元素。

表 1 发现元素的年代及发现者

原子序	名称	符号	发现年代	发现者	原子序	名称	符号	发现年代	发现者
1	氢	H	1766	Cavendish	33	砷	As	古代	
2	氦	He	1868	Janssen	34	硒	Se	1817	Berzelius
3	锂	Li	1817	Arfwedson	35	溴	Br	1826	Balard
4	铍	Be	1798	Vauquelin	36	氪	Kr	1898	Ramsay 和 Travers
5	硼	B	1808	Davy	37	铷	Rb	1861	Bunsen 和 Kirchhoff
6	碳	C	古代		38	锶	Sr	1808	Davy
7	氮	N	1772	Rutherford	39	钇	Y	1843	Mosander
8	氧	O	1774	Priestley	40	锆	Zr	1789	Klaproth
9	氟	F	1886	Moissan	41	铌	Nb	1801	Hatchett
10	氖	Ne	1898	Ramsay 和 Traver	42	钼	Mo	1778	Scheele
11	钠	Na	1807	Davy	43	锝	Tc	1937	Perrier 和 Segre
12	镁	Mg	1755	Black	44	钌	Ru	1844	Klaus
13	铝	Al	1827	Wohler	45	铑	Rh	1803	Wollaston
14	硅	Si	1811	Gay-Lussa 等	46	钯	Pd	1803	Wollaston
15	磷	P	1669	Brand	47	银	Ag	古代	
16	硫	S	古代		48	镉	Cd	1817	Strohmeyer
17	氯	Cl	1774	Scheele	49	铟	In	1863	Reich 和 Richter
18	氩	Ar	1894	Rayleigh 和 Ramsay	50	锡	Sn	古代	
19	钾	K	1807	Davy Sir Humphry	51	锑	Sb	古代	
20	钙	Ca	1808	Davy Sir Humphry	52	碲	Te	1782	Muller
21	钪	Sc	1879	Nilson	53	碘	I	1811	Courtois
22	钛	Ti	1791	Gregor	54	氙	Xe	1898	Ramsay 等
23	钒	V	1801	Del Rio	55	铯	Cs	1860	Bunsen 和 Kirchhoff
24	铬	Cr	1797	Vauquelin	56	钡	Ba	1808	Davy
25	锰	Mn	1774	Gahn	57	镧	La	1839	Mosander
26	铁	Fe	古代		58	铈	Ce	1803	Klaproth 等
27	钴	Co	1735	Brand	59	镨	Pr	1885	Auer v Glendenin 等
28	镍	Ni	1751	Cronstedt	60	钕	Nd	1885	denin 等
29	铜	Cu	古代		61	钷	Pm	1945	Marisky 等
30	锌	Zn	1746	Marggraf	62	钐	Sm	1879	Lecoq de Boisbaudran
31	镓	Ga	1857	Lecoq de Boisbauran	63	铕	Eu	1896	Demarcay
32	锗	Ge	1886	Winkler	64	钆	Gd	1880	Marignac

二、内生作用中硅的地球化学

火成岩由岩浆固结而成,岩浆即硅酸盐熔体。各种元素在岩浆作用中的地球化学行为,是受岩浆熔体也就是硅酸盐熔体的物理化学性质及结构制约的。所以有必要简单介绍一下硅酸盐熔体的一般性质和熔体的结构模式,从而也就了解了硅在岩浆作用中行为的主要特点。

近年来一系列实验证明,硅酸盐熔体是一离子体系,可以导电。其导电性质是由阳离子的运动产生的,而阴离子相对于阳离子是难以运动的。这里所说的阴离子,主要是指硅酸盐阴离子。过去人们认为硅酸盐熔浆(体)是由游离的氧化物理想混合而成,或者由游离的阴离子和阳离子混合而成。当前比较公认的硅酸盐熔体结构模式是聚合作用模式。

硅酸盐熔体聚合作用模式的基本内容是

(1) 硅酸盐熔体的基本结构单元是 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体。 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体通过桥氧(BO)连结成各种形状、大小、复杂程度不同的阴离子团,叫做聚合作用,聚合作用的程度不同,如此造成了熔体结构的千差万别。关于熔体中 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体的聚合程度,目前存在着不同看法。一种看法认为熔体中的 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体可无限聚合,它可由孤立四面体到链状、环状及更复杂的结构,如 SiO_4^{4-} 、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 及 $\text{Si}_5\text{O}_{18}^{12-}$ 等。但 Mysen 等(1980,1982)根据对硅酸盐熔体的 Raman 光谱测定提出,在给定的 M/Si (M 为金属元素)比例的熔体中,实际上并不存在三聚物、四聚物等多聚物,而只存在少数几种阴离子结构单位。

