

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

## 鍺的結晶化学特征及其地球化学行为

趙 卷 山

从戈尔德施密特<sup>[1]</sup>开始的应用結晶化学原理和观点研究元素在自然界存在和活动規律的方法,是地球化学研究中最有成效的方法之一。自然界分布最广的阴离子为氧和硫。地壳元素絕大部分原子与氧和硫結合成各种矿物。研究氧和硫的矿物学及其結晶化学具有重要理論和实际意义。另方面由于氧、硫与阳离子結合的鍵性不同,形成結晶化学性質截然不同的化合物,其在地壳中形成、存在及变化各有一定規律性。因此自然化合物的結晶化学可大致分为两大領域:

1. 含氧矿物类的結晶化学;大部分化合物以离子鍵性为主。
2. 含硫矿物类的結晶化学;化合物以共价鍵性为主。

本文仅就鍺与氧結合时的結晶化学特征,以及与此相关的鍺在自然作用中的地球化学行为进行討論。

### 含氧矿物中鍺的結晶化学

根据传统的戈尔德施密特的概念<sup>[6]</sup>,鍺的結晶化学特点是  $\text{Ge}^{4+}$  的离子半径与  $\text{Si}^{4+}$  相近,并且类质同象置换  $\text{Si}^{4+}$ 。戈尔德施密特測得  $\text{Ge}^{4+}$  的离子半径为  $0.44 \text{ \AA}$ ,  $\text{Si}^{4+} = 0.39 \text{ \AA}$ 。因而确定在硅酸盐矿物中  $\text{Ge}^{4+}$  可以类质同象置换  $\text{Si}^{4+}$ 。这就决定了鍺在自然作用中的地球化学行为。

但是,根据这样的概念不能完全解释鍺在地壳中存在和活动的問題。如石英、长石等最富 Si 的矿物常不含鍺或含量极低。較新的分析資料(表 2, 3) 表明,岩石和矿物中鍺的含量不与硅成正比。与此同时,反而在很多非硅酸盐矿物,如鈦鉄矿、磁鉄矿、赤鉄矿、錳石等矿物中鍺比較富集。虽然戈尔德施密特也曾指出,鍺除以 4 配位类质同象置换  $\text{Si}^{4+}$  外,还可进入 6 配位晶格置换  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  等离子。但后人对此点意义估計不足,在研究鍺的地球化学时只注意了置换 Si 的一个方面。

目前文献中发表的  $\text{Ge}^{4+}$  离子半径值主要有二:

按戈尔德施密特<sup>[1]</sup>等:  $R(\text{Ge}^{4+}) = 0.44 \text{ \AA}$ ;

按鮑凌及阿伦斯<sup>[2]</sup>等:  $R(\text{Ge}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$ 。

可以証明,至少在与氧化合时后一半径值( $0.53 \text{ \AA}$ )更为切合实际。根据配位数法則:

当  $R(\text{Ge}^{4+}) = 0.44 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Ge}^{4+})/R(\text{O}^{2-}) = 0.331$ ;

当  $R(\text{Ge}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Ge}^{4+})/R(\text{O}^{2-}) = 0.4015$ 。

按前一半径, 0.331 正位于标准的 4 配位比值范围内。  $\text{Ge}^{4+}$  将与  $\text{Si}^{4+}$  一样 ( $R(\text{Si}^{4+})/R(\text{O}^{2-}) = 0.293$ ), 只能形成具 4 配位結合的氧的化合物晶格。所有  $\text{SiO}_2$  变种的晶格都具 4 配位构造。

但是据研究,  $\text{GeO}_2$  的結晶变种与  $\text{SiO}_2$  情况不同。化学上熟知  $\text{GeO}_2$  形成两个結晶变

种<sup>[8]</sup>:

$\text{GeO}_2$ —— $\alpha$ -石英型, 配位数 4;

$\text{GeO}_2$ ——金红石型, 配位数 6。

转变温度为  $380^\circ$ , 即在温度变化不很大的范围内  $\text{Ge}^{4+}$  与  $\text{O}^{2-}$  形成稳定的 4 和 6 两种配位结合。

此性质正与  $\text{Ge}^{4+}$  半径为  $0.53 \text{ \AA}$  相吻合。其与  $\text{O}^{2-}$  比值为 0.4015, 此值与标准的 4、6 配位界限值 (0.414) 极相近。因此至少在氧的化合物中  $\text{Ge}^{4+}$  的离子半径应采用  $0.53 \text{ \AA}$ , 而不是  $0.44 \text{ \AA}$ 。

