

萬 有 文 庫

第 二 集 七 百 種

王 雲 五 主 編

地 球 化 學

(二)

弗 那 斯 基 著

譚 勤 餘 任 夢 雲 譯

商 務 印 書 館 發 行

自然科學

第一冊

自然科學

第一冊

第五章 地殼之矽素及矽酸鹽

十五 地殼中有豐富之矽素

地殼中分布最廣之元素，除氧素佔第一位外，其次當推矽素。據克拉克及瓦辛通最近之計算（一九二四年），其總量與地殼之25.71%相當。矽素之集中度，事實上以地殼之變質圈上帶為特著。但克瓦二氏未考慮此種事實，故矽素對於地殼之百分比，至少不下26%云。

此種計算，乃以佔有各地殼分圈大半部之酸性岩，如花崗岩，花崗閃綠岩等之化學組成，及其顯著之過剩為基礎。

然地殼中所含之矽素，愈至地殼深處，愈有減少之傾向。在假定的玄武岩圈之岩基中，矽素量較少，最大限不過含有22~23%之矽素。

地殼下底，即地心核中所含之矽素更少；假定地球全部之比重爲 5.5，則其中心核必由比重大於矽素化合物之物質而成，其事至明。

地球心核之比重爲 8-10，或竟達 11，故知其必由比重甚大之物質以構成，或卽爲鐵等金屬以構成，亦未可知。故地球心核所含之矽素（比重 2.0-2.35），決不如地殼之多，彰彰明矣。

蓋矽爲集中於地殼之元素，吾人可得而觀察之氧化矽及矽酸鹽等，其量雖多，然不過爲地球表層之現象耳。

據培因 (C. Payne) 之研究，確證矽素實廣布於各天體中；然其學說與上述結論不相抵觸。蓋矽素在宇宙間佔有主要之位置無疑，且有重要之意義。就一般言之，各天體之外帶，均富有矽素存在。

矽素之地球化學循環，乃地殼中最重要之現象。據研究，已知地球上發生地球化學循環之區域，與其他區域甚無關係。而地球分圈之不起化學循環者，則各有特殊之能，其所有物質，依嚴正之規則，以互相交換。在地球化學循環區域內，矽素量其所以甚多之原因雖不明，然其結果所及於地

球構造上之影響則甚重大。

十六 重要的無水矽酸

矽素常成矽酸鹽之特殊化合物，構成地殼之主成分。

矽素最顯著之特徵，乃在地殼中幾常與氧素結合而存在；即在地殼中之化學條件及熱力學條件下，常成爲二氧化矽，即所謂無水矽酸或矽酐是也。此矽酸或單獨存在，或與他物結合，以構成地殼之 55.3%，即地殼之過半部爲矽素所構成，而與矽酸結合之其他物質之全量（矽酸鹽之總量）則比此更大。

上述單獨存在之矽酸，大部爲石英，據克拉克計算，約與地殼全物質之 12.8% 相當。其餘 42.5% 之矽酸，與其他金屬結合，形成矽酸鹽及矽酸礬土。據克拉克計算，佔有地殼 95% 之火成岩，其 59.5% 爲長石，16.3% 爲輝石及角閃石類，雲母類約佔 3.8%，石英 12%，其他則與 7.9% 相當。

由是觀之，地殼之全部（97% 以上），幾由二氧化矽及矽酸鹽以構成，不言而喻矣。故謂地殼

之化學性全在乎矽素，實非過言。

事實上，矽素之地球化學史作用，爲今日所知地球化學作用中之最大者，對於地殼物質之大半移動，有直接的影響。

碳素構成之化合物，常與矽素化合物之化學式相類似；故在一世紀以前，卽有學者欲研究碳素化學以類推矽素化學。然今日已知，此種類似與實在觀察之結果不符，矽素化學全體，實與碳素化學不相類似。

矽素化學最顯著之性質，卽其氧化物既極穩固，分布又甚佔優勢。氧化物以外之矽素化合物，不僅在地殼中不甚穩固，且亦少有存在。此種化合物，非在缺乏水及氧素之環境中，不能生成，且在此種條件下生成時，亦不甚穩固。又今日爲止，在實驗室製出之矽素，亦不出 SiO_2 種。而人工製成之不含氧矽素化合物，其數比天然產之矽酸鹽實甚少。

非氧化之矽素化合物，其存於地殼中之量實不多。科學文獻中雖往往謂矽素與氮、氫、硼、碳等化合而存在，然多少爲可疑之假說，與事實不符。然矽素與鹵素之化合物，則爲例外，不可不注意例

如四氟化矽 (SiF_4) 或成游離狀態，或成鹽類而存在，乃屬事實。某種氟氧化物，亦集中成相當之鉅量，如黃玉 ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{F.OH})_2$) 卽是。此等氟氧化矽，在火山作用及接觸變質作用時，呈顯重要之功效。氟氧化物變化較速，結局仍成爲矽酸鹽；而此種鹽有時與氟氧化物結成同像混合之狀態。此外視地殼之條件如何，或可有不安定之氟化矽存在。但此物立即變成氧化物，且其量亦甚微。

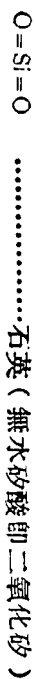
蓋地殼中所有矽素之地球化學史全部，幾皆爲其氧化物所支配，不過略有氟化衍生物作例外而已。最後之氟化衍生物，常爲初成礦物，其存在可暗示無水之深地層中，或有未知之非氧化矽存在。然此種無水之深地層，已屬於礦物學及地球化學之研究範圍以外矣。

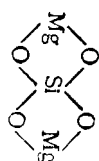
十七 矽酸及矽酸鹽

矽酸鹽常由唯一之二氧化矽而來，種類繁多。實驗室中所知之矽酸，天然界無其存在。凡二氧化矽之生成物，卽爲矽酸鹽 (silicate)。二氧化矽雖有無水物之性狀，然矽酸鹽未必常可視爲二氧

化矽之鹽類。兩者之化學機能既異，而分布甚大之矽酸鹽，其構成亦不常與二氧化矽之鹽類相當。二氧化矽與水之重要關係，暫置勿論，今僅就其對於氧化金屬之關係而言時，則可知矽酸與此等金屬結合，能生成機構不同之化合物。例如一方生成 Ni_2SiO_3 、 Mg_2SiO_4 等鹽類，他一方又生成 Al_2SiO_5 之複合無水物是也。

天然產之矽酸鹽，雖與正矽酸 (ortho-silicic acid) H_4SiO_4 及偏矽酸 (meta-silicic acid) H_2SiO_3 兩種相當，然此二種酸，不過理論上認其存在，事實上未見其成游離狀態以產出，恐為不穩定之化合物。此等矽酸鹽，可用次列結構式以表之，觀此等結構式之不同，則其性狀相異，不言而喻矣。





橄欖石 (forsterite) (正矽酸鹽)

此外已無二氧化矽之鹽類存在。然更複雜之矽酸鹽，亦不能謂其絕無，但其量既微，而化學結構亦未確定。

矽酸之中性鹽，雖僅與強鹽基結合，然天然產者，不過限於鎂、錳、鋅、鐵、銅（鈹）等之同像系物 (isomorphous series) 而已。

二氧化矽之複合無水衍生物，其結構更形複雜。複合無水物之思想，前世紀雖由馬利那克 (J. C. Gallissart de Marignac) 及基布斯 (W. Gibbs) 介紹於科學界，然遠在其後若干年，始侵入礦物學及化學之領域。此種思想與事實一致，可解釋其他理論難於說明之事物。

矽酸與鎢、鉬、磷酸等之複合無水物或水合物，以前化學界久已知之。如 $4K_2OSiO_2 \cdot 12WO_3$ 與 $SiO_2 \cdot 12WO_3$ 之複合無水物相當，即其一例。在礦物界，亦有同樣之生成物，分布甚廣，

地殼中所有之矽酸，與多數氧化物結合，成爲複合無水鹽。主要之氧化物，爲 Al_2O_3 、 Fe_2O_3

B_2O_3 , P_2O_5 , CO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , SO_2 等。而此等無水物，普通則與金屬鹽基結合，成爲稍複雜之鹽或水合物以產出。

此等無水物中，最普通者，屬於次列二系：



第一系中最重要者，爲係數 $n = p = 1$ 之各無水物；例如 SiO_2TiO_2 及 SiO_2ZrO_2 等，或成複酸 $SiTiO_4$ 及 $SiZrO_4$ 之鹽，或成游離狀態之複合無水物（例如 $ZrSiO_4$ ）。此等化合物，對於鈦及鋯之地球化學史，有重要之功用。

然對於地殼之地質現象及化學現象，以第二系之複合無水物爲重要，是即與鋁爲同像系物。此系中所含之元素，除分布最廣之氧與矽外，又爲分布較廣之鋁及鐵等；大有研究之價值。即



矽、鋁、鐵、硼、鈦、鈷等原子之最大量，成爲上述化合物之狀態，以存於地殼中。

就中構成地殼之大部分者，爲矽酸鋁及矽酸鐵之複合物，故此二種複合無水物甚爲重要。

十八 地殼中之鋁及鐵

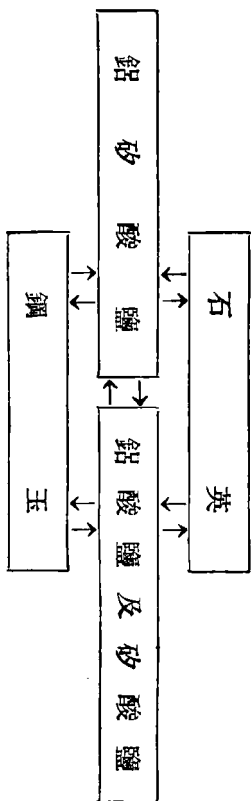
試比較諸元素在地殼中之分布狀態，即可知鋁及鐵二元素之重要。

地殼中分布最多之元素，當推氧、矽、鋁、鐵四種（參看第二表）。合計此等元素之量，約與地殼之86.8%相當；以公噸（千仟克）表氧及矽之量，在 10^{19} 以上，而鋁及鐵則位於 10^{18} 與 10^{17} 之間。矽素全部幾皆與氧素結合而存在，故就矽素之地球化學史而言，氧素之量亦與其大部分相當。同樣，地殼中鋁對於氧之關係，亦不亞於矽。

所有鋁之表成礦物，無論其爲初成或變成，要皆爲氧化物。在其變成及初成礦物中，不過有小羣氟化鋁（冰晶石）存在；然此等礦物所含之鋁量，就地殼全體而言，則微小不足計。

多量之鋁，常成礬土矽酸鹽（alumosilicate）而存在。此外佔相當量者，如游離之氧化鋁 Al_2O_3 （即鋼玉），鋁酸鹽（aluminate, RAl_2O_4 ），尖晶石類（spinel, $MgAl_2O_4$ ；chrysoberyll

$B_2Al_2O_4$) 及少量之磷酸鹽等初成及變成礦物是也。又初成礦物中除水鋁石羣 (diaspore) $H_2Al_2O_4$ 之外，雖尚有硫酸鹽、磷酸鹽等，然其化學性則甚複雜其產量亦不大。凡鋁之表成礦物，其成因大部由鋁矽酸鹽而來。如鋼玉在一方面與尖晶石有關係，他一方面又與鋁矽酸鹽有關係，其生成甚形複雜。然普通多在次列複雜之平衡狀態下，生成同一反應之產物，尤以岩漿中為然。



據摩羅澤威奇 (S. Morozewicz) 實驗及觀察所得之結果，雖僅在特殊條件下，證明上述關係之不誣，然其屬於一般的現象，幾無疑義。

蓋鋁之地球化學史，全部皆受氧矽原子所支配，已至明顯，而鋁原子之最大量，則集中於鋁矽

酸鹽。

鐵之歷史 就鐵之歷史而言，更形複雜。鐵原子僅有一部分（事實上為大部分）與氧素結合而存在。相當大量之鐵，與氧素無關係，而與硫、砷等化合，其他一部則與氯素結合成氯化物。故鐵之地球化學史，其循環與矽素等之關係甚少，而與硫、砷、銻、銅、鎳、鈷、鋅、鎘、錳……等元素之歷史則大有關係。然此等元素在地殼中之產量比較少，故鐵原子之量亦不甚大，可以知之。且此等元素，尙有不含鐵之化合物存在，亦不可不注意。

加之，不含氧之鐵化合物，無論其在地球化學上之位置如何重要，而鐵原子之大部分，仍不外為含氧之化合物。

鐵之含氧化合物，其一部分與矽素之歷史無關。由不含氧之初成鐵礦及變成鐵礦，生成含氧之表成鐵礦，其與矽素之地球化學史無關係，已至明顯。此外含氧之初成鐵礦，亦有其固定之循環。由三氧化二鐵 Fe_2O_3 可生成各種化合物，游離狀態之氧化鐵，為變成礦物赤鐵礦，其產量甚多，且生成水鐵石 (ferrite, Fe_3O_4) 與鉛酸鹽及尖晶石等相當；而水鐵石則甚富有氧分。大部分之初成

鐵礦及變成鐵礦，則集中成磁鐵礦 (magnetite $\text{FeOFe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ or $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) 而存在。

矽酸質岩漿凝固時，磁鐵礦與矽酸鹽之間，有時成立一種與尖晶石相類似之平衡狀態。然其例甚少，在矽質岩漿凝固之各條件下，鐵矽酸鹽之穩定度較鉛矽酸鹽為低。欲觀鐵矽酸鹽之生成，特如岩脈岩或霞石矽長岩中之鈉輝石 (aegyrine $\text{NaFe}_2\text{SiO}_3$)，或此物與普通輝石 (augite, $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$) 之同像混合礦，即其顯例。就一般岩漿礦物而言，鐵矽酸礦僅成同像混合礦物而存在。反之，變質圈中之鐵矽酸鹽 (ferrisilicate) 則多數單獨產出。

多數初成氧化鐵礦 (不含矽酸)，往往對於磷、鎢、鈾、鉍、鉻，尤其是鈦之地球化學史，有重要之關係。

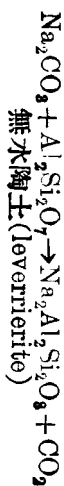
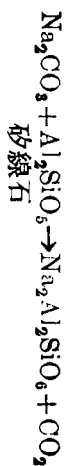
要之，地殼中之主要四元素：即全部之鋁、鉅量之氧及大部分之鐵，皆與矽素之地球化學循環有密切關係焉。