(2) 从局部(短程)看,熔体结构类似于晶体结构。但从全局(长程)来看,熔体不像晶体那样原子在三维空间呈连续的规律排列,且没有固定的晶格位置,离子群的位置随着原子不规则的热运动而不断改变。然而硅酸盐熔体的平均结构(平衡结构)在温度、压力、成分固定的情况下,却是一个固定的、可重现的函数。

(3) 在硅酸盐熔体中,有三种氧的结构状态,它们之间的含量比例及分布状态,是聚合程度的基本标志(莫宣学,1985)。桥氧是连结 2 个硅氧四面体的氧,它与 2 个 Si^{4+} (或取代 Si^{4+} 的四次配位阳离子)相连,以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 或 O° 表示。非桥氧(NBO),连结一个 Si^{4+} 和一个非四次配位金属阳离子的氧,表示为 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ 或 O^{-} 。自由氧(free oxygen)是指与除 Si^{4+} (及取代 Si^{4+} 的四次配位阳离子)之外的金属阳离子相结合的氧,表示为 $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ 或 O^{2-} 。NBO/Si 或 NBO/T (T 为四次配位的阳离子)是衡量熔体聚合程度的重要尺度。一般说,NBO/T (或 Si) 值愈低,熔体聚合程度愈高,如 岛状(孤立四面体) SiO_4 , NBO/Si = 4, Si_2O_7 = 3, Si_2O_6 (链状) = 2, Si_2O_5 (席状) = 1, 三维骨架状 SiO_2 = 0。NBO/Si (或 T) 值可指示熔体中岛状、链状、席状、骨架状结构单位的含量比例。在熔体一定成分范围内共存的阴离子单位、NBO/Si 和阴离子之间的平衡关系如表 1 2 所示。

(4) 根据阳离子对熔体聚合作用的贡献,可将其分为二类 一类是成网阳离子(network-forming cations 或 polymer),在熔体结构与氧呈四次配位关系,位于硅氧四面体中心,起着形成网络的作用,如 Si^{4+} 和其他一些电负性及电离势高的阳离子 P^{5+} 、 Ti^{4+} , 一部分 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等,另一类是变网阳离子(network-modifying cations 或 modifier),在熔体结构中,位于各个硅氧四面体之间,与非桥氧呈六次或更高次配位,起减弱聚合程度的作用,如 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和碱金属离子等。阳离子在熔体中的结构作用是复杂的。有些离子既可起成网作用,又可起变网作用,如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 而 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 作为变网阳离子时,必须有 Na^{+} 或 K^{+} 等离子起平衡作用,才能取代硅氧四面体中的 Si^{4+} 。熔体中成网离子愈多,其聚合度和粘度愈大。

表 1 2 熔体成分(NBO/Si)、共存阴离子单位及其平衡关系

NBO/Si 范围	熔体成分	共存阴离子单位	平衡关系
>0.05~1.0	Na ₂ O-SiO ₂	SiO ₂ , Si ₂ O ₅ ²⁻	2Si ₂ O ₅ ²⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₂
1.0~1.4		Si ₂ O ₅ ²⁻ , Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	3Si ₂ O ₆ ⁴⁻ ⇌ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻
1.4~2.0		Si ₂ O ₅ ²⁻ , Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	2Si ₂ O ₇ ⁶⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻ 3Si ₂ O ₆ ⁴⁻ ⇌ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻
0.2~1.0	BaO-SiO ₂	SiO ₂ , Si ₂ O ₅ ²⁻ , Si ₂ O ₆ ⁴⁻	2Si ₂ O ₅ ²⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₂
1.0~1.1		SiO ₂ , Si ₂ O ₅ ²⁻ , Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	3Si ₂ O ₆ ⁴⁻ ⇌ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₂
0.3~1.0	CaO-SiO ₂	SiO ₂ , Si ₂ O ₅ ²⁻ , Si ₂ O ₆ ⁴⁻	2Si ₂ O ₅ ²⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₂
1.0~2.2		Si ₂ O ₅ ²⁻ , Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	3Si ₂ O ₆ ⁴⁻ ⇌ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻
2.2~3.0		Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	2Si ₂ O ₇ ⁶⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻
>3.0*		Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , O ²⁻	2SiO ₄ ⁴⁻ ⇌ Si ₂ O ₇ ⁶⁻ + O ²⁻ 2Si ₂ O ₇ ⁶⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻
>0~1.2	(Ca _{0.5} Mg _{0.5})O-SiO ₂	SiO ₂ , (Si ₂ O ₅ ²⁻), Si ₂ O ₆ ⁴⁻	2Si ₂ O ₅ ²⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₂
1.2~2.0		SiO ₂ , (Si ₂ O ₅ ²⁻), Si ₂ O ₄ ⁴⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	3Si ₂ O ₆ ⁴⁻ ⇌ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₂
2.0~2.4		(Si ₂ O ₅ ²⁻), Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	3Si ₂ O ₆ ⁴⁻ ⇌ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻
2.4~3.0		Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , SiO ₄ ⁴⁻	2Si ₂ O ₇ ⁶⁻ ⇌ Si ₂ O ₆ ⁴⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻
>3.0*		Si ₂ O ₆ ⁴⁻ , Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , SiO ₄ ⁴⁻ , O ²⁻	6SiO ₄ ⁴⁻ ⇌ 2Si ₂ O ₅ ²⁻ + 2SiO ₄ ⁴⁻ + 6O ²⁻