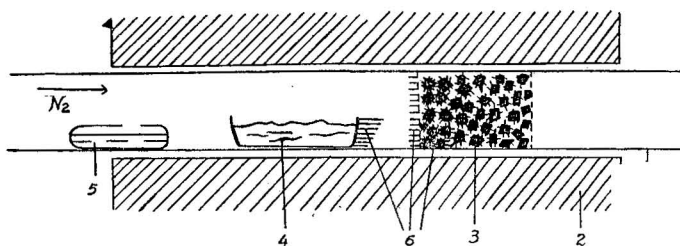
$R_i\text{Ge}^{4+} = 0.53 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  易与氧形成 4 和 6 两种配位结合乃是氧的化合物中锗的结晶化学的最主要特征。 $\text{Ge}^{4+}$  的这一性质与结晶化学上熟知的  $\text{Al}^{3+}$  的情况相似。 $R_i\text{Al}^{3+} = 0.57 \text{ \AA}$ , 与氧易成 4 及 6 两种配位状态进入晶格。 $\text{Ge}^{4+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  的相似性还表现在以下方面:

1. 化学性质上同为两性元素;
2. 与氧结合成相近的键性(负电性  $\text{Ge}^{4+}-1.5$ ;  $\text{Al}^{3+}-1.7$ );
3. 具相近的离子极化性质, 等。

因此可以预料自然作用中  $\text{Ge}^{4+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  的类质同象共生关系。与 6 次配位  $\text{Al}^{3+}$  相近的还有一系列离子:  $\text{Fe}^{3+}(0.67 \text{ \AA})$ ,  $\text{Ti}^{4+}(0.64 \text{ \AA})$ ,  $\text{Cr}^{3+}(0.64 \text{ \AA})$ ,  $\text{Sn}^{4+}(0.74 \text{ \AA})$ , 以及  $\text{V}^{4+}(0.52 \text{ \AA})$ ,  $\text{Mn}^{4+}(0.52 \text{ \AA})$  等。因此锗呈 6 配位在矿物中亦可置换这些离子。

为确证此种置换的可能性, 曾进行在含有  $\text{Ge}^{4+}$  的系统中合成磁铁矿的实验。

合成实验是按维诺格拉多夫和顿佐娃<sup>[4]</sup>所拟定的方法进行的。如图, 在石英管中放入  $\text{CaCO}_3$  碎屑(以铜丝网隔开), 在其前方小瓷盘中放入  $\text{FeCl}_2$ ; 再前端(相当于炉口位置)在小玻璃槽中放入液态  $\text{GeCl}_4$ 。石英管置于管形炉中。管内不断通入  $\text{N}_2$ , 以保持系统的化学惰性。加热至  $380-400^\circ\text{C}$ 。过程进行 5—6 小时。作用结果沿  $\text{CaCO}_3$  颗粒的外缘, 在铜丝网及小瓷盘上形成磁铁矿及赤铁矿。



合成含锗磁铁矿示意图

- 1——石英管; 2——管形炉; 3—— $\text{CaCO}_3$ ;  
4—— $\text{FeCl}_2$ ; 5—— $\text{GeCl}_4$ ; 6—— $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

磁铁矿的形成经双筒镜观察及 X-光粉末照相确定。磁铁矿以磁选法分离, 经必要的化学处理后鉴定其中锗及铁的含量。实验结果列于表 1 中。

实验证明合成磁铁矿含锗, 即锗可以进入磁铁矿晶格中。从表 1 的数据可见, 第 3、4 实验的合成磁铁矿中  $\text{Fe}/\text{Ge}$  比值小于加入物之比值。这表明在有利条件下,  $\text{Ge}^{4+}$  比  $\text{Fe}^{3+}$  更强烈地进入磁铁矿晶格中。

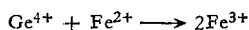
已知锗的化合物:

$\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ ,  $a_0 = 8.30 \text{ \AA}$ , 构造属尖晶石型; 磁铁矿  $\text{Fe}''\text{Fe}_2'''\text{O}_4$ ,  $a_0 = 8.374 \text{ \AA}$ , 亦具尖晶石构造。两化

表 1 合成含锗磁铁矿实验结果

| 实 验 | 获得磁铁矿(克) | 合成磁铁矿中锗含量 (%) | Fe/Ge 比 值 |       |
|-----|----------|---------------|-----------|-------|
|     |          |               | 加 入 物     | 合成磁铁矿 |
| 1   | 0.303    | 0.0022        | 7160      | 47140 |
| 2   | >1.0     | 0.0022        | 1410      | 4450  |
| 3   | >1.0     | 0.069         | 1394      | 1065  |
| 4   | 0.158    | 0.070         | 1630      | 1025  |
| 5   | >1.0     | 0.106         | 283       | 687   |