觀上所述，可知鋁矽酸鹽及鐵矽酸鹽在地殼中之存量甚多。事實上，此二種礦物羣，其量達地殼物質之70%以上無疑也。

此二種礦物之化學構造，最重要者為其含有之礬土（氧化鋁）及氧化鐵之化學機能。在同一熱力學條件下生成之尖晶石及磁鐵礦等之化學結構，與其時生成之鋁矽酸鹽及鐵矽酸鹽為同像混合礦物，已無容疑。就此等礦物之化學結構而言，可視為 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Ti_2O_3 等同像系三氧化物 (sesquioxides) 之中性鹽，即可視如尖晶石 ($MgAl_2O_4$)、磁鐵尖晶石 (hercynite $FeAl_2O_4$)、鎂鐵礦 (magnesia-ferrite $MgFe_2O_4$) 及磁鐵礦 ($FeFe_2O_4$) 等之同像混合礦物，皆為八面體之結晶。此時之三氧化物，即可作為無水酸（或稱酐 (anhydride)）之代表。然在同一條件下，與尖晶石及磁鐵礦同時生成之鋁矽酸鹽及鐵矽酸鹽，其三氧化物則與上相反，可視作鹼性之成分。例如 Al_2O_3 與 SiO_2 結合之矽線石 (sillimanite, Al_2SiO_5) 可視為鋁矽酸鹽，屬視成單純之矽酸鋁。

然此種鋁之「單純矽酸鹽」，與他種單純或複合之矽酸鹽比較，其化學性全異。前者有複合

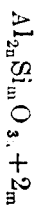
無水酸之性狀，與鹼結合而生鹽，又可與其他酸鹽中之無水酸相交換。例如



此等反應，與單純無水物對於鈉之反應全相同。例如



觀上述二式，複合無水物之反應中，矽酸與礬土之關係，前後不生變化，故鉛矽酸之無水物，可以次述通式表之：



此種無水物，一般成爲鹽類而存在。據研究，知上式所表之無水物，成爲自 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 至 $\text{Al}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{27}$ 之礦物羣，以存在於地殼中。

此等無水酸之衍生物，往往屬於稀有礦物。其最普通而分布最廣者，爲 Al_2SiO_5 至 $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$

之無水酸鹽類。且此等鹽類中，事實上存在者不多，已確定者不過 $Al_2Si_6O_{16}$ 、 $Al_2Si_2O_7$ 、 $Al_2Si_4O_{11}$ 、 $Al_2Si_6O_{16}$ 等而已。

複合無水物中，亦有成游離狀態而存在者。其最重要者為次述二類：

其一類為矽線石 $Al_2Si_6O_{16}$ 之多像羣；他類為無水陶土 $Al_2Si_2O_7$ 是也。無水陶土在天然界稍含不穩定之水分，但其水分對於該礦物之性質幾無變化，熱至 $300^{\circ}C$ 以下，即可盡去其水，矽線石屬於變成或初成礦物，多由黏土變化而來；無水陶土，在水成岩中已見其存在。昔日忒密爾 (P. Termier) 初發見無水陶土，視之為稀有礦物，經其後惠里 (E. Wherry) 及拉森 (T. Larsen) 之研究，始知此物與特殊化學性之礦物羣，堪相比較；且在地殼上屢發見之。

無水陶土，恐係黏土受變質作用，脫水而成之最初生成物：



此外或亦有複合無水酸成爲稀有之礦物而存在，然一般不與金屬結合之複合無水酸，其量

終難與游離之無水矽酸(SiO_2)相比擬。蓋地殼之 12.8% 實由無水矽酸以構成也。

鐵矽酸鹽之游離無水物，天然界無其存在。其穩定度一般概低，而其相當之鹽及酸亦相同。自 Fe_2SiO_5 至 $\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{15}$ 之鐵矽酸無水衍生物，雖已知其存在，而矽素比 $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$ 更多之無水物，則甚稀少。

如上所述，鋁矽酸及鐵矽酸之複合無水物，限於特殊之情況，亦成游離狀態而存在於地殼中。反之，其水合物及其他化合物，則甚屬重要。

二十 地殼中之水

前節所述含水物與無水物之差異，其與地殼中水之關係亦甚重要。蓋水對於矽素之全史，所留印象實深。

事實上水在地殼中所演之重要現象，非其他化合物所可比擬。

大部分之水，雖集中於水圈，然此圈以外所有地殼上之水，決不可等閑視之。

據推算知地殼上所有之水量如次：

海洋中之水量（鹽除外）

1.4×10^{18} 公噸

陸上水及冰雪

4.0×10^{16} 公噸

然此二項實非水之全量。尚有 10^{17} 公噸之水或為物理的作用被固體吸收，或結成不穩定之化合物而存在。無論何種岩石，決無不含此二種狀態之水者。在深地層之岩漿中，有過熱之水蒸汽，或在強壓下有矽酸溶液狀態之多量水存在；但此等水之研究，吾人之知識尚極不充分。火山爆發時，常噴出相當多量之初成水；多數溫泉所含初成水之量亦相當鉅。富於矽質玻璃之火山岩，其非結晶性矽酸鹽，常含有結合不甚穩固之水。黏稠性之岩漿，不僅為矽酸鹽之熔融物，且常含有水分。蓋深地層中之礦物，到處皆有水之存在而生成，往往將水吸收於其分子結構之中。如偉晶花崗岩礦物，火山岩之雲母及角閃岩，變質岩之變成岩等，大部分均含有水，其總量達數百萬公噸。地殼物質中所有之水量雖如斯鉅，然與大洋之水比較，則殊不足道。

查地殼全體所有之氫素量，大約與其 1% 相當，即約為 $2.0 \sim 2.2 \times 10^{17}$ 公噸。其一部分成爲

游離狀態，或成碳化氫而存在。今假定此部分之氫不列入計算中，假定地殼中全部氫素皆變成水，此水量不能超過 $1.8 \sim 2.0 \times 10^{18}$ 公噸。即此量堪與海洋水總量 $1.35 \sim 1.5 \times 10^{18}$ 公噸相比擬。是則水圈以外，在地殼十六千米厚之範圍中，所有水之總量約與 $4.5 \sim 5.0 \times 10^{17}$ 公噸相當矣。

據克拉克及瓦辛通推算，謂在 100°C . 乾燥之火成岩，平均含有 1.15% 之水，就火成岩全體而言，約有 $2.0 \sim 2.2 \times 10^{17}$ 公噸水存在。與此相當之水量，含於變成岩及水成岩中；此外岩漿凝固時所失之過剩水分，岩石孔隙中存在之水分，及地殼中未與氧結合之氫亦換算成水分時，其總量亦與上述分量相埒。

綜合上述事實，可得結論如次。水常集中於地殼之表層，大部分成游離狀態，或與其他化學原子結合而存在。此種游離狀態之水，約達全地殼中，總水量之 70% 以上；僅就海洋之水而言，其量與地殼中所有氫素全換算成水時之 $67.5 \sim 83.3\%$ 相當。

此外尚有更重要之事實，即與氧素之存在有關係，而存於地球化學循環帶之氫素，幾全成爲

水而存在。試將矽酸鹽及鋁矽酸鹽加熱觀之，有時雖至灼熱狀態，猶有水發生，可知岩漿中亦有同狀態之水。岩漿不僅爲熔融狀態之矽酸鹽及鋁矽酸鹽，乃過熱水與氣體緻密混合之共熔物，可視作一種溶液。多數矽酸鹽及鋁矽酸鹽，乃飽含水液狀物結晶凝固時所生成。如偉晶花崗岩之礦物及火山岩之矽質玻璃中，所有結晶之礦物，卽其例也。

蓋含水矽質岩漿在強壓下之真相如何，吾人甚不明瞭。據一般人之見解，謂深地層中之水，或解離成氫氧元素而存在，但此僅可視作未證明之假說。在火山噴氣中所見之氫素、碳化氫、硫化氫及氯化氫等，或可作爲熱解離氫素存在之證。但他一方面，火山噴氣中似無游離氧素存在之象徵。水爲生命不可或缺之物，故地殼上之游離水與被物體吸收或結合之水之關係，自古以來，久爲科學者及哲學者所注意。

此種吸收或結合之水，就地殼之構造而言，與游離水比較，可謂爲次要。假設一切水皆成結合水時，則生物不能在地面上生活。而地球將來有達此最後狀態之可能性，自古以來，不乏人倡此預言。據今一百八十年以前，大哲學者康德 (Em. Kant) 已預想地球上之生物及水，將來可完全喪

失，一切水皆可成化學的或物理的結合狀態，地球表面之凸凹處將完全變成平坦之形勢云。

康德之思想，若用現代語表示之，則爲二種相異現象同時演出之意。所謂二種現象，即大陸表面概起平面化作用，一切游離水皆起化學的結合作用及物理的吸收作用是也。此種思想，就現代宇宙觀而言，一部分生命仍可保存；例如羅厄爾（P. Lowell）以拉普拉斯之宇宙進化說爲基礎，對於太陽系之行星，主張一種假說的狀態，即欲適用上述思想，據彼之見解，地面上之游離水漸漸減少，同樣地面上之一部分大氣，亦散失於大宇宙空間，地球漸變成乾燥之狀態。如火星者，已經過此種不可避免之最終狀態云。

根據上述思想，則水之歷史，包含根本不同之二種現象。即一方面與地球化學循環有關係，他一方面，則參加不可逆之化學作用。吾人對於第二種現象之知識，固不甚多，但在地球上層，縱令如水分子在成層圈中散失，然其作用，全屬於地球化學循環之範圍以外。

水在多數可逆地球化學循環中，實有重要之功用。例如前述之錳，對其初成及變成礦之無水物而言，其表成礦物概爲含水物。同樣，大多數化學元素之主要循環中，均可得見此種事實。

地球化學的主循環及副循環，其作用反復更新，故其結果，不至如行星之成乾涸現象。水一面成結合狀態，一方面又放出而爲水，兩者之間，常有互相調和之作用存焉。

各地球化學的循環，均由穩定的平衡狀態相連續而成立，結局仍歸於最初之狀態。故結合水與游離水二者之間，幾常保有相同之量。

自寒武紀起至現代爲止，所有地質變化，如海洋水對於陸地表面之大移動，修斯所謂之大洋自衡運動 (eustatic movement)，及對於陸地之海浸運動 (transgression) 地質學研究，在十九世紀至二十世紀，已大告成功。據上述研究之結果，毫不見海水有漸減之徵候。鹹水之量幾常爲一定，經過幾億年地質時代，其對於陸面之氾濫水量常相同，即不過由海面水位變動起一種運動而已。據卡賓斯基 (A. Karpinsky) 研究歐洲及俄國之海浸及海退作用 (regression) 等地質史，其結果與上述見解頗一致。

修斯倡說之海洋自衡運動及海浸運動，其現象與地殼上水量一定不變之概念完全相同。海洋水量不變之概念，與大洋底地殼之特殊構造甚相適合；由海浸作用所生之新海，與大洋

水之一種氾濫相當。

然修斯見火山或溫泉所噴出之初成水，常由深地層向地面流出，彼亦想像地面水有增加之可能性。但火山、溫泉及矽質岩漿等，不過爲表面現象，非超越地殼範圍，由甚深之地層而來，且尙未超過地殼表皮及岩石圈。

故所謂初成水，乃由熱力學初成圈而來之意，仍可參加可逆的地球化學循環作用。修斯所謂全地球 (panthalassa)，即謂某一時期，地球表面全部皆被水包被之說，對於地球表面水量不變，及大洋自身不變之現象，均不致發生矛盾。

蓋地球上之游離水，經各地質時代而不變。雖在數百年以內之範圍，有多少變動之現象，然終有所補償而復原狀。近年來得里 (R. Daly) 研究海面之變動，與大洋之容積等有趣問題，且對於更新期最後冰期 (Pleistocene) 內陸冰原之影響，亦曾有所論及。即冰熔解期間海面水位上昇，結冰期間則下降之謂。但在此時，其成問題者，僅液相與固相兩態之容積變化而已。

地球全體之水量，常保持一定不變之狀態。吾人於此，可得見一切穩定力學平衡之特有現象。

蓋地球之總水量與前述氧素之總量，實與地球特有之不變量相當。

要之，生物欲保存生命，則絕對不可無水一層，與地球將來終成乾涸狀態之假說，實不能兩立。又一方面生物質再歸還其原狀，對於地球之主要循環作用，爲不可或缺之物；他一方面生物質吸收太陽之能，而蓄積之於地殼中，其功亦至偉。

假定地殼果乾涸，生物之生機果致中斷，則地殼不能保持平衡狀態，於是將發生極大之矛盾。據近年來美國生理學者亨得孫 (L. Henderson) 研究，發表一種明瞭徹底而有趣之思想，遂成今日生物界之新概念。彼不僅論及水與生物界有密切關係，且在多數化合物中，水亦佔重要之地位。事實上，由水之理化性而言，其對於生物之生存，可謂爲極重要之固有成分。其他一切化學成分對於生物之關係，決不能與水相比擬，水於生物之功用偉矣哉。

然此思想，可視其由十九世紀前半期所有目的論 (l'idée téléologique) 之思想變形而成。所謂目的論之思想，乃指萬般自然界皆綜合而調和 (l'harmonie universelle naturelle) 之意，宇宙間萬事萬物，皆非偶然發生者也。

今錄亨得孫之言論一節如次：「水爲生物界最重要之要素，在生物能生存之環境中，必應其所需，而先發生水云。」

「水自身亦恰如隨宇宙之進化而生成，以適應生命所有之一切現象；且其適應性與生物隨進化過程所得者堪相比擬而無遜色，實有深意存焉。」

以上所述，與其稱爲目的論，寧謂其爲經驗的推論，對於生命之研究及理解，乃爲重要之事實。地殼非僅爲各種物質亂雜集成之物，其構造雖複雜，然爲有規則之機構體，可由上說證明之。生命現象之作用，與地殼有密切關係，其根源非僅爲長年月間生物之繁榮現象，且須向地殼自身所經地質學的發達現象以求之。而此根源之研究，至最近則求之於地殼之原子組成云。

二十一 地殼中之膠質

水在生命現象中，爲生成膠質 (colloid) 之必要物，對於生命作用，不可或缺。無水則無膠質，無膠質則無生命作用。人類思想進步，漸知生命問題，將在物質之各種膠態中求之。

然物質之膠態，不必限於生命作用，實則膠質狀態，爲地殼表層熱力學圈之特徵；不僅生命上必要之氧素、氫素、氮素、碳素等化合物爲然，矽酸化合物亦形成膠質狀態。而此膠態矽酸之分布，比生物界之膠質更廣，且量亦比較多。

然生命及生活作用，雖云集中於膠態系，但吾人之目的，非欲由此以獲得新見解，不過謂生命之爲物，乃膠質之穩定帶（即地殼表層）所表現之現象而已。

膠質對於地殼有重要關係，昔日早由意大利人塞爾密（F. Selmi）及蘇格蘭人格累姆（T. Graham）認識之。在七八十年以前，彼等已確定物質之膠態概念。

十九世紀初期，巴威（Bavaria）之富克斯（N. Fuchs）已辨明非結晶礦物，即已認識自然界之膠態物質。

其後不久，有著名礦物學者布來特豪特（J. Breithaupt）又證明此種膠態礦物，常爲地表之礦物，即吾人所謂表成礦物是也。

歷考古人之研究事蹟，雖趣味深長，然學界等閑視之者甚久；及二十世紀初葉，始漸被人注意。

奧大利之青年學者科努 (F. Cornu)，深知其重要，而將其礦物學觀察之結果，移入新科學之範圍內。彼最初證明膠狀礦物為地殼表皮之特徵，而變成及初成礦物中無其存在。蓋膠態礦物，僅在生物圈內成穩定狀態也。