据 B. O. Mysen 等(1982)综合, * O²⁻根据质量平衡计算,括号中的结构单位可能存在,但缺乏坚实的拉曼光谱证据。

虽然熔体中可以作为四面体阳离子的不单是 Si⁴⁺,但 Si⁴⁺一般可占熔体中四面体阳离子的 70%~80%,因此可以说岩浆熔体的聚合程度、结构状态主要取决于 Si⁴⁺,只有碳酸岩岩浆例外。而岩浆熔体结构直接影响岩浆的密度、粘度、表面张力、热传导和膨胀系数以及压缩度、电导率等,这些物理性质又影响着岩浆运动和上升机理、岩浆中的扩散作用及结晶成核作用。

岩浆结晶分异过程中,随着温度的逐渐降低,结构不同(NBO/Si 值从 4 至 0)的硅酸盐矿物会先后析出来。大家熟知的鲍文反应系列可代表玄武岩浆的结晶趋势。而在一些过碱性岩石中,镁铁硅酸盐矿物可能在碱性长石和石英之后结晶。

在火成岩中 SiO₂ 的质量分数为 35%~85%。如图 1 2 所示, SiO₂ 含量频率峰值有两个,一个在 52.5%,代表玄武岩中的含量,另一个在 73%处,代表花岗岩类和凝灰岩中的含量。火成岩中许多主要元素含量为正态分布,而 SiO₂ 却为负偏态分布(图 1 3)。

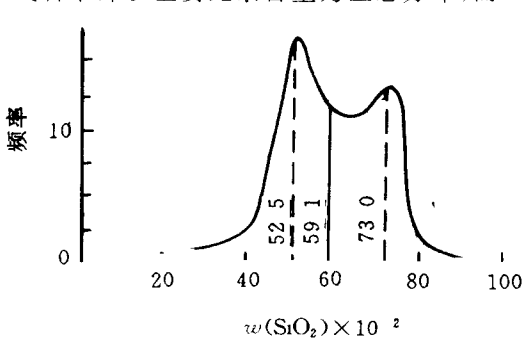


图 1 2 火成岩中 SiO₂ 的分布频率
(据 Barth, 1962)

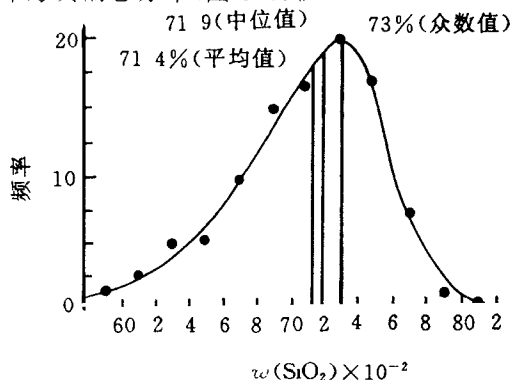


图 1 3 797 个花岗岩样品中 SiO₂ 含量的负偏态分布
(据 Ahrens, 1965)