合物同构造,晶格常数又相近。由此证明锗在磁铁矿中呈 6 配位类质同象置换  $\text{Fe}^{3+}$ 。电价补偿通过:



合成实验证实  $\text{Ge}^{4+}$  在一定条件下倾向进入 6 次配位的氧矿物晶格,类质同象置换相应的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子。

### 锗在岩浆结晶和伟晶岩作用中的地球化学行为

上述结晶化学性质决定,在岩浆演化及伟晶作用中锗沿两条置换途径活动:

1. 以 4 配位进入硅酸盐类矿物置换  $\text{Si}^{4+}$ 。

2. 以 6 配位,在一系列氧化物及硅酸盐矿物中置换  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等离子。

二者对控制锗在岩石和矿物中的分布上有同等重要意义。因此,锗在岩浆结晶过程中的活动特点是不只跟随一个元素 Si,而同时置换  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等一系列离子固定于矿物中。

表 2 列出一些锗在各种火成岩中平均含量资料:

表 2 锗在主要类型火成岩中的平均含量(%)

| 元 素                 | 超基性岩               | 基 性 岩                 | 中 性 岩                | 酸 性 岩                | 作者, 年代                         |
|---------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|
| Ge                  | $1 \times 10^{-4}$ | $1.25 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-4}$ | $1.3 \times 10^{-4}$ | 奥尼施 <sup>[8]</sup> (1956)      |
|                     | —                  | $1.3 \times 10^{-4}$  | —                    | $1.1 \times 10^{-4}$ | 瓦丹尼 <sup>[9]</sup> (1957)      |
|                     | $1 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-4}$  | $1.5 \times 10^{-4}$ | $1.4 \times 10^{-4}$ | } 维诺格拉多夫 <sup>[9]</sup> (1962) |
| Si                  | 19.0               | 24                    | 26                   | 32.3                 |                                |
| Si/Ge $\times 1000$ | 190                | 160                   | 173                  | 230                  |                                |

由表 2 可见,火成岩中锗含量不与 Si 平行。由超基性到酸性岩石中锗含量相差不多,没有明显增高的趋势。按大多数学者的数据,酸性岩中锗含量稍有降低,而中、基性岩含量常较高。

表 3 中所列的数据表明,造岩矿物中暗色矿物比浅色矿物富集锗。同时在赤铁矿、钛铁矿及磁铁矿等非硅酸盐矿物中锗的含量更高。

此外,根据文献中所有的含氧矿物锗含量数据可将矿物分为:晶格中含有 6 配位  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等离子的及不含这种离子的二类,而不论其是否为硅酸盐。粗略的比较表明,第一类即晶格中含有 6 配位  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等离子的矿物中,锗含量比不含这类离子的矿物高 2—10 倍。同时,在后一类矿物中不能检出锗的情况约占收集到数据的 30% 左右。

表 3 矿物中锆的含量(克/吨)

(据瓦丹尼<sup>[9]</sup>)

|         |            |     |            |
|---------|------------|-----|------------|
| 伟晶岩石英   | 0.00; 0.00 | 橄榄石 | 1.60       |
| 伟晶岩石英   | 0.00; 0.00 | 橄榄石 | 2.10       |
| 石英      | 0.00       | 磁铁矿 | 1.10       |
| 伟晶岩微斜长石 | 0.90       | 磁铁矿 | 0.90       |
| 辉石      | 0.60       | 钛铁矿 | 1.00; 0.90 |
| 辉石      | 1.70       | 赤铁矿 | 3.60; 3.40 |
| 角闪石     | 2.00       | 磷灰石 | 0.00       |

由以上资料可见,锆在各种火成岩及造岩矿物中含量都很低(近于其克拉克值  $1.4 \times 10^{-4}\%$ ),而且均匀。在某些带有 6 配位  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等离子氧化物矿物和铁、镁硅酸盐造岩矿物中锆含量稍有提高。因此可以认为,锆进入 4 配位置换 Si 的倾向相对不强,以此种状态存在时锆的富集程度近于其克拉克值。但硅酸盐矿物在自然界分布极广,导致锆在地壳各种岩石矿物中均匀的分散。与此同时,锆进入 6 次配位晶格置换  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等离子倾向相对大于前者。表现为凡有利此种状态置换的地方即形成一定的锆异常。但在火成岩中这种矿物含量不多,如某些氧化物副矿物。所以整个正岩浆结晶过程相对不利于锆的结晶析出。