吾人對於膠質之知識，雖尚不充分；然其文獻則甚多。二十世紀初，膠質成為學界注視之焦點，然其研究成績與所有之努力不一致。說明膠質現象之原理，既難確立，而其化學作用之多數研究，亦尚未告成功。

膠質之為物，位於真正溶液 (solution) 與懸濁液 (suspension) 之間。考其性狀，比肉眼或顯微鏡可見之懸濁粒甚小，比溶液中之分子或離子則甚大。由分子或離子至懸濁粒之間，據外馬命 (P. von Weimarn) 研究，有種種等級存在。即膠質屬於分散系 (disperse systeme) 其微粒子 (micell) 比普通分子 ($n \times 10^{-7} \text{cm}$) 大，微粒子愈小而愈接近於分子，則其水溶液（乃微粒子分散於水中之現象）愈近似真溶液（即分子溶液）。反之，粒愈增大，則愈接近細粒（直徑 10^{-4}cm 以上）之懸濁液。吾人所研究之膠質化學，恐為微粒子之表面能一問題也。

吾人在自然界常將懸濁液及水溶液同視成膠態。膠態分散系常不穩定，漸失其水，而化為非結晶之凝膠 (Gel)，且往往變成無水物。至於形成膠質之微粒，外馬命證明其常由微細之結晶構成云。

形成膠態之微粒子，與懸濁粒相似，有不溶於水之組成。

二十二 水與矽酸

自然界所產之矽酸膠水溶液，自富克斯及布來特豪特認識以後，最初製成人爲之膠狀矽酸者，則爲格累姆氏。然矽酸之性狀，至現代始漸闡明。

士發次 (R. Schwarz)，比爾茲 (W. Bilz) 及其共同研究諸人，近年始證明矽酸有一定之水合物存在。然在諸人之研究以前有勒沙忒利 (H. Le Chatelier) 者，證明矽酸不溶於水，其水溶液純係膠態，且主張矽酸在水溶液中，常成石英之微粒子狀態云。士發次等之發見，對於勒沙忒利之結論，加以限制，且自然界尙未發見如人造之矽酸水合物。故自然界之含水矽酸，有石英 (SiO_2)

微粒子存在，據士發次等之新研究，不可加以否定。

蓋此種膠狀矽酸之存在，乃自然界極普通之現象，稱之爲蛋白石(Opal)。此種礦物，形成表面厚地層，甚至有構成山岳者。天然界生成此物時，或實驗室中製造此種化合物時，無水矽酸不成水化物以析出，乃常成爲膠質狀態，其水分不呈水化物之特徵。

在生物圈中，依上述條件，矽酸化合物分解而成大規模之矽酸。其分解所需之要素，爲空氣中或水中之二氧化碳；此種作用，對於無水碳酸（即二氧化碳）之歷史，亦有深意存焉。如是生成之凝膠(Gel)及溶膠(sol)，有次述二種特徵：(1)組成不一定；(2)其生成時，因物理條件與化學條件不同，而大受影響。如此生成之化合物，自微含水分之固態蛋白石起，以至富於水分之液態膠狀矽酸爲止，有種種等級。即常生成 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型式之物質，而其 SiO_2 成分，即與石英相當。然縱令蛋白石中之 SiO_2 微粒子與石英相當，而其性狀與吾人普通所見之石英結晶不一致，寧與玉髓(chalcedonit)相近。此時不以其結晶格子(kristallgitter)爲主要之性質，而微粒子表面層之性狀，實較爲重要。

蓋水所浸潤之微粒子，乃細微石英結晶交錯而成，不得不認其理化構造根本相異。至少蛋白石之大部分確有此種構造。

純矽酸溶液與其鹽類之溶液，須有區別；後者之外觀上雖可含 SiO_2 離子，前者則常視其為 SiO_2 之凝膠及溶膠。

在缺少矽酸之天然淡水中，有此種離子分布之事實，由狄內 (F. Diener) 之研究，已可證明。生物圈內之矽酸鹽，因有水、二氧化碳及氧素存在，事實上不甚穩定，此亦與上述 SiO_2 之化學性有密切關係。

矽酸鹽在生物圈內，漸漸分解，而與碳酸鹽、硫酸鹽、氯化物等相交換。此時矽酸常取某種形式而析出，或成石英結晶，或成玉髓之形態，或成矽酸微粒子之凝膠及溶膠。

然此等現象，非如從來所發表之加水作用 (hydrolyse)。

所謂膠質，無分子或離子之原子構造，其所有之能，乃如附着力 (adhesion)、吸附作用 (adsorption) 等之毛細管引力 (capillarity) 耳。自化學見地觀之，矽酸絕對不溶於純水，及其遇水易

成膠狀液等性質，在一般教科書，雖以次列二式表其二種分子式：



然自然界中與此二式相當之化合物實不存在。

二氧化矽在地球表層所成之唯一礦物，乃為石英 (quartz, SiO_2)，即為游離之無水物。其他表成礦物如玉髓、蛋白石玉髓混物 (quartzine) 等，則屬於石英之多像羣體。

二十三 水與鐵鋁之氧化物

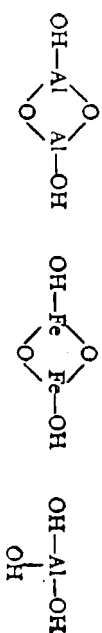
矽酸礬土及矽酸氧化鐵之複合無水物，對於水之作用甚異。其所以相異者，恐與其中氧化物有關係，試觀矽酸礬土及矽酸氧化鐵之性狀，即可見其各有特徵。

氧化鐵及氧化鋁對於水之作用，又與二氧化矽迥異。此等氧化物（或氫氧化物）遇水，一方面形成膠狀液，一方面又生結晶水合物。其膠質系中之微粒子，至少如鐵，乃由水合物以生成。究竟

何時生成水合物，何時僅成膠狀，尚無精確之條件。蓋其反應，似受溫度及周圍媒質之化學組成所影響也。

礬土即氧化鋁，有二重結晶性之水合物，即水鋁石〔diaspore, $Al_2O_3(OH)_2$ 〕與水礬土〔hydrargillite, $Al(OH)_3$ 〕是也。在潤溼之環境中，則水礬土為生物圈內之穩定礬土礦。然就一般而言，則變成矽酸礬土水合物以代之。

鐵在生物圈內，結晶物反不如膠狀物穩定。氧化鐵之結晶性水化物，今日自然界及實驗室中所知者，惟針鐵礦〔goethite, $FeO(OH)$ 〕之多像羣體而已。此等事實，最初發見者為波斯尼亞克 (E. Posnjak)，且由彼研究以確定之。而此等結晶性水合物，在膠狀氧化鐵之水合物中亦含有之。觀上所述，可想像礬土及氧化鐵水合物之分子式如次：



在自然界，除此種結晶性水合物外，亦屢見有膠狀沈澱物。例如褐鐵礦 (limonite)，即為穩定

之一種膠狀物。此種礦物，往往集中成鉅量以產出，且一切鐵化合物在富於水分之環境中，最後皆變化成褐鐵礦。其對於地球化學之重要，已於錳之地球化學中述之。

據化學分析之結果，褐鐵礦之化學式與 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 相當，久被視作 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_6$ 式之化合物。然此礦物雖有 $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ 之組成，但不得認其與蛋白石相類似。事實上，一部分之褐鐵礦非膠狀物，其為針鐵礦與上式中之水相結合一事，將來實有被證明之可能性。

以上所述者，至少對於結晶性之褐鐵礦，似為事實不誣。其物理性之研究雖尚感不足，然與針鐵礦羣實相同。此時一部分水在結晶格內部溶解而存在，亦屬可能。假定有 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 式之物質存在，則恐即為膠狀微粒子之證據。無論就何方面觀察，鐵之最特殊現象，即在天然界或實驗室中，除 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ 式之針鐵礦羣外，與其他化學式相當之水合物實不存在也。

氧化鐵之膠狀水合物容易生成，然常轉變成針鐵礦或褐鐵礦。

至於礬土之膠狀微粒子，其特性尚未十分明瞭。恐不與 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 式之水合物（水礬土羣）相當。

又礬土有膠狀物存在一事，亦可以理化學性狀為根據以證明之。

二十四 鋁矽酸水合物——黏土

無水矽酸礬土對於水之作用，與矽酸大異，而與礬土相似。其複合無水物雖有多數羣，然就中最為人所知者，有次列二系：

第一系所含矽酸最少，與無水酸 Al_2SiO_6 相當，且每成純粹狀態，在地殼中無多量之集合。其結晶時，透明而堅，折射率甚高；如黃玉 (topaz) (為 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ 與 $\text{FeAl}_2\text{SiO}_4$ 之同像混合物)，或四面矽礬石 (zunyte) (此為更富於水之水合物又含有氟、氯等元素) 等，即其例也。

第二系為富於水分之矽酸，甚為重要。此系物質，對於氧、鋁、氫等之歷史，具有重要之關係。又黏土之大部分或全部，乃由此系礦物以構成。而此處所謂黏土 (Argill, clay, ton) 者，可視其為游離狀態之鋁矽酸。

此系礦物之結晶軟而細，由六角板狀之鱗片以構成，其物理性乃至結晶學的性質，與白雲母

相似。如陶土或稱高嶺土 (Kaolinite, kaolin $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$) 即屬之。而膠狀黏土，則多富於可塑性，往往呈現土狀。

本書對於組成如上式 $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ 之黏土，特稱為高嶺黏土 (kaolin-ton; 1'argiles kaoliniques)。普通之黏土含有各種礦物，而地質學者因其物理性相類似，竟混稱之為黏土，然其中有完全不含陶土之物，非用特殊研究法，則難辨別之；蓋在潤溼狀態時，凡呈現可塑性之土狀物質，總稱之曰黏土。又此物雖由鋁矽酸水合物而成，然構造與高嶺土迥異之黏土，實有存在之可能。高嶺黏土之化學式，可以次式表之：



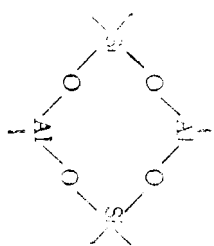
結晶性高嶺黏土有次列數種：



觀上述礬土及矽酸對於水之作用，鋁矽酸水合物之氫氧基(OH)，不與其中矽素直接結合；當然非與鋁原子結合不可。即此種礦物中，雖 Al-OH 分子羣可成立；而 Si-OH 分子羣，則不存在。此種礦物之生成條件，與礬土水合物（含 Al-OH 羣）及蛋白石相同，而水為媒質之石英微粒所成之蛋白石，亦不形成 Si-OH 分子羣。

高嶺黏土屢被認為礬土之矽酸鹽；然此鹽是否存在，甚屬疑問，蓋矽酸化合物，多不穩定也。且上述見解，與矽酸礬土之基本化學事實相衝突，而與矽及鋁之地球化學亦不一致。

若將矽酸礬土化學與其在地殼上之歷史相連絡，則凡高嶺土及其衍生物，皆有相同之構造，即含有穩定度相等之環狀原子核：



此環狀核特種高嶺土核 (noyan kaolinique; kaolin-kern) 其形式及其存在，對於地球化學作用，有重大之影響。

若視此種高嶺黏土爲複酸 (acides complex)，則矽及鋁之全部歷史皆屬同一作用。金屬之矽酸鹽及矽酸礬土，在地殼深部雖穩定，然在地表，則變成他種酸之鹽，尤其在生物圈內變成穩固之碳酸鹽。同時其矽酸及礬土之殘餘物質則變成水化物，即鋁之水化物（如鐵礬土與水礬土）、膠狀矽酸（蛋白石）、矽酸礬土之無水化（如高嶺黏土）等，皆如是生成者也。

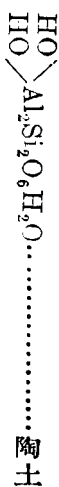
地面上水與碳酸之作用若果充分，則凡矽酸及鋁之化合物皆被分解。其分解時先失金屬元素，生成碳酸鹽或他種酸類之鹽，次則藉水之作用而互相取代。此種碳酸鹽之生成，即碳酸化作用 (carbonation) 乃 SiO_2 與 (CO_2) 二者間之取代變化，實爲構成地殼之最重要現象。

此種作用，由空氣中吸收大量之碳酸氣（即二氧化碳），而主宰碳素之地球化學循環觀次述事實事，即知其甚爲重要。例如一立方米之正長石 (orthoclase, orthose, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) 或鈉長石 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$) 變成陶土，需要 200 公斤之無水碳酸，欲生成 100 米厚之陶土，需要之碳酸

氣，約與大氣中存在碳酸氣總量之4.2倍相當。

據高嶺黏土之複酸說，則此等現象之各種化學作用，固可簡單說明之；然視之為酸性矽酸鹽時，則難得適當之解釋以代上說。

依據此說，則高嶺黏土之化學式如次：



膠狀高嶺黏土之分布，比結晶性高嶺黏土之分布甚廣。在生物圈內生成者，概為膠狀高嶺黏土；溫帶之土壤多以此為主成分；沼澤溼地富於腐植酸之地方，亦可生成之。

此種膠狀物之構造，未必常可明瞭。其成為矽酸礬土之事實，固無疑問，其微粒子多存在於矽酸礬土之水化物中，例如 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 或 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$ 之微晶，常存於 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{2H}_2\text{O}$ 中是也。然而結構式為 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ 之膠狀物，有存在之可能性，此時之微粒子，即為矽酸礬土之

無水物所構成。此種膠狀物，恐將變成前述之無水陶土及類似之無水物也。

高嶺黏土對於地球表層之構造甚為重要。在地殼表層，到處可見之，或成爲黏土、砂岩、礫岩、泥板岩、黏板岩、土壤、黃土 (loess) 等而存在，其量甚豐富；又屢成爲水成岩之主要部分。其他如冰河之漂積物、湖底、池沼、川河之三角洲等亦甚多，或形成大洋底之軟泥，或大量存在於大陸平原上。又如北美歐拉西亞大陸之北半部，有最後水原之產物，佔地域甚廣大，亦爲高嶺黏土。據克拉克之計算，高嶺黏土之總量，未超過地殼全量之 1%，但其估計失之過低。克拉克及美國學者，如凡亥斯 (O. Van Hise) 等，對於黏土之量，皆有推算過低之嫌，蓋除北美自然地理之條件以外，未加考慮故也。察歐洲、亞洲、俄國、西伯利亞等大平原，與北美稍異，例如雀維因斯基 (W. Tschirvinsky) 教授根據阿馬契甫斯基 (P. Armachevsky) 教授之研究，推算黏土之量，比美國諸學者所推算之結果超過甚多，彼就基甫 (Kiev) 附近厚 400 米之地層觀察，謂黏土量約與 143% 相當。

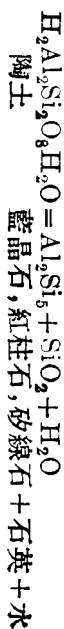
然吾人推論之目的，須較克拉克及凡亥斯之結果更爲普遍者，乃可謂爲充分。其推算足以顯示現象之規模，而黏土之總量，實與氫素（構成生物質及水之元素）之總量相伯仲，或稍過之。