从正常的钙碱性岩浆分异系列,可看到 SiO_2 含量有规律的变化,由纯橄榄岩(40.49%)、经辉长岩(48.24%)、闪长岩(56.77%)、花岗闪长岩(65.01%)到花岗岩(70.18%)依次增加。正是由于火成岩中 SiO_2 含量的这种明显变化规律,才有可能利用它作为指示岩浆分异程度的一个可靠标志。

岩浆熔体从结晶作用开始到它的后期,显然温度是很低的。伟晶岩和细晶岩都富含石英,这两种岩石都是岩浆作用晚期的产物。石英又是热液矿床和石英脉中重要的脉石矿物,这表明 SiO_2 是热液中重要的成分之一。多数研究者认为,硅在热液中以不荷电的 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (可能是 $\text{Si}(\text{OH})_4$) 形式存在。实验(图 1.4)表明,在很宽的压力条件下, SiO_2 在水中的溶解度随温度上升而增加,只有在接近水的临界点时才例外。在相应的温度、压力条件下, SiO_2 的其他同质多象体的溶解度比石英高得多。

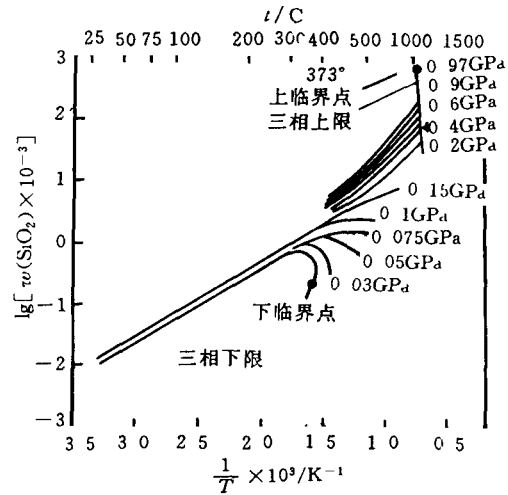


图 1.4 水中石英的溶解度与温度和压力的关系

(据 Holland, 1967)

三、表生作用硅的地球化学

在风化作用中,火成岩中的石英溶解度很低,在其他硅酸盐矿物被破坏或转变为粘土矿物后仍可保留在风化物的剖面中。长石和云母类矿物表生条件下易转变为粘土矿物。橄榄石、辉石和角闪石类矿物易于分解。表生带中的水、氧和碳酸是促使火成岩中硅酸盐矿物分解的主要因素。当硅酸盐矿物格架被破坏时,最初分解出来的是 SiO_2 的水溶胶。天然水中硅主要以未离解的 SiO_2 分子形式存在。水溶胶有吸附性,常可吸附其他离子。硅凝胶的成分是不固定的。pH 值低时可形成块, pH 值高时硅凝胶出现很慢,或不出现。

天然水中都含一定量的 SiO_2 。河水最低 $(2 \sim 3) \times 10^{-6}$,最高可达 80×10^{-6} ,平均值大约是 13×10^{-6} 。湖水中 $(2 \sim 10) \times 10^{-6}$,最高可达 70×10^{-6} 。在海洋水中,无论在垂直方向上,还是水平方向上, SiO_2 的含量变化都很大。海表面水中,许多地方不到 1×10^{-6} ,深水中大约为 $(6 \sim 9) \times 10^{-6}$ 。海水中 SiO_2 的含量受生物的影响很大,因为海水中有大量硅藻、放射虫、含硅质海绵和珊瑚等,在它们活着时,从海水中吸收 SiO_2 ;当它们死亡后遗体分解, SiO_2 又回到海水中。