伟晶岩作用中锆有较明显的富集,已为很多学者所证实。伟晶岩平均含 0.01—0.001% Ge。但富集原因各学者见解不一。

根据以上分析可以认为,伟晶岩中锆的富集可能亦与其有利以 6 配位置换  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子有关。如上述锆置换 6 配位离子的倾向甚至大于 4 配位。在高温正岩浆期 Al 几乎只呈 4 配位出现于长石中,而 Fe 因还原条件主要以二价存在。二者都不能被锆置换。只有在伟晶岩作用期形成大量具 6 配位 Al 晶格的矿物如:黄玉、石榴石、锂云母、电气石等。Fe 主要呈三价状态存在。此外  $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等离子也大量结晶析出。这些都是有利被锆类质同象置换的形式。正因为如此,锆在伟晶岩及气成作用产物中往往形成显著的富集。资料(如表 3)分析表明,伟晶岩及气成产物中锆的富集不是发生在石英、长石等矿物中,而是在黄玉、石榴石、锡石、锂云母、电气石等含有 6 配位的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  等离子矿物中。

## 结 论

1. 在与氧结合时  $\text{Ge}^{4+}$  的离子半径值  $0.53 \text{ \AA}$  更为切合实际。
2. 氧矿物中  $\text{Ge}^{4+}$  的结晶化学特征是易与氧形成 4 及 6 两种配位结合。因而  $\text{Ge}^{4+}$  容易进入两种配位状态的晶格。
3. 合成实验证实,在有利条件下  $\text{Ge}^{4+}$  倾向进入 6 配位晶格类质同象置换  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子。
4. 岩浆结晶作用中锆不只跟随硅一个元素活动;同时置换 6 配位的  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等离子。
5. 伟晶作用中锆亦由于有利呈 6 配位在矿物中析出而富集。

作者在工作中曾得到 A. П. 维诺格拉多夫院士和 M. Г. 瓦良什科博士的帮助,在此

表示谢意。

(收稿日期: 1963 年 2 月)

## 参 考 文 献

- [1] 戈尔德施密特 1959 地球化学 科学出版社。
- [2] Ahrens, H. L. 1952 The use of ionization potential Part I. Ionic radii of the elements, *Geochim. et Cosmochim. Acta*. No. 2. 155—169.
- [3] Onishi, H. 1956 Note on the geochemistry of germanium. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 29.
- [4] Виноградов, А. П., Донцова Е. И. 1952 Изотопный состав кислорода минералов скарнового происхождения. Доклады АН СССР. Новая серия. т. 85. № 6.
- [5] Виноградов, А. П. 1962 Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия* № 7.
- [6] Гольдшмидт, В. М., Петерс К. 1938 К геохимии германия. Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ НКТП СССР.
- [7] Жукова, А. С. 1959 К геохимии германия. Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов. Труды ИМГРЭ. вып. 3.
- [8] Отто Джонсон 1956 Германий и его соединения. Успехи химии. т. 25. вып. 1.
- [9] Эль Вардани, С. А. 1959 Геохимия германия. Сб. геохимия редких элементов. И. Л. Москва.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГЕРМАНИЯ И ЕГО ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Чжао Лунь-шань

(Резюме)

По Гольдшмидту ионный радиус германия:  $RiGe^{4+} = 0.44 \text{ \AA}$ , им было также установлено тесное изоморфное замещение германия кремнием. Однако, по этому представлению многие вопросы о поведении и нахождении германия в природе не могут быть объяснены. Анализ кристаллической структуры разновидностей  $GeO_2$  подтверждает, что по крайней мере в кислородных соединениях ионный радиус германия  $0.53 \text{ \AA}$  более соответствует действительности. По кристаллохимическому характеру  $Ge^{4+}$  очень напоминает  $Al^{3+}$ , и легко образует с  $O^{2-}$  четверную и шестерную координации. Таким образом, германий в породах и минералах помимо замещения  $Si^{4+}$  также может изоморфно замещать шестикординационные  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , и т. п. Подобное замещение подтверждено опытом синтеза германийсодержащего магнетита.

Таким образом установлено, что в процессе магматической кристаллизации германий следует не только за одним элементом  $Si^{4+}$ , но также замещает шестикординационные ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , и др., входя в решетку минералов. Накопление германия в пегматитовом процессе также связано с его благоприятным замещением шестикординационных ионов в минералах пегматитовых образований.