就地球熱量的見解而言，黏土之生成作用甚為顯著，已無疑義。矽酸礬土為吸熱之生成物。故其在地表層中分解時，放散多量熱，決不可等閑視之。岩石（花崗岩）化為黏土時，其平均放熱量，每原岩1克可放120卡。如此巨量之熱，大部分即與黏土之生成相當。

地殼表面雖起如斯現象，然在地下比較淺處，則成反對現象。即高嶺黏土吸收而生新礦物。就熱量而言，此二作用實有等量之關係。

黏土之變化方法有二種：即形成無水物或鹽是也。

其生無水物時，可以次列化學式表之：

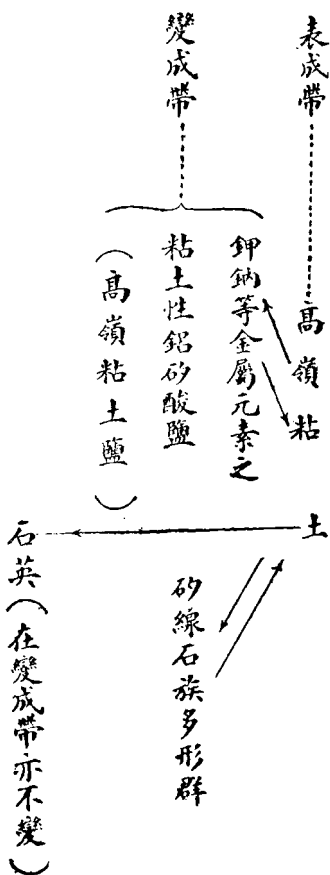


此種變化之原動力固為熱及壓力；然水之散失，則確與化學作有關係。

普通黏土之變質作用，進行更深，則更成鉛矽酸鹽。此等鹽與地表層分解而生之高嶺黏土相

似，亦為黏土性鋁矽酸鹽。

綜上所述，可得一循環系如次：



二十五 高嶺土核及高嶺土性鋁矽酸鹽

試檢查地面上分解而生高嶺黏土之鋁矽酸鹽，似皆具有特別結構。

此種變成現象，雖不乏實例，然如視上述矽酸礬土為複酸之鹽，則皆可充分說明之。反之，視高

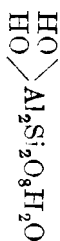
嶺黏土爲矽酸鹽時，則此等現象殊解了解。綜合此等觀察，即得結論如次。

地面上變成高嶺黏土之鋁矽酸鹽，其化學結構與高嶺黏土同。若分解而不生高嶺黏土者，則化學結構亦異。

此種結論，可由多數事實證明之，且研究鋁矽酸鹽之分子結構時，此結論可指示便利確實之方針。

試考各種高嶺黏土間之關係，或由實驗室中之研究，或考察天然界之變化，即可知其已變或可變爲高嶺土。

高嶺土之化學式如次：



此式又可作爲一切高嶺黏土之代表。而由此構成之高嶺土，在地表層同時存在之同種複酸中，最爲穩定。

初成鋁矽酸鹽礦物中，其最主要之大部分，在地表層生成高嶺黏土，乃極顯著之事實。火成岩

之初次造岩礦物所含礬土矽酸鹽中，分解而不生高嶺黏土者，僅限於黃長石—黝長石（melilite-riegelinite）族之礦物羣。此等礦物之結構與鋁矽酸鹽不同，似屬於正矽酸鹽之加成物。

變成礦物中大部分之鋁矽酸礦，亦與火成岩同，皆在地表層生高嶺黏土。然在結晶片岩之變成矽酸礦物中，決不產新鮮火成岩，且在地表層亦不生高嶺黏土。如種種類綠泥石族及綠泥石族礦物中之粒狀斜綠泥石（outrelite）、硬綠泥石（chloritoid）、斜方綠泥石（pennine）、斜綠泥石（clinchlore）及其他十字石（staurolite）、鎂柱石（prismaticine）等，即屬其例。

蓋大部分之鋁矽酸鹽、火成岩全部、變成岩之大半同種礦物，皆與高嶺土有相同之結構。凡此種種礦物，已形成地殼之半量以上。故為便宜起見，統稱之為高嶺土矽酸鹽或高嶺土性矽酸鹽。

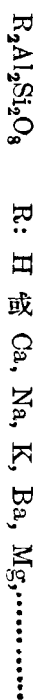
當岩漿凝固時，高嶺土矽酸鹽乃在高溫高壓之下而生成。其在變成帶之生成條件，亦略相似。又所謂水成礦物（hydrothermal minerals），乃有水蒸汽存在，由高壓下之化學反應而生成，此時雖在比較低溫之水溶液中，亦能進行無阻。

按高嶺土矽酸鹽生成時之溫度，多不甚高。據研究結果，其最低限度大約與 $170 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。相

當用此溫度，即可由人工造成沸石（chabasite）。一八六二年得威爾由礬土鹽對於矽酸鹽水溶液之反應，始測知上述溫度。其後繼續研究，溫度仍未見低，但高嶺土矽酸鹽之生成限度如何，則未加以研究。惟在低溫不能生成之事實，與生物圈相似，此點甚堪注意。

凡高嶺土矽酸鹽（鋁矽酸鹽）及其風化物高嶺黏土，皆含相同之矽酸礬土複合物，其最後產物，雖經種種化學作用，亦恆久不變。

此種複合物之最簡單者，可用 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 式表之。而此種複合無水酸所成之鹽類，其一般化學式則如次：



是即稱為高嶺土核（noyau kaolinique kaolin-kern, kaolin nucleus）有特別之結構，其對於鋁矽酸鹽所有之普通化學變化，不受任何影響。雖在高溫核仍穩固，蓋矽酸與礬土簡單結合，是即所謂高嶺土核之合成也。此種合成所需要之最低溫度，在高壓時，雖有 170°C . 之記錄，自恐尙可降低。但在地面之常溫下，則不能合成之。

此核亦如吸熱體，非在蓄積能甚豐富之地殼內，難達合成之目的。

凡有高嶺土核之表成礦物，乃由初成帶或變成帶所生而又含有高嶺土核之礦物所變成者也。

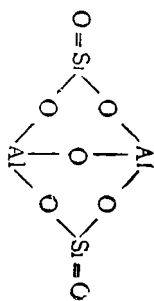
故由分解而生高嶺黏土之鋁矽酸鹽，或反之，由黏土以變成之鋁矽酸鹽，皆含有同一之高嶺土核。即高嶺土核，既爲此等礦物之共通成分，且經所有化學反應而不變，其生命極爲久遠，又形成甚多之礦物，以分布於地殼中。

吾人非欲就高嶺土核之結構及矽酸礬土之理論，詳加研究；然此種穩固複合物之存在，乃屬事實，現在對於其結構之理論，將來縱令或有變更，然其存在亦毫不受影響。

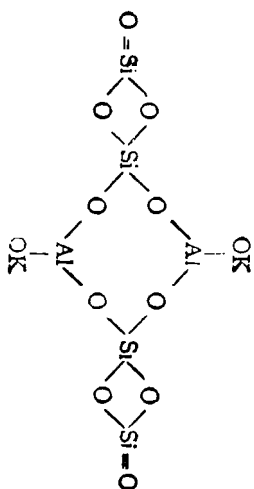
惟宜特別注意者，高嶺土核之穩定性，須根據環狀結構說，始得最簡單之充分說明法。蓋環狀結構之化合物，不僅高嶺土核甚爲穩定，乃天然化合物之普通現象（可參考後述40節石油之生成）。

以環狀結構表示高嶺土核，則此核常可以同一形式而存於所有鋁矽酸礦物中。

例如無水陶土 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 可表之如次：



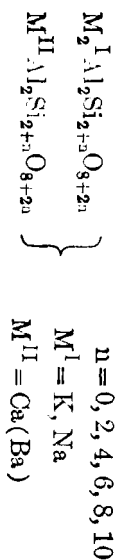
又與 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 式相當之礬土矽酸鉀鹽，即白榴石 (Leucite) $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 之結構，可以次式表之：



其他各礦物之結構，此處無庸一一列舉；蓋吾人之目的，在求明瞭矽素之地球化學史，關於鋁矽酸鹽之化學結構問題，無詳加討論之必要，如上述者，已可滿足吾人之要求矣。

高嶺土矽酸鹽，由化學組成分類，可得二系：

(1) 單純之鋁矽酸鹽（有時為水化物）



(2) 鹽之加成物（有時為水化物）



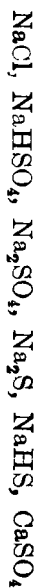
所謂加成物，乃以高嶺土核為中心之複雜化合物。其不與核結合，而有(A)羣組織之化學元

素，依礦物之性質，而大有影響。

(A)之化學組成雖甚雜，然皆有簡單之化學式。矽及鋁亦可得為組成(A)之化學元素。

至於(A)羣化合物與高嶺土核之關係，則尙未明。然其關係甚為密切，致(A)羣化合物之性質完全隱而不顯。例如(A)為 NaCl 時，其鋁矽酸鹽則全無食鹽之性狀。不僅此也，(C)羣化合物，毫不足以變更高嶺土核之化學反應，亦可謂奇事。

天然產高嶺土矽酸鹽之含(A)羣化合物者，其(A)成分之種類雖甚多，然其主要者不過如左：



若在實驗室中，則可以有機酸鹽、硒、碲等化合物為(A)之成分，而合成鋁矽酸鹽之加成物。

上述之複合鋁矽酸鹽，不僅為重要之初成或變成礦物，且對於生物圈內碳、氧、硫等元素之歷史，亦有重要之意義。

高嶺土性鋁矽酸鹽，與岩漿中之輝石、橄欖石等單純矽酸鹽同時生成。就此點觀察，知岩漿中之金屬元素，對於高嶺土性礬土矽酸鹽與單純矽酸鹽二者之間，有極特殊之分配存焉。

就此點而言，一八五四年得威爾所主張之定律亦常有效。即凡鋁矽酸鹽，概為無色礦物 (vericocrate)；單純之矽酸鹽概為濃色 (melanocrate)。

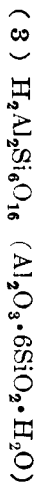
在得威爾之元素系



內，其成為淡色高嶺土性礬土矽酸鹽之成分時，由右至左，結合之可能性漸次減少；反之，對於黑色之單純矽酸鹽，則其化合性由右至左而漸增。鉀及鈉之單純矽酸鹽，不成為初成礦物而存在；又鎂及鐵之高嶺土性鋁矽酸鹽，亦不存於火成岩之造岩礦物中。

高嶺土性鋁矽酸鹽，佔凝固岩漿之大部分，在火成岩中，此種礦物之分布甚廣。構成此等鹽之酸可分為三種：





此三種鋁矽酸，可單獨存在，屬含過剩之水分。此等酸所成之鹽或其加成物，如長石 (feldspar)、雲母 (mica)、霞石 (nepheline)、柱石 (scapolite)、白榴石 (acmite)、石榴石 (garnet) 等是也。

變成之鋁矽酸礦，大部分亦有如上述之化學構造，如沸石 (zeolite)、綠簾石 (epidote)，即屬於此例。

要之，研究共有高嶺土核之各礦物之化學構成，固屬重要；然其詳細之研究，乃屬於礦物學之範圍，其有關地球化學者不甚多。

二十六 高嶺土核之存在範圍

高嶺土性矽酸礦在地球上之領域如何，乃地球化學之重要問題。氧素及鋁素之初成乃至變

成化合物中，其最重要之高嶺土核礦物，究竟在何時何地起分解作用？究竟高嶺土核在何時何地破壞？且在何時何地各分離成矽及鋁原子？

就最簡單之化合物而論，例如 $H_2Al_2Si_2O_8$ 酸及其鹽，依矽酸分子之分離，而高嶺土核即破壞。

此種反應起於高溫度，而高嶺土則需要 $800^{\circ}\sim 1000^{\circ}C.$ 之高溫。至如無水陶土，乃 $(Al_2Si_2O_7)_n$ 之重合物 (polymer)，只要熱高嶺土則可得氧化鋁更多之矽線石結晶。此時結晶體之組成爲 $pAl_2O_3qSiO_2$ ，且 p 比 q 大；即礬土之量有增加之傾向。而此種結晶質，則與陶瓷器之實質相當。

此種化合物，與麥洛及斯可特 (J. Mellor and Scott) 所謂陶瓷狀土 (ceramite, keramit) 波恩及格雷 (N. Bowen and J. Greig) 所謂煨燒土 或謨來石 (mullite, mullit) 等相當。其化學實驗式似爲 $Al_6Si_2O_{13}$ ，可想像其屬於 $pAl_2O_3qSiO_2$ 類之化合物 ($p=3, q=2$)。

同樣，在自然界，由高溫或高壓之作用，高嶺黏土可生成更簡單之化合物，如矽線石、藍晶石、紅柱石等，其化學式與 Al_2SiO_5 相當。

據實驗室中種種實驗，證明結晶狀之高嶺土核，在高溫時不穩定。例如波蘭學者外柏格（Weybelle），在高溫合成之鋁矽酸鹽，即無高嶺土核，是為簡單而明確之實驗證據。此時不如高嶺土核之有 $K_2Al_2Si_2O_8$ 組成，而以 $K_2Al_2Si_4O_{12}$ 代之。俟合成溫度降低，始生成正長石，即為含有高嶺土核之礬土矽酸鹽。然此酸之鈣鹽，即如灰長石（anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$ ）則在 $1550^\circ C$ 竟不分解而熔，亦特例也。

其他高嶺土核之鋁矽酸礦，雖在更高之溫度，亦較穩定。最穩定者為白榴石 $K_2Al_2Si_4O_{12}$ ，須達 $1775^\circ C$ 始熔。若將正長石 $K_2Al_2Si_6O_{18}$ 熱至 $1220^\circ C$ ，則失去 $2SiO_2$ 而生白榴石，仍可保存其高嶺土核。

因熱之作用，而高嶺土被破壞者，不僅依上述鋁矽酸鹽之種類而異，且視其核所結合之金屬而不同。惟鋁矽酸鹽之化學，研究尚不充分，此處急難加以論斷。而此種問題，對於說明天然鋁矽酸礦之成因，則甚為重要。

故岩漿中之某種鋁矽酸鹽，縱在凝固溫度（ $1600 \sim 1700^\circ C$ ），亦呈穩定狀態。

此種溫度，無水高嶺土不能存在， $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 已於 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$. 之間破壞無餘矣。

然複合無水酸在岩漿內生成時，其結構與上述者不同。例如矽線石 Al_2SiO_5 爲一種無水酸，但無其鹽類存在。

如上所述，就岩漿之全範圍而言，可認其爲高嶺土礦物之存在區域。已無疑義。

又查高嶺土核之矽酸礦物，其所含之矽素及鋁，在溫度甚低時，亦可用強酸以破壞其結合。在地殼之生物圈內，硫酸或亞硫酸可使長石或高嶺土分解，其影響頗大。

在火山地方，如意大利之托爾法 (Tolfa) 明礬石 (Carnite, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 礦床，竟生成中性乃至酸性之硫酸鉀礬。