地下水和热泉中 SiO_2 含量变化很大,与含水层岩石性质有关。如灰岩层水中 SiO_2 含量很低,热泉中可达 529×10^{-6} 。

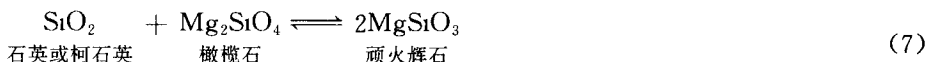
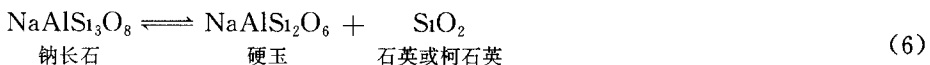
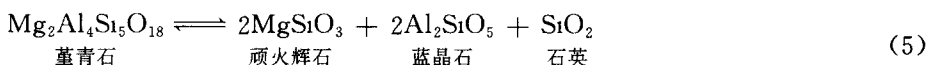
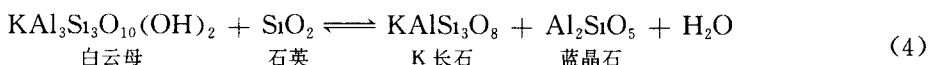
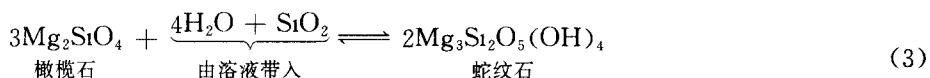
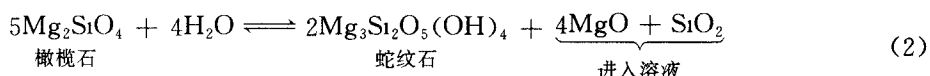
碎屑沉积物中的砂岩和砾岩, SiO_2 含量在 65%~95% 间。有些石英砂岩几乎是纯的 SiO_2 (99.99%),杂质极少,有重要的经济意义。页岩中常含有砂或为砂页岩,因此 SiO_2 含量变化也很大。化学成因的岩石 SiO_2 含量变化更大,如燧石、硅土、硅华 SiO_2 含量很高,而石灰岩中则含量很低。只是有硅质条带的灰岩例外。富铁沉积物中常含有不等量的 SiO_2 ,如前寒武纪的含铁石英岩, SiO_2 含量可达 50% 或更多。

硅在现代沉积物中,如同在各种沉积岩中一样,含量变化很大,因为它们是很复杂的碎屑混合物。

硅对生物的生命过程的意义还不太清楚。已知有些水生无脊椎动物能在骨骼中积累 SiO_2 。多数动物是把 SiO_2 排出体外,而不是把 SiO_2 吸收在软组织或硬壳中,但硅藻可以利用水中溶解的 SiO_2 构成其骨骼。还有一些植物灰分中含有硅。低级的植物灰分含 SiO_2 较高,如木贼的灰分中 SiO_2 可达 80%。

四、变质作用中硅的地球化学

岩石在变质过程中,其中的元素要重新组合,在此过程中,硅有可能带入或带出。例如接触变质时石灰岩因带入 SiO_2 而发生反应(反应 1)。橄榄石因吸收了水,使其失去部分 SiO_2 和 MgO (进入溶液)而形成蛇纹岩(反应 2)。同样,由反应(2)得到的 SiO_2 和 H_2O 同时进入另外一些橄榄石,则可形成新的蛇纹石(反应 3)。在反应(4)和反应(5)中, SiO_2 也是非常重要的。而反应(6)和反应(7)则是在很高的压力下,例如相当于上地幔的深度时才可以发生。



上述反应表明在变质作用前后,岩石中 SiO_2 含量会发生变化。

不同类型的变质岩石中 SiO_2 的含量可以相差很大,如大理岩中只有 12.4%,而石英岩中可达 97.3%;片麻岩、混合岩、片岩、榴辉岩、千枚岩和板岩,含量在 60%~70%之间;角闪岩、蓝闪石片岩,含量在 45%~50%左右。当发生高温接触变质作用时,常伴随有 SiO_2 的增加。

1.2 铝

一、概论

周期表中 13 号元素铝,有 7 个同位素,自然界产出的有 2 个,它们的质量数分别是 24、25、28、29 和 30,是短寿命的同位素; ^{26}Al 是仅有的长寿命的同位素,半衰期 $7.4 \times 10^5 \text{ s}$ 。 ^{27}Al 为地球上唯一的稳定同位素。

铝是自然界丰富的元素,若以 Si 的丰度为 10^6 计,则太阳光球中铝的丰度为 8×10^4 ,日冕为 7.9×10^4 ,陨石为 8.5×10^4 (Trimble, 1975)。不同类型陨石铝的含量有很大差异。各群玻质陨石中 Al_2O_3 的含量为 11.09%~14.60%;普通球粒陨石的平均含铝量 E 群为 0.77%~1.06%、H 为 1.22%、L(LL) 为 1.27%,碳质球粒陨石(C)I 为 0.84%、M 为 1.17%、O 为

1.41%、V 为 1.44% (Dodd, 1981, Mason, 1965, 1966)。我国吉林陨石雨球粒陨石五个样品 Al_2O_3 的含量在 0.58%~2.28% 之间。世界上无球粒陨石 Al_2O_3 含量变化范围为 0.67%~13.91%，其中顽火辉石无球粒陨石 Al_2O_3 含量低，而钙长辉长无球粒陨石的 Al_2O_3 最高。铁陨石中含 Al 平均含量仅 1×10^{-6} (Wood, 1963)。石-铁陨石中硅酸部分 Al_2O_3 含量为 0.19%~4.10% (Keil, 1969)。