又在更低之溫度 100°C . 以下，生有同樣之作用。其分解之條件雖不明，然恐與生物質之堆積及分解似多有關係。昔時福喜罕麥 (J. Forchhammer) 氏曾謂明礬頁岩 (alanschiefer) 生成時，海藻及海草之影響甚大。故其化學作用雖不甚明，然高嶺黏土、硫酸鐵、生物質、氧素等，對於其化學反應實有力焉。

高嶺土核鋁矽酸之結構，在生物圈內，由生物質之作用，其破壞之機會更多。

欲研究此問題，須先決定生物圈內之初成及變成鋁矽酸鹽，究依何種條件而始達穩定狀態。此等礦物在生物圈內概不穩定一點，前已述及，其變質作用雖極緩，然進行絕無止境。普通對此問題，約可分為二段：

其第一期雖生成高嶺黏土（即單獨之鋁矽酸），然在此期間，礬土與矽酸之關係，仍保持原狀而不變。

然生物圈中之高嶺黏土，其對於鋁及矽，皆非最穩定之分子。就矽而言，以矽酸 SiO_2 （及其凝膠體）分子為最穩定；就鋁而言，最穩定之分子，則為三氫氧化鋁 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ；若有鎂素存在，則最穩定者各為矽酸鎂及鋁矽酸鎂之水合物。

二十七 鎂與矽——地殼中之苦土

水之存在，為矽素原子之一種穩定條件，然此條件遇鎂鹽則完全變化，遂生矽酸鎂之水合物。

此種現象，不獨鎂爲然，其屬於同像系之鎳、銅、鋅三元素，亦有相同之特性。然此三元素與鎂相較，寧視其爲稀有金屬，而其化合物在生物圈內所生之影響實甚小。

鎂則全異乎是；其總量與鹼金屬及鈣之總量相埒，約達 2×10^{18} 公噸。其對於地殼物質之百分比，約與 2.35% 相當（參考第二表）。其在地殼基底之玄武岩圈內，恐分布更廣。

就苦土之初成礦物而言，鎂與矽酸雖呈結合狀態，然其關係與鹼金屬相反，前已言之。卽正矽酸鹽與次矽酸鹽等簡單化合物，例如輝石族、角閃石族、橄欖石族等，最多與鎂結合，且皆含有之。據克拉克及瓦辛通之估許，火成岩中約含有 2.09% 之苦土；而此種苦土，則大部分與簡單矽酸鹽結合者也。

然而鎂在此等礦物之存在狀況，則尙未明。如輝石、角閃石等，屢含多量之鎂；依奧地利學者契馬克 (G. Tschermak) 之主張，謂苦土卽與此種鎂土結合，而形成一種鹽 $MgAl_2SiO_6$ ，不含高嶺土核云。契氏之說，近來雖多有人反對，然可說明若干事實，不能加以否認。查天然產輝石及角閃石類礦物所含之 $MgAl_2SiO_6$ ，其量不過 25% ；但據波蘭學者摩羅澤威奇之實驗，曾合成數輝石與

$H_2Fe_2SiO_6$ 及 $H_2Al_2SiO_6$ 二種酸之鹽相當（大部分為鈣鹽），其含量則達75%。此時次矽酸鹽恰如契馬克之假說，溶於鋁矽酸鹽及鐵矽酸中，成為固態溶體，與普通輝石（主成分為矽酸鹽）相反。

然就摩羅澤威奇之人造輝石而言，亦可用其他方法說明之。

岩漿中之鎂，其一小部分與初成高嶺土核攀土矽酸礦結合而存在。

高嶺土核鋁矽酸之鎂鹽，與其鐵鹽相同，無論在岩漿或變成岩中，皆與其他高嶺土核鋁矽酸鹽相異，例如不能形成正長石（ $K_2Al_2Si_6O_{16}$ ）或灰長石（ $CaAl_2Si_2O_8$ ）等純鹽，即其特徵。

此種礦物雖不常見，然其存在則有二種，即苦土與高嶺土核結合而成之鹽，或與其他矽酸鹽結合之加成物是也。

在火成岩中，以特殊之條件，可形成次列各礦物：

苦土石榴石 (pyrope) $MgAl_2Si_2O_8$ Mg_2SiO_4

堇青石 (cordierite) $4(MgFe)Al_2Si_2O_8 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} H_2SiO_4 \\ SiO_4 \end{matrix}$

至於火成岩、變成岩中分布更廣之物，則為化學結構與上述者相異之多鎂高嶺土核鋁矽酸鹽。此即黑雲母族 (biotite, houghtonite etc.) 之礦物，產出極其普通。其結構雖未十分明瞭，然既常含高嶺土核鹽 $(K,H)_2Al_2Si_2O_8$ ，且未在其內發見苦土。故苦土或與高嶺土核之側鏈結合，或與綠泥石羣之鋁矽酸鹽結合（容許缺乏或然率），而後與高嶺土本體之 $(K,H)_2Al_2Si_2O_8$ 結合亦未可知也。

無論如何，鎂在雲母中之位置，與在他種高嶺土核鋁矽酸鹽中者根本不同。凡一切矽酸及鋁矽酸之鎂鹽，在變成帶已不穩定，在生物圈內更有甚焉。黑雲母生出綠泥石，矽酸鎂變成水合矽酸鎂，恐終變成綠泥石，亦未可知。

岩漿中所含之苦土量，其中僅有一小部分成為初成之礬土鹽即成為尖晶石類礦物而產出。至於生物圈中，即表成帶中存在苦土之化學特徵，則與上述者完全不同。此元素在生物界雖有重要之功用，然其研究尚不充分。例如葉綠素——此為植物之綠色素，與蛋白質類似，對於生物質之地球化學效應極其重要——即含有 1% 或以上之鎂。此外在生物界分布更廣之類蛋白

質，或大部分生物之原形質中，似亦有相當重要之功用。

生物質中存在之總鎂量，約達 $0.1 \times 10^{-2}\%$ 以上，結局變成碳酸鎂及其他可溶性鹽以放出，其一部分成爲地面上溶度較低之矽酸鎂，他一部分常溶存於天然水中，而海洋水中之總鎂量則達 $5.5 \sim 6 \times 10^{16}$ 公噸。

二十八 矽酸及鋁矽酸之鎂鹽 其表成及變成礦物 矽及鋁之循環系

生物能吸收地面上水中溶解之鎂化物；而鎂之表成礦物又甚多，足以表示其在生物圈內之重要。

其多數化合物中，最重要者，爲含水矽酸鹽及一部分含水碳酸鹽。而此等化合物之成因，互相關係，二者之間，屢成力學的平衡狀態——須有水存在——例如



含水矽酸鎂，有多量存在於地殼之表成及變成帶。其在表成帶，屢呈極分散之狀態，且無明顯之結晶，故未引起學者之注意。

又存在於土壤、黏土、白雲岩、石灰岩等中之鎂，其量亦不少。尤其有特在地殼表層中起循環現象之觀。其一部分之結晶，在顯微鏡中常呈細纖維狀，恰如石綿之集合物。而含水矽酸鎂之大部分則呈膠質狀態，每以種種比率與膠狀矽酸混合而存在。

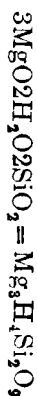
此等礦物尚稍含有鋁素，可使鋁集中於生物圈，其一部分為含水鋁矽酸鎂，他一部分則為含有礬土之含水矽酸，以構成特殊之分子。

蓋含水鋁矽酸礦及含水矽酸礦，在表成帶生成之狀態，實為鎂素地球化學史之顯著特徵。同樣，矽酸鹽之生成，亦不過為鈣素地球化學史之副現象而已。又就鐵之歷史而言，鋁矽酸雖有某種重要性，然此時鋁矽酸鹽則與多量之矽酸亞鐵鹽類形成同像混合物。然此等礦物被發見之量雖多，反之，含水鋁矽酸之氧化亞鐵鹽，形成上述礦物之同像混合物者，則甚少也。

查含水矽酸鎂，對於變成帶之構造，實有重要之功用。變成帶中，有多量之滑石、蛇紋石、凍石

(steatite) 等，屢屢形成山丘，以數百萬公噸之純粹集塊，而集中於地殼上。此等礦物常成結晶狀態，與表成礦物比較，缺少水分，其結構恐亦不同。

此種變成礦物，例如蛇紋石之組成爲

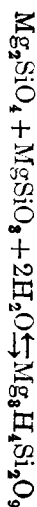


此時若無 Si-OH 原子團存在，則其結構殊難表示。且其結構式與分析結果頗相符，而其水分（約爲純蛇紋石之 12.04%）在 500°C . 以上之一定溫度，完全可被驅去，故其結構中之水，成爲分子以存在，其事至明。

此種現象，可說明之如次：即因有鎂存在，可使矽變其性質，否則不穩定之 Si-OH 團，有存在之可能。又矽素在鹼金屬及鹼土金屬存在之溶液中，似有保存 OH^- 離子之能力。此時 SO_4^{2-} 及 OH^- 可共存於溶液中，而形成與 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 相當之水合物，（實爲地殼上所不能單獨存在之物）。

此等變成礦物與表成含水矽酸鎂礦（rönssellarite, enophite）之間，其成因有密切關係，同

時初成及變成礦物之間，與此二者相當者，亦有相同之關係存焉。例如火成岩中之次矽酸鎂（頑火輝石）及正矽酸鎂（橄欖石），在變成帶中，受比較高之溫度及壓力作用，屢變為蛇紋石：



查生物圈之水溶液中，到處有蛇紋石及其他矽酸鎂析出；事實上尤其是變成含水矽酸鎂，觀地表堆積岩因地質變化而深降入地層中時，此等含水矽酸鎂，反變成蛇紋石等變成礦物，可以推而知之。

蓋含水矽酸鎂之成為表成礦物，猶如將變無水變成礦之準備現象。而此等礦物之含水程度，則視地殼之熱力學條件而定。

此等矽酸鎂表成礦物，皆含有鋁，其量有達20%者。其含鋁較富之種類，一部分在變成帶不形成矽酸鎂，反變成含水鋁矽酸鎂鹽，即綠泥石族與類綠泥石族之礦物。此等礦物廣布於變成岩中，且其化學結構，與高嶺核鋁矽酸鹽迥異。

此種鋁矽酸鎂廣布於變質帶之上層，其中如類綠泥石片岩（Ohtrelite），尤其是綠泥石片岩

(clinochlore, pennine) 廣布於變質岩帶全部，其總量達數億公噸。

在水成岩圈及生物圈內，此等礦物亦不成高嶺黏土，且不能由高嶺土以合成之。在變成帶中，由高嶺黏土雖可生雲母片岩，然綠泥片岩則不生此物。類綠泥石族在地面上比綠泥石族穩定，但綠泥石族分解而生蛋白石、氫氧化鐵、含水矽酸鎂；即其一部分又還原成最初之矽素化合物。

蓋鋁素集中於矽酸鎂鹽之現象，無論在地面或變成帶皆見之。且此種現象之發生，實由地面始。

事實上鋁在地面生物圈內，集中於含水初成矽酸鎂，對於鋁之地球化學史，實屬重要。

要之，鋁在地面之集中現象，可分數種：(1) 起於生物質中，但其量比矽或鎂均少；(2) 起於黏土；(3) 起於氫氧化物；(4) 起於含水矽酸及鋁矽酸之鎂鹽中。

最後一種成爲結晶或膠狀集塊，廣布於地殼表面，且對於鉀、鎂、鋁及矽諸元素之歷史，極關重要。

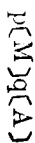
又第(4)類礦物更可分爲二族：其第一族之研究尙不充分，可以泥灰岩成分之鋁矽酸鹽

代表之。

此種鋁矽酸鹽常堆積於淡水或半鹹之湖水底，似與海底堆物中之海綠石 (glauconite) 相當。其中常含鉀及鎂，可視為多鹼度之綠泥石狀鹽。其性狀雖與綠泥石相類似，然完全由別種鋁矽酸（高嶺土核礦物）而來也。

第二類礦物富於鎂，鉀之量則微少，或竟無之，乃為初成或變成礦物。其中所含鋁之特殊機能，經斐斯曼研究，始得其明證。

蓋此類礦物之特性，鋁之重要，勿寧認為副現象。此等矽酸鹽，亦如前述高嶺土核及高嶺土核鋁矽酸鹽項下所述矽酸鹽之加成物，其全部鋁及一部分矽，不入於次式所示複合物之核中：



式中 [M] 表示複合鹽之核，與矽酸鎂之水合物相當，[A] 為鋁、矽酸及水所成之化合物， p 及 q 為 0.1-2 等簡單整數。無論含 [A] 與否，對於礦物之物理性無關係，惟 [M] 與 [A] 常成同像混合物。例如所謂山紙 (papygorските) 礦物，可以次式表之：



$$p = 1, 2, \dots, \dots, 12$$

$$q = 0, 1, 2$$

此種理論與事實頗相一致，(A)無高嶺土核，與矽鋁石 (allophane) 相近似。此時矽原子與鋁原子，恐未直接結合。

有更簡單之一羣含 (A) 礦物，其結構中之酸，與前述外堡所謂之連珠酸 (acid margaritique) $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6$ 相當，似亦屬於斐斯曼所研究之礦物羣中。

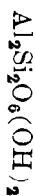
含有連珠酸之鋁矽酸鹽，屢屢成鉅量而積於一地，且成爲土狀，與普通黏土混合而存在。如天然產之漂土 (Fuller's earth, Targile à foulon) 厚層，即屬於此例；而泥灰岩之成分，似亦含有之。表成之鋁矽酸鎂鹽或矽酸鹽與鋁矽酸之加成物，在變成帶而變爲綠泥石族及類綠泥石族之諸礦物，恰如缺少鋁之含水矽酸鎂，變爲蛇紋石或滑石等變成礦物之狀。

更至地殼之深層，則蛇紋及滑石等，又變爲正矽酸或次矽酸之鎂鹽；而綠泥石及類綠泥石等

竟完全破壞。

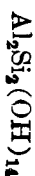
當岩漿再結晶之際，此等綠泥石及類綠泥石不能復生，惟生出含有高嶺土結構之鋁矽酸鹽。綠泥石族及類綠泥石族等礦物，常為水合物（綠泥石約含 10.3~15.2% 之水分），在比較低溫之處，即失其水（440~750°C.）；恐其在變質帶之下層，已呈不穩定之狀態矣。

其化學結構與高嶺土核化合物迥異。類綠泥石可視為連珠酸 $H_2Al_2Si_2O_6$ 之鹽及其加成物；綠泥石可視為 $Al_2Si_2O_5$ ， $Al_2Si_2O_7$ ， $Al_2Si_4O_{11}$ 等酸酐之多鹼度鹽同像混合物。即與次述多鹼度酸之鹽相當：



.....

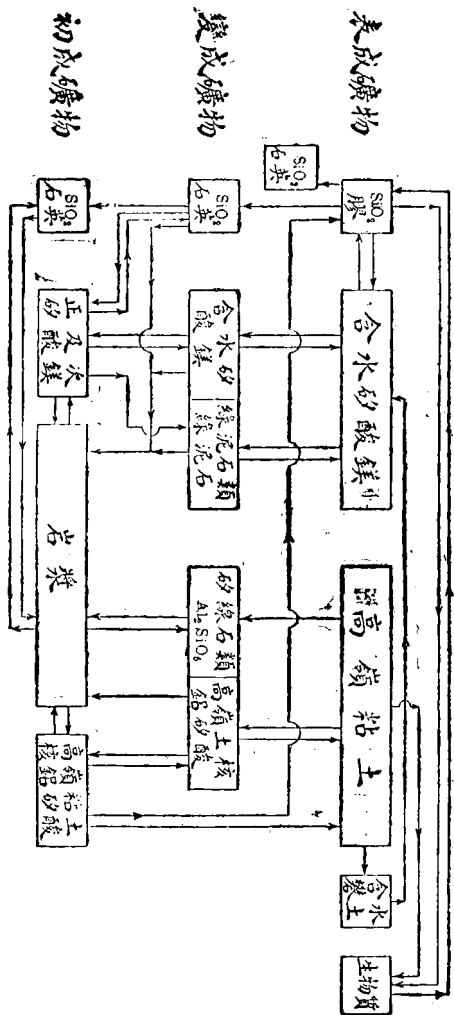
.....



此等鹽常含多量之 H_2O , MgO , FeO , 又屢混有同樣之矽酸鐵。

綜上所述, 矽素及鋁素之地球化學循環, 如第十表所示:

第十表 矽素及鋁素之主要地球化學循環



觀上表，生物圈內所生礬土及矽酸之新變成物，乃由高嶺土核分解而來，其重要可知矣。

二十九 生物質中之矽素

高嶺土核之分解，除受強酸之特別作用而外，僅由生物質所誘起，其事已漸明。生物質使高嶺土核破壞所需之能，乃由吸收太陽之輻射熱而來。

高嶺土核 $H_2Al_2Si_2O_8$ 分解時，常起顯著之放熱作用。此種現象對於生物之破壞高嶺土核，不能無關係。

蓋生物體內常有矽素存在。自十八世紀以來，麥忒利 (J. C. de La Metherie) 發見植物含有矽素；阿比爾德伽德 (C. Abildgaard) 發見動物亦含有之。德斐氏尤其是索修爾已闡明矽素與綠色植物之重要關係。然而解決一切疑問，達到預想之見解，則須經百餘年之時日與多數研究，而後成功。即近年以來，馬則 (P. Maze) 指明歷來實驗之謬誤；昔日以爲綠色植物雖無矽素亦可生存之觀念，馬氏證明其全屬誤解。

一切生物，苟無矽素則不能生存，已毫無疑義。但其機能如何，則完全不明。一部分矽素，對於生物之堅硬部分、骨格、纖維、細胞等之形成，實爲必要。蓋矽素集中於細胞之表皮及結締組織等。而細胞之半液狀內容物，例如矽藻之原形質等，亦有矽素存在。近時更有人主張原形質之膠質狀態，亦因有膠狀矽酸之存在云。

然謂生物之某種生態，僅與膠狀矽素之物理性有關係一層，則毫無證據。反之，不問動物或植物，凡生物在生活期間所有矽素之歷史，則極複雜，視生物之化學作用及生理作用如何，而矽素之集中或散失，頗有相當規則。

生物質中所有之矽量，常有變動。生物由營養物中吸取矽素，而由排泄物中放出之。然在某一瞬间生物質中所有矽素之平均量，其最大限度約爲生物質之千分之一，其總量約與 $10^9 \sim 10^{10}$ 公噸相當。

此量與地殼中所含矽素之全量相比較，固甚輕微。然就矽原子不絕出入於生物質一點而言，則事實上之量已不少。

某瞬間存在於生物質中之矽量，例如與一年中生物質所含之總矽量（及氧量）相比較，不過僅爲一部分。其對於生物質之百分率，雖常爲一定，然一年中通過生物質之矽量，至少爲瞬間矽量之數千倍。僅就此量而言，若與地殼中某金屬如金、銀、錫、鉛等之各全量比較，尙有過之。

由是觀之，生物對於矽素之地球化學史，如何重要，可思過半矣。若更知矽素在生物質中之特殊集中情形，則其意義更明。即生物質中有含矽達10%以上者，稱爲矽酸生物；又含矽量在1~10%者，稱爲愛矽酸生物。

矽酸生物及愛矽酸生物，廣布於地球表面，其量甚大，乃爲重要之生物現象。此類生物，即支配矽素化學史之大部分。而此等生物之堆積量甚鉅，現在已有數百萬公噸之蛋白石、膠狀矽酸等沈積於水底及各地面上。即在大洋底，矽藻（diatom）、放散蟲（radiolaria）、矽質海綿（silicisponge）等所蔽覆之面積，大約達數億平方千米。南冰洋、北太平洋等洋底之軟泥，以矽藻爲主成分；大西洋、印度洋及太平洋等深洋底，則多放散蟲。此外矽質海綿之骨針及其他矽酸生物等之堆積物，其量雖較少，然亦相當可觀。

過去之地質時代，亦有同樣堆積物，例如有機來源之蛋白石堆積物，初即如此生成，其後變成石英，遂至構成現代重要之水成岩、變成岩。此種堆積物，自生成以來，已起變質，固不待言；即其蛋白石變成石英，結局生成各種砂岩類。

矽素在地殼上所起化學作用之中，就其所生之效應而言，如生物化學作用之比較大規模者，實莫與倫比。蓋地殼上所有游離矽酸之最大部分，實由生物化學作用所造成者也。

石英之大集中現象，在火成岩及變成岩風化時，其生成之砂及變質砂岩、砂岩等亦可見之。然此種石英之根源，一部分由火成岩而來，他一部分則由發源於生物之蛋白石所變成者也。至於由水溶液所起之沈澱，或由矽酸鹽、鋁矽酸鹽之分解而沈澱之石英，其分布則甚小。

此種現象，自有生命以來，即有其存在，毫無疑問。放散蟲之堆積，在前寒武紀已知之；矽質海綿出現於寒武紀初葉；矽藻則在朱羅紀之利亞斯期 (Lias) 始出現；但事實上其真正出現期或更早已未可知。

矽素之歷史中，所有生物之機能，不僅以上述石英（游離無水矽酸）之局部集中為歸宿。蓋

生物當矽酸膠溶液起沈澱時，亦有重要之功用。即凡天然水皆含有矽酸。其量雖微，然常移動不息。在海水即水圈中，其含量達 $10^{-4}\%$ ($2.4 \times 10^{-4} \sim 9.4 \times 10^{-6}\%$)；淡水中之量大致亦相同，且有時更大。熱帶地方富於有機物之河水，其所含矽素之量概多，有達 $10^{-3}\%$ 者。總之，河水所含之矽素量，在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.4 \times 10^{-5}\%$ 之範圍內；地下水及泉水所含者，在 $1.8 \times 10^{-3} \sim 3.1 \times 10^{-5}\%$ 之間；淡水湖中所含者在 $5.2 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-6}\%$ 之範圍內。間歇泉及溫泉水中，大致亦相同。

天然水所含矽素之百分率，比在水中生活而吸收矽素之生物所含者小。即矽素在生物質中之集中度（濃度），常比矽酸溶液中之濃度大。例如海水含矽之量為 $10^{-4}\%$ ，而植物所含者為 $10^{-1}\%$ ，動物所含者為 $10^{-3}\%$ ，可以推而知之。

其二者之間，成立一種平衡狀態。蓋天然水中之矽酸若增加，則生存其中之矽酸生物，例如矽藻、矽質鞭毛蟲 (silicoflagellata) 等，可集收 1% 以上之矽素，使水中之濃度漸低。

生物質更由其他方法，使天然水中之矽酸濃度有一定限制。例如生物排泄之有機物，或生物死後分解而生之有機物，能使天然水中溶液狀之矽酸膠溶液變成凝膠。蓋矽酸之沈澱屢起於生

物體內，而其死後之形骸，起矽化現象（化爲矽質）者，亦屢見不鮮。此種矽化作用（silicification），明明屬於生物化學現象也。

三十 矽酸鹽高嶺土核之分解與生物質之關係

初成及變成之矽酸礦或鋁矽酸礦等分解時，其所受生物質之作用甚大。此等礦物風化時，固必須有水，然純水之作用則極緩。查天然水中常含有氧及二氧化碳，此等物質皆爲生物之產物。

水中之氧因有碳酸存在，其作用特著，可使矽酸鹽及鋁矽酸鹽中之鐵成爲氫氧化物；同時又使鹼金屬或鹼土金屬變成碳酸鹽。蓋高嶺黏土、矽酸凝膠及溶膠，以及其他鋁矽酸，皆如此生成者也。

矽酸及黏土生成之際，失其金屬元素，而與水結合成種種狀態。然此種分解作用，不獨生物之氧爲其唯一之要素，生物自身亦與有力焉。如地衣類及細菌之影響，即屬此例。蓋此等生物羣集而生，可使二氧化碳集中於某一局部；然此種說明，不過爲理論的推定，其事實上之機構如何則不詳。

所謂高嶺土化 (caolinisation) 卽高嶺土核鋁矽酸礦之分解，及游離鋁矽酸之析出，常須在二氧化碳及生物豐富之環境，而後暢行，已屬明顯之事實。

例如土壤、沼澤及植物質甚多之熱帶地方，卽可見此種現象。然在此種環境中，未必常生成高嶺土，究竟缺何條件，則尙屬未知。故吾人現今之知識不充分，惟有假定一種生物化學作用以爲之解釋。按上流現象，僅由生物所發生之二氧化碳作用，不能得其說明。蓋二氧化碳，所在皆是，而高嶺土之生成，則有一定限度。故吾人現在不問其機構如何，惟以生物化學作用一語，以表示高嶺土化之現象而已。

據近年研究之結果，生物之作用更形顯著。某種生物對於鋁矽酸礦之作用，比水及二氧化碳之作用更大，可破壞高嶺土核，使矽酸與鋁分離，而分別成集積狀態。

現在對於破壞高嶺土核之生物化學作用，已知者有三種：第一爲海綠石 (glauconite) 之生成。此物生於水深 2,000 米以內之海洋底，而大陸性堆積物境界以外更深之洋底則無之；爲馬雷及累那德 (J. Murray and Renard) 之研究。又休姆麥爾 (K. Hummel) 研究海綠石之生成

溫度，知其必在水溫 15°C . 以上；水溫比此更低，則生成類似之鐵矽酸鹽云。

所謂海綠石，乃鉀、鐵（二價）及鎂之鐵矽酸鹽，為高嶺土核鋁矽酸鹽，即高嶺黏土或雲母、正長石等之變成分。此種礦物屬於特殊構造之綠泥石類，淡水泥灰岩中所見之鋁矽酸鎂，即與此有同樣之酸根。海綠石為 $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_3$ 酸之鎂鹽、鉀鹽、亞鐵鹽，有時或為鈉鹽及鈣鹽；其中則含有鋁矽酸 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_3$ 鹽之同像混合物。

綠泥石之生成，其規模極大，現在已佔有幾十萬平方杆之海底。即就地質時代而言，其生成狀態相同，在寒武紀下層，已發見其存在。海綠石在地面上吸收水與氧而分解，遂在水成岩層中形成鉅量之褐鐵礦床。

生物對於綠泥石之生成，頗有關係，然其機構如何，則尙不詳知。在有孔蟲之空殼及海綿骨之通孔等生物之遺骸內，皆集中有海綠石之粒塊，故知其生成條件，除環境須富於有機物外，尙須有適合於生成的機構體。

卡斯帕里 (W. Caspary) 謂新鮮之海綠石，常須有腐植物狀之有機物存在，而其生成狀態，

恰如鐵矽酸微粒在海綿質中發達之狀。

此時生物之作用似甚複雜。由高嶺土核鋁矽酸生成海綠石時，其核破壞，大部分之鋁減少，而以鐵代之。

如此減少散失之鋁，存在於何處，不得而知。或可想像其成爲氫氧化鋁，猶如赭土生成（*Latopritization*）之狀；然而在海綠石之堆積中又無此種礬土礦牀存在。

然啓斯帕提克（*M. Kispatic*）及丟康（*F. Tucan*）之觀察，謂在某種條件之下，海成層中有水礬土礦存在，亦屬明顯之事實。據彼等研究，謂卡爾斯特地方石灰炭、白雲岩等之風化殘土，大部分由海底生成之氫氧化鋁轉變而成云。

至於在大陸上或島嶼上，高嶺土核之破壞現象，吾人所有見聞比較多。卽此種變化，不僅受大氣之影響，須有水之共同作用。其最明顯之例，如高嶺黏土及長石等鹽之分解是也。

陸地上高嶺土核之破壞作用有二種：其一種作用，可生成磷酸；他一種則生成氫氧化鋁。無論何種作用，其矽酸溶去，而礬土不溶，殘留於原地。又此二作用之主要條件，則爲生物質之影響。其全

部雖起於熱帶地方，然條件若果適宜，則溫帶地方，似亦起同樣之現象。不過此種變成物之大量堆積，溫帶地方少見之。

長石、黏土、高嶺土、核鋁矽酸及其他磷酸鋁等之變成，須有熱帶氣候始達目的，即須暑熱及多量烈雨，而平常反乾燥之氣候，最爲適宜。赤道南北緯十七度以內之島嶼，即多有此種現象，鳥類及蝙蝠類之排泄物等，對於種種岩石起作用，即生成上述種種礦物。此時鋁矽酸礦之結晶，完全變成磷酸鋁，而僅遺留各礦之輪廓者，其例實不鮮。

此時烈雨所起之影響如何，尙未明瞭。又在富於生物排泄物之洞穴中，亦有同樣之現象。其成可溶性磷酸之作用，雖屬事實，然其機構如何，則不詳知。其所受之生物化學作用，恰如拉克羅亞 (A. LAUROIX) 所云，凡含磷之生物遺骸或排泄物，在適宜於分解之氣候中，無論何處，皆起同樣現象。故在南歐洲及北美洲之洞穴中，常有此種現象發現。生物質分解而生金屬鹽（如鉀鹽），若可被雨水溶解，此等金屬鹽殘留於原地時，則可生成磷酸鋁之鉀鹽或銨鹽。其分解作用，須藉生物之助，恰與生物質使磷在土壤中移動之狀相同。