月球高地月壳 Al_2O_3 的平均含量为 24.6% (Taylor, 1982)。月海玄武岩中 Al_2O_3 的含量变化较大，其中低钛玄武岩为 7.5%~13.8%，高钛玄武岩为 6.32%~10.4%，高 Al_2O_3 玄武岩为 12.7%~13.7%。

铝在地球上也是丰富的元素，据黎彤 (1976) 报道，Al 的丰度 ($\times 10^{-6}$) 在地核中为 40，下地幔为 4500、上地幔为 25000。在地壳 Al 的含量 ($\times 10^{-6}$) 仅次于氧和 Si，为 83000。

自然界中铝主要以氧化物形式存在。 Al^{3+} 是天然矿物中仅有的价态。它与氧离子半径的比值为 0.43，这是配位数在 4 与 6 之间的比值 (0.415)，所以铝可处于矿物晶体的四面体中，也可以位于八面体中。正是由于铝的两重性，使硅酸盐矿物的结构复杂化了。矿物中的铝可以有两种不同的形式：一种是以 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 取代 Si^{4+} ，但必须有 M^+ (或 M^{2+}) 平衡，此时 Al^{3+} 起的作用与 Si^{4+} 相同；另一种是以简单阳离子形式存在，起的作用和 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等相同。已知含铝矿物有 250 多种，其中 100 多种为铝硅酸盐矿物。按质量计算，铝硅酸盐矿物约占全部含铝矿物的 99% 以上，所以铝硅酸盐矿物是地壳中最重要的含铝矿物。

长石类矿物的结构为硅氧四面体和铝氧四面体，在三维空间是连续的。似长石族矿物是富铝的硅酸盐矿物，它的晶体结构与长石族相似。但似长石族矿物中 Si/Al 远低于长石，例如霞石中 Si/Al 可达 1/4。

硅酸盐矿物的结构影响到矿物中铝的含量，已知从链状结构矿物到层状结构矿物，其中铝含量有增加的趋向。例如双链状结构的矿物中 $\text{Al}/\text{Si} = 1/3$ ，层状结构的矿物中铝原子数可达硅原子数的 1/2。这说明在矿物中 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 是有限度的，因为 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 时必须同时有 M^+ (或 M^{2+}) 起平衡作用。

还必须指出，同一种结构的矿物中，在四配位中铝的数量与它结晶时岩浆的体相组分 (bulk Composition) 有关。Kushro (1962) 根据统计提出辉石四配位的铝的数量，拉斑玄武岩中辉石为 $\text{Si}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$ ，无副长石玄武岩中的辉石为 $\text{Si}_{1.8}\text{Al}_{0.2}$ ，有副长石玄武岩中辉石为 $\text{Si}_{1.7}\text{Al}_{0.3}$ 。另外在有些同成分而结构不同的矿物中，铝的配位数也可以不同。例如蓝晶石 (Al_2SiO_5) 中铝是六配位的，而矽线石中 1/2 的铝为六配位，另一半为四配位。

矿物中两种不同配位铝的数量还和矿物结晶时的温度、压力有密切的关系。例如普通辉石中铝可以在四面体和八面体位置同时存在。一般认为，高温、低压下结晶的辉石有利于铝四配位，高压 (常常低温) 有利于铝呈六配位 (Thompson R N, 1974)。

铝在矿物中的行为和它在岩浆熔体中的行为有一定的联系。

二、内生作用中铝的地球化学

前一节曾述及 Si^{4+} 是岩浆中最重要的离子，而 Al^{3+} 在熔体中的重要性与 Si^{4+} 相当，也是最重要的离子之一。 Al^{3+} 在熔体中同氧结合同样存在四、六两种配位形式。所以 Al^{3+} 在硅酸盐岩浆熔体中既可以部分的替代 Si^{4+} ，在 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 中呈四次配位，起成网阳离子的作用；又可以存在于八面体空隙中，呈六次配位，此时它起变网阳离子的作用。但当 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 时，为达到电荷局部平衡， Al^{3+} 要求与 1 价或 2 价金属离子形成如 $\text{Na}(\text{K})\text{AlO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ 等。因