地面上所起高嶺土核之破壞作用，可生成氫氧化鋁之現象，其分布最廣；已經研究之事項亦最多。此即所謂赭土生成作用，完全為生物化學作用也。

溫帶地面及表層中，不僅集中高嶺黏土，且有氫氧化鋁生成，古人早已知之。多溼的熱帶及亞熱帶地方，特有富於鐵分之土壤（赭土）存在，亦自古知之。此種赭土，不僅含鐵分，且含有氫氧化鋁，最初發見者，為德國之保厄爾（M. Bauer）。此氫氧化鋁與水礬土礦同樣；水礬土礦一部分留於原地，一部分被流水運至他方，堆積而成此物。此等氫氧化鋁之原料，乃為高嶺黏土，或高嶺土核，鋁矽酸礦——例如長石——已無疑問。在此變成作用中，形成高嶺土核之礬土，成為可溶性較小之餘滓，而矽酸則成為膠狀溶液，被水運去，或被生物吸收；此吸收之量，實為鋁素之數千倍。

究竟高嶺土核如何破壞？大氣中有碳酸氣、氧及水存在，而最穩定之表成礦物高嶺土，何故分解？欲解決此等問題，雖有種種假說，然皆不充分。蓋此等假說，完全忽視次列各事實故也。（1）高嶺黏土為風化之最後生成成分，乃最穩定之礦物，故其分解，須有特殊條件。（2）在生物圈之普通理化條件下，高嶺土核之矽酸與鋁不起分離作用，故須有顯著之能發生，而後分離。且此等假說，視

黏土及鋁矽酸鹽爲一種普通矽酸鹽或複鹽，而未顧及高嶺土核之存在及其特性。故此等假說，與事實不一致。

英國礦物學者荷蘭德 (T. Holland)，研究印度紅土 (laterite)，倡一種假說，謂高嶺土之分解，乃受某種微生物之作用所致；此說寧認其爲一種推想。

在此說發表之前數年，有蘇格蘭大海洋學者馬累及其弟子阿維因之報告，荷蘭德蓋未知之。據彼等用察楞澤號船探險時，對於各時各地之大量浮游生物團，加以考察，而注意形成生物團單細胞之矽藻類，其營養與矽素有何關係，欲求解決此等生物所吸收之大量矽酸，究以何物爲根源。馬雷注意大洋鹹水中懸游之細微黏土粒，以爲其根源在是。及彼歸愛丁堡後，培養一種矽藻名 navicula，知其由懸濁狀黏土以吸收矽酸；換言之，即使黏土分解而形成矽酸殼，得由實驗爲之證明。

矽藻能使高嶺黏土分解一問題，近年又由柏次麥特那雅 (M. Bezsmertnaja)，俄洛布林 (A. Ogloblin) 及庫平 (H. Coupin) 等，就異種異屬之矽藻實驗證明之。然此等實驗，常有細菌

與矽藻同時存在，則確係事實。

高嶺土核之破壞，須藉矽藻之力，固彰彰明矣；然其機構如何，則未之知也。

要而言之，生物之組成，有一種特殊機能，可使地殼上分布廣而極穩定之物質，起分解作用；此種生物化學作用，對於地球化學，實有重大之影響。

例如有葉綠素之綠色植物，有一種機能，可使極穩定之水與二氧化碳分解。植物放出氧素，即此分解之結果，其為地殼之重要化學現象，前已述之。

然此種現象與高嶺土核之破壞現象比較，二者間之熱效應則確有大差。水及二氧化碳為放熱化合物，其生成時有熱放出，被分解時則須吸收熱。高嶺土核之結構則全異，為吸熱化合物，其被生物質破壞時，則有熱放出。然其熱效應雖異，而結果則同。即地殼上分布最廣且最穩定之 H_2O 、 $Al_2Si_2O_7$ 、 CO_2 等，在生物圈中，非藉生物質作媒介，則不分解。

水及二氧化碳分解時，利用太陽熱，恰如吾人欲使此等分子分解時，須利用高熱之狀。至於高嶺土核分解時所放之熱，則不能不認為生物質或矽藻細菌等所利用也。

誠如是，則此種生物之生命，非直接由太陽之熱能以維持，似為原子內部能之維持生命現象，亦未可知。例如使岩漿液化之原因為放射能，即放射性物質蛻變之能，頗與此相類似。且岩漿凝固時，生成高嶺土核之鋁矽酸礦，故謂原子能可維持生命現象，誰曰不宜？

三十一 矽素之主要地球化學循環

綜觀上述一切，矽素之地球化學史，要不外表示主要的地球化學循環系而已。大量之矽，繼續移動不停，初集於生物圈，次集於水成岩圈，恐尙集中於變成圈上帶——凡亥斯 (Van Hise) 所謂膠結膠帶 (cementation-zone)——，愈至地殼深層，其量愈減，及地球核心，恐矽素比較稀少。

地面上之生物，常吸收矽酸之溶膠狀原子，生物細胞之原形質，能溶解微量之石英及蛋白石微粒，已屬事實。某種生物，尙有一種機能，可破壞固體黏土之高嶺土核，而吸收其矽素原子。

在生物質豐富之環境中，由生物所放出之二氧化碳及水作用，或竟由生物自身之作用，使矽素成膠質狀態而集中，或成蛋白石，或成石英結晶，或入於水成膠溶液，更生成膠狀土壤，含水矽酸

鎂黏土及含有高嶺土核之游離酸等。含水矽酸鎂，又由同樣之生物化學作用，吸收高嶺土核破壞時由矽酸放出之鋁。

經過種種地質時代以後，此等矽素化合物，漸移於表成礦物之不穩定區域內，即漸移入變成圈中。

如是，則含水矽酸鎂變成蛇紋石、滑石、類綠泥石、綠泥石等；最後變成輝石、角閃石類。他一方面，高嶺黏土又復其原始狀態，而生雲母、長石等。然有時，其高嶺土核破壞，生成矽線石羣礦物及石英。而蛋白石則變成石英結晶。

在變成圈之深層，有高溫及高壓，由水溶液之作用，又合成種種高嶺土核之鋁矽酸礦。而此等礦物之生成，以在熔融狀態之岩漿中，規模最大。

蓋循環系如此返復變化不已，其變化永遠繼續，而其作用又佔地殼之主要部分；其原動力，則不得不認為生物所同化之太陽熱能及矽質岩漿之能也。

此處所論之生物質，其存在與碳素化學史有密切關係，固不待言。就化學見地觀之，碳素固可

與矽素相比擬；然就地球化學而論，則難認為得當。

碳素由生物質作媒介，支配矽素之可逆循環。然其化學史，則與矽素大異。

岩漿之能，與放射性元素有關係。在未述放射性元素之先，試就碳素之歷史詳加考察，如第六章所述者是也。

三十二 結晶結構與化學反應

鋁矽酸鹽，尤其是酸性鋁矽酸類（黏土、高嶺土、葉蠟石等），及無水鋁矽酸（矽線）等，由工業上言之，深堪注意。蓋此等礦物分布頗廣，各處均可採取，任何分量，皆容易處理之。故鋁及矽可為將來工業之基礎，殆無容疑。

吾人預想將來，企其成功。近來據列寧拉都科學院斐斯曼等研究，發明霞石（nepheline）之實用法；尤其是柏洛夫（N. V. Belov）發見霞石抽出物，所謂高嶺土酸凝膠之製革工業，明明表示鋁矽酸鹽類之化學結構，有供實用之可能性。

此種研究，隨鋁矽酸鹽之化學概念，引起革變，今日益見其重要。此種革變，對於矽及鋁工業上，不可或缺之方法，既大有價值，而對於適用範圍之概念，亦有深刻之變化。

研究鋁矽酸鹽之化學結構一問題，可發生一種重要之新意義及興趣。但此等礦物之實驗研究，尚屬幼稚。

此種研究，現雖未達成功之域，然其所起之變化既甚大，而矽酸鹽與鋁矽酸鹽之化學，則已入於新進展之途矣。最近數年，不僅固態之矽酸鹽及鋁矽酸鹽，從新決定其結構，且固態原子系之穩定平衡，亦得精確探究之。蓋如是推定原子之新特性，且建設平衡系之固相化學，皆屬可能。

X射線測定法 (Roentgenmetrie) 日有進步，遂發見一般結晶化學之精確基礎。在化學現象中，原子平衡系化學，原來與不甚重要之空間範圍有關係，至此始成爲結晶化學。而結晶化學猶如異軍突起，竟已成一新分科。此分科實爲物質之固態化學，亦爲原子穩定分布於連續空間之狀，即所謂立體化學結構，在化學之範圍內，其精確度幾莫與倫比。例如碳素對於若干元素，其新結晶化學，猶如固態化學之一分科，而與從前已完成之分子化學有同等之價值。

實則結晶之X射線分析法，乃一九一一至一九一二年勞厄(Von Laue)氏所發見，與格羅特(P. Von Groth)所預想之結果一致。現在對於此研究大有貢獻者，爲哥爾德士密特等，經彼等研究，確定其基礎，使結晶化學有新發展。

結晶化學，即研究固態原子之理論，與現在物理學上之理論有密切關係。其結果使結晶化學成爲現代科學之進展中心，而其進步亦獲不少之便利。

同時，矽及鋁之結晶化學，其進步亦顯著。開闢此新途徑者爲布拉格(W. L. Bragg)氏，時在一九二九至一九三〇年；被證明矽酸鹽之X射線照相，有判斷之可能性。其成功也，實有賴於此種新研究之設備精良，X射線分析術告厥成功，及其他若干新發明等。在科學進展之混亂期間，此種思想出自何人，不易判斷，而可列舉者，則爲馬恰次基(H. Machatschki)及庖林(L. Pauling)二人。

繼布拉格之後而起者，爲哥德士密特之門人，及其他學者，如尼格利(P. Niggli)、西波爾德(E. Schiebold)、馬恰次基、庖林等。矽及鋁之結晶化學，今已知其大綱，或竟可謂已觀厥成，其進步

實甚顯著。

然鋁矽酸鹽之結晶化學，則尙未達解決之域。非用結晶化學以外之方法，不能解決之問題尚多。鋁矽酸鹽之生成問題，即其中之一，蓋須研究原子在固態穩定平衡系生成時所起之化學反應，而後能解釋之。例如碳素化學之根本在分子化學，而分子化學對於結晶物質之化學，其重要關係，似又與碳素化學不同。

此種鋁矽酸鹽之研究問題，及其固有之化學反應，對於工業問題，最爲重要，實不能加以否認。而此種問題，僅由有組織的實驗研究，可望解決。故碳素化學對於上述目的，早已認其有特設實驗室之必要。

事實上矽及鋁之化學研究所，雖亦有人舉辦，然多屬於工業的實驗室，大概專門研究玻璃或陶瓷器等問題，至於結晶結構如何生成？其化學反應之經過如何？種種問題，皆缺完全之研究法。

實行此種重要研究者，爲德國柏林達勒姆之愷撒威爾赫爾姆矽酸鹽研究所 (Kaiser Wilhelm Institut für Silikatforschung) 中之愛忒爾 (W. Eitel) 教授等，其主要研究，爲非結晶

性矽酸鹽（玻璃），及結晶化學構造之熱化學等重要問題。

鋁矽酸鹽之化學反應，有三種研究法：即（1）礦物學假晶研究法；（2）地球化學共晶研究法；及（3）純化學合成研究法是也。

礦物學研究法，對鋁矽酸鹽之結晶化學，又矽及鋁之化學反應等，現在其所以成爲最重要之方法者，因吾人之科學技術尙未完全故也。

吾人之實驗室，不過可謂僅入門，而未昇堂奧。鋁矽酸鹽之研究，尙不至脫離大族之範圍（高嶺土核鋁矽酸鹽），容後再述。而結晶化學所研究之矽酸鹽，其大部分由地殼之化學反應而來。蓋結晶化學，乃研究結晶鋁矽酸鹽生成原子系之化學反應（化學平衡的反應），而說明之者，則大部分爲礦物學。

就此點而言，可分成二種相異之現象：第一卽由擬像或假晶（*pseudomorphism*）之重要研究，以決定各種化學反應。

第二卽決定礦物共生之研究，亦卽研究化學元素大移動時所起之化學反應。此等反應中最

重要者，爲地球化學循環作用，尤與其主要作用相當。由此種研究，可精確決定各種鋁矽酸鹽之生成關係。如陶土化作用、綠簾石化作用等，卽其例也。

此種研究法，可稱爲經驗的綜合法，常可以分子式表之，且事實上除用此種表示法而外，尙不知有他法可表示。然而事實自身與分子概念無關係，其隨化學反應而生者，非化學式所表之分子，乃原子之結晶化學系（卽結晶構造）也。其最有趣者，乃參與反應之各原子數，有一定的數量關係。且此關係，對於上述二現象，兩方均相同。

除上述二種礦物學方法而外，尙有以純化學合成法爲主，而研究鋁矽酸鹽之方法。然而鋁矽酸鹽對於各種反應物之作用，卽其複雜之化學研究，則尙未達成成功之域。

至於溫度壓力之變化，對於鋁矽酸鹽之結晶化學，關係如何，則更未明。

上述二派研究，與結晶化學的結構，實有密切之關係。

鋁矽酸鹽之結晶化學日有進步，故與其結構有關之純化學研究法，其重要性亦漸有改變。欲決定化學反應所生成固態穩定物之結構，其最精確之方法，莫若X射線分析。蓋鋁矽酸鹽

大概常成固體而存在，須經分解作用，始變成液狀或氣體狀態。

欲承認純化學方法所得之結論，則不能不考慮由結晶化學研究所得之結構。至於研究複雜時，則化學方法指示X射線照像之解釋途徑。

就假晶而言，其所有化學的說明，今日有改訂之必要，須根據結晶化學的構造，以再探究之。此時所研究者，乃固體結晶所起之化學反應。此種化學反應，從來殊難理解說明，蓋無此種固體化學存在故也。

此種狀況，可稱為現在最重要之研究問題。然對於擬像（假晶）之系統研究法及分類法，尙未完成布盧謨（R. Blum）五十年以來所擬之必要規模。

觀上所述，可知純化學研究，不能廢棄結晶化學之構成，同時前者所論之範圍，比後者更大，彰彰明矣。所宜注意者，一般所定之化學反應，乃鋁矽酸之專門化學問題，其結構非結晶化學所研究之固態物。

此種固態物（即結晶）成爲主要之化學反應，勿寧謂其爲例外，一般不過屬於反應之最後

生成物而已。要之，其主體爲生成物，非反應之作用者，不可不注意。

就地球化學現象而言，假品之生成或變質作用，乃由固態物之存在，而推定化學作用之進行經過。此時之固態物，即與反應者相當。

普通化學反應，概起於氣態或液態之媒質內。此時鋁矽酸鹽有成膠態而入於溶液中者。然無論如何，決定此等物質之化學性者，非結晶化學也。

上述種種，就實驗室中之一般合成化學及大部分之地球化學作用而言，皆屬事實。

鋁矽酸鹽之狀態，當然有時似成爲水溶液——但此種研究尙未實行。例如生物圈及深層地下水，不能不認有高嶺土水溶液存在，且有特加研究之必要。就合成反應而言，事實上亦屬發見與此相同之現象；如某種沸石之合成實驗，即其例也。

地球上之氣水區域（溫泉）或氣熱區域（*pneumatolytique*），常起複雜反應，多有膠狀溶液存在，且可認識其變成作用。

如上所述，由結晶化學研究以決定結構之鋁矽酸礦物，其大多數乃如在結構相異之固態鋁

矽酸鹽環境中以生成之狀。

此處所謂結構，乃屬化學作用之研究範圍，非由結晶化學以研究者也。但此結構，與結晶化學分析所決定者不相矛盾，固不待言。例如高嶺土核，既可存在於高溫高壓之熱力學環境中，即存在於鋁矽酸質岩漿及玻璃內，又可存在於固態之結構中。

蓋鋁矽酸鹽之大部分化學，實在結晶化學之範圍外。此等礦物之化學，乃研究結晶鋁矽酸鹽生成時所有化學反應，亦即為結晶化學所研究之問題，所謂原子系生成時之化學反應是也。

惟有此種研究，足以供結晶化學結構之討論，且有甚重要之暗示。

事實上特使人注意者，可分為二點。即由化學反應而可區別之鋁矽酸鹽，其化學機能相異，且成爲系統的分類。

著者於此欲提倡者，蓋三十年來之主張，即新化學機能與高嶺土系統有密切關係。此即高嶺土核之發色團(chromophore)機能，與其謂爲鋁矽酸礦之化學反應研究，寧謂其屬於特殊之專門化學。然今不過指示此種化學機能之可能性；其研究則須有特殊設備之實驗室，始可達目的。故

以上所述，不過爲一種學說，而此種學說，則與鋁矽酸之結晶化學不相矛盾。

三十三 鋁矽酸之化學定說

著者自發表高嶺土核之定說以來，已達四十年，而最初發表有組織之研究後，亦已達三十年以上。此定說昔日爲莫斯科大學礦物學講義之主題。二十年以前，著者將此種講義加以整理，曾出版天然矽酸礦之全集一書。

其後二十年，各種科學與此定說一致者，不乏證據。時代變遷，科學進步，雖有重要訂正之必要，然定說之原則，幾不受影響，既無損於大綱，且以後尙有發展之希望。經一九二三至一九二四年之改定，更於一九二七至一九三〇年改訂增補；而結晶化學又成爲上述之新形式，遂使著者之定說基礎日見鞏固。又由研究化學反應而來之定說，與由鋁矽酸及矽酸鹽之X射線照相所推論者，不相矛盾。

其所以無矛盾者，蓋倡設此定說之初，曾加考慮之事實甚多，且證明其方法甚精確故也。其詳

容有機會，再爲證明。

現在僅就定說之特別應用問題中，述其有實用價值者如次。在三十年以前，發表定說之時，初未引起多人之注意。然自一九〇一年以來，所有科學的事實，對此定說，莫不加以肯定。

此處所欲言者，爲高嶺土核鋁矽酸礦發色之原因；據著者之定說，其原因與此等礦物之構造有關係。

鋁矽酸礦之特殊者，其構造可由特殊化學機能表現而出，固不能否認。此種機能，發現於鋁矽酸性煤質之結晶化學結構，恰與有機化學中分子之發色團相似。

鋁矽酸礦羣中，有與有機色素相同者。其實用價值亦大。在未推定此羣礦物之先，請略述理論的概念如次：

此概念之基礎，建設於多數礦物學及化學的經驗事實上，且曾經參照地殼及實驗室之合成鋁矽酸礦，鋁矽酸礦之組成，以及其化學性等，然後決定之。而此等化學反應，對於結晶化學結構之關係，則常屬已知者也。

經驗之事實，若其理論分析甚精確，且該事實自身亦精確純粹，則由化學反應所推定之結構，與結晶化學構造之間，當無爭論發生。

然當初著者倡矽酸之定說時，曾欲應用之於一切已發見之元素，其結果有時不得不用同像混合概念以解釋之。蓋著者以爲此乃化學式組織相同之鋁矽酸礦，保持其固態而成固溶液，完全以在地殼中觀察所見之共生現象爲基礎，欲求經驗事實之確實而已。

此種同像混合之概念，昔日頗以爲正確不誤，然近來某種元素對於此概念之疑問，日有增大之勢。至於解說鋁矽酸礦之結構，不得不將此概念大加改變者，乃哥德士密特（一九二六至一九二九年）之研究地球化學，及一九二九年以來，鋁矽酸之結晶化學進步所致也。

現在由鋁矽酸礦之分類上着眼，其結構不以化學反應爲基礎，而以化學元素之同像系概念爲出發點，且此概念須避免與結晶化學相矛盾之事項。蓋謂矽素及鋁素，皆爲同像元素系之意。

單就鋁矽酸礦自身而言，此種思考固無大礙。然有時例如稀土元素，則與其地球化學之重要問題有關係，須略加以說明。

普通稀土元素與鋁皆屬同像系(isomorphous series)。就新結晶化學而言，此種同像系不存在於鋁矽酸之結構中。但此問題，尙未經X射線像之嚴密確定。

卽就化學反應而言，此新概念亦無矛盾之現象。據著者之意，以爲稀土元素在地殼中常行地球化學的移動，與鋁之移動無關係。他一方面，稀土元素之化學與鋁之化學大相徑庭，亦屬事實。故由化學見地而言，鋁及稀土元素二者之間，無同像系存在，決不致發生矛盾。

又就鈦而言，至少亦與鋁矽酸礦相同。在鋁矽酸之結晶結構中，鈦及矽原子間無同像系存在，卽無互相取代之可能性，亦與純化學之研究不相抵觸。

至於定說之基本概念，如次所述。查鋁矽酸礦中之氧化鋁及氧化矽，普通皆有酸性化學機能。就結晶化學結構而言，凡與矽及鋁同像之一切元素，無論在實驗室中合成，或地殼中所起之反應，其氧化物之化學機能皆相同。

此種氧化物之特性，以在深地殼之礦物，卽變成礦物，尤其是初成礦物最爲顯著。

由此等事實，可推定二種學說：其一說與酸性氧化物之化學式有關係；他一說則在討論酸性

機能自身所受溫度壓力之影響。綜合言之：「凡四價元素之氧化物及三氧化二某元素，皆有酸酐之機能。其酸性隨溫度壓力之增加而愈顯著」。

此種成分所生之衍生物，每存在於地殼深部者，蓋在生物圈內不穩定故也。

此二種定論——（1）凡四價氧化物及三氧化二某元素之酸性；（2）其酸性隨熱力學之環境而變化；——非為一種假說，乃根據多數科學觀察之結果，歸納而得之結論。

此種酸性機能，縱令稀土元素不與鋁矽酸成同像混合結晶，然其氧化物中亦有之。

此問題固甚重要，但其真理尙未經闡明，故此處不能詳加解說。吾人對於鋁矽酸礦之結晶化學結構中所有元素之同像系，根本思想發生變化；例如在某條件下，雖承認鈣原子可交換稀土元素，鋁可代替鎂，然其酸性機能並不受何影響。

考無機化學所論之酸性或鹼性，尙未脫原始狀態。無論化學教科書或參考書所載者，均未達此種原則上之必要程度，普通對於酸性機能所受熱力學之影響，全未顧及，不過此種現象，尙未達實驗研究之域，僅示其可能性而已。但其存在，則屬確實，礦物學上已可充分觀察之。

實驗固屬必要之手術，然上述結論，實根據觀察決定之經驗而來，且事實上，超乎此經驗範圍以外之現象，未見發生，故此後之問題，惟在討論如何適合此結論而已。

在結構相異之氧化物中，確有相同現象存在。如普通之水，乃為中性之氧化物，其在生物圈內常保中性狀態。又在化學實驗室之普通熱力學條件下，水亦呈中性。然據阿勒紐斯 (S. Arrhenius) 之主張，謂在初成及變成礦物之領域中，則為無水酸。此種事實，對於矽素組成物之化學式，發生反響。

吾人認為最有興趣之鋁矽酸礦及鐵矽酸礦，其中所有氧化鋁、氧化矽、氧化鐵之酸性機能，現世化學家決無懷抱疑問者。然在著者發表定說之三〇至四〇年以前，氧化矽及氧化鐵有無酸性，尙成爲疑問。

時至今日，科學思想進步，已入於著者發表鋁矽酸礦定說時之預想途徑，而發生顯著之變化。本篇僅欲說明最簡單之純鋁矽酸，而地殼中所有 R_2O 及 R_2O 形式之氧化物，則不加討論。蓋因其必需擴大礦物學之無數事實及精確觀察之結論故也。

著者所欲說明之問題，即鋁矽酸礦之色；此種礦物之結構中，若矽及鋁原子可被他種原子代替，則其發色之原因，可以類似物同樣說明之。誠如是，則發色團機能之結構，無論矽或鋁，不必存在，亦可發色。

天然及人造之鋁矽酸礦物，乃化學上異種物之集合團。此等礦物，大多數化學家及礦物學家皆已認識，決非簡單之鹽類。

即其中含有酸酐、酸類、各種鹽類、及加成物等。與鋁矽酸之色最有關係者，似為加成物之羣團；將來研究進步，必知其中或者有特殊之化學機能，且知其自身亦為複合物無疑也。欲闡明加成物之化學機能，則以系統研究法，決定鋁矽酸結構，乃為最主要之問題。

鋁矽酸礦化學機能之複雜概念，已相當深入於科學思想界；例如黏土，尤其是高嶺土核黏土，其化學機能之概念，已成普遍化。著者一八九一年發表「鋁矽酸礦物」之思考，已漸成普及之現象。

黏土為生物圈及水成岩圈土帶特有之礦物，其在變成圈上帶，是否生成，雖屬疑問，然在其下

帶，則甚不穩定。究其成因，乃矽酸鹽變成游離矽酸所致。此時與鋁矽酸結合之金屬元素，變成生物圈及水成岩圈內最穩定之碳酸鹽、硫酸鹽或硝酸鹽等，而不形成深地層中穩定之鋁矽酸鹽。

鋁矽酸礦之複合性，決非假說；乃由實驗證明之結論。可就此等礦物，觀察其化學性而分類，足以簡單決定之。

用此法以研究鋁矽酸礦，而區別化學機能不同之原子團，可得次述數種：（1）酸酐；（2）水合物或酸；（3）因酸不同而性質相異之鹽類；（4）上三種之加成物是也。至於同像混合及其他形式之固溶物，暫置諸度外，不加討論。

然上述四種形態，對於已知之鋁矽酸礦，未能完全網羅於其中，固不待言。此後研究進步，更可設定新形式；換言之，由此複雜團中，或可更得新化學機能。

更進一步研究之，上述各種機能，其化學性甚形複雜。各機能之複雜性，雖不因其化學作用不同而可表示，然用此等形式以分礦物成類，又分成種種鋁矽酸礦屬，集各種形式之組成物為一團，即可表示之。

此種分屬方法，乃以各礦物之成因特徵爲基礎，成就天然現象以觀察，或行實驗研究，以某種鋁矽酸礦（無論何種形式均可），變成他種鋁矽酸礦之現象爲根據而分類之。

研究鋁矽酸礦互相變成之化學反應，即可知所謂高嶺土鋁矽酸礦、綠泥石及類綠泥石三屬礦物，顯然不同。

地殼中同一地圈內，決無由他屬礦物變成此屬礦物之事，若有之，則爲特別例外。地面上之變質作用，即在生物圈內，亦不起此種變化。其變化也，必礦物由一地圈移至他地圈時，即在大規模之地質作用時，始能發生。

現在用人工合成法，不過僅能合成高嶺土鋁矽酸一屬之化合物；至於綠泥石及類綠泥石之合成，則幾不可能。雖有人創立其合成法，然皆不完全，疑點甚多。有再加研究之必要。蓋此屬礦物之人工合成法，所有知識，無論定性定量，皆不及礦物學之觀察遠甚。現在對於鋁矽酸礦之多數實驗研究，僅屬於高嶺土鋁矽酸礦一種而已。

依上述理由，綠泥石及類綠泥石之合成及化學組成之研究，對於矽及鋁之化學，實爲最主要

之一問題。

除上述三屬天然礦物之外，尙有小羣稀有礦物，其研究尙不充分。除此小羣之外，凡普通天然礦物及人造礦物，皆屬於此三屬中。

又富於氧化鋁之鋁矽酸礦，——例如鎂鋁矽石 (saphirine, $5MgO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ——，雖曾定爲第四屬，然此礦物之各性狀多無所知。此屬鋁矽酸結構之研究，由理論上及應用上而言，甚有興趣，對於鋁矽酸之化學問題，恐可列爲第一級。又此屬之酸酐，亦與他屬大異。

第一屬至第三屬之酸酐，性質雖皆同，然其衍生物之化學性，則各屬各異，絕不相似。又其鹽及水合物，亦各不相同。

上述各屬中，特徵最著者，莫如綠泥石屬礦物。彼不僅爲多鹼度酸之衍生物，且其含有之水分，不能與酸性機能之氫氧基 (OH) 相當。

綠泥石屬或高嶺土屬礦物所含之酸根，與二鹼度酸相當，卽有二氫氧基可與金屬交換。而所成之鹽，則酸性及中性俱有存在。

結局，類綠泥石屬與高嶺土屬相異之處，猶如高嶺土屬之異於綠泥石屬，其差皆顯著。

試研究高嶺土屬及綠泥石屬之天然生成及變成，又參照高嶺土屬之合成結果（綠泥石歷來在化學者之研究範圍外，與一八一九至一九〇一年間之情形相同），即可認識此兩屬礦物之特性。

就種種高嶺土鋁矽酸礦物觀之，無論在地殼中或實驗室內，可得數千種互變之中間物（intermediate）。無論經過若干化學反應，此等生成物常含有一定不變之 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 成分，容易證明。利用已成之 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 成分，以製造高嶺土屬礦物，既可能而且容易。

同時，由高嶺土屬至綠泥石屬或類綠泥石之間，決無單純而直接有關係之中間物存在。此種事實，在生物圈中，即地面上變質作用之結果，亦完全相同。其在強大之變質作用時，例如黑雲母之現象更形複雜，屢移於一定構造之綠泥石。然此時綠泥石之特有成分，仍然似存於黑雲母之構造中。即此時在 $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 酸之鉀鹽加成物中，綠泥石特有成分表演根（radical）之效用。

誠如是，則高嶺土屬與綠泥石之間，雖無互相變移現象，然其複合成分（加成物），僅由簡單

分解或化合而可分離其核或根，此種見解，可說明黑雲母之特殊色彩——即能完全吸收可見部分之光譜，實由無色成分以構成黑色物質是也。此種黑色組成，可以 $p(\text{KH})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{R}$ 式表之，式中 R 即表示綠泥石。

然在地殼之高壓變成圈中，類綠泥石之酸酐（例如鹽晶石 Al_2SiO_5 ）可變成白雲母（以 $(\text{KH})_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 爲主），乃屬事實。

在生物圈中，此種特殊作用，雖有再研究之必要，然普通三屬間無上述急激之遷移現象，即在實驗室中，用普通化學反應，亦不能使此屬變移成他屬。

三十四 綠泥石類

未討論高嶺土屬之呈色及結構以前，先述綠泥石之概要如次。欲解決呈色問題，對於綠泥石不可等閑視之。又鋁矽酸礦之化學問題及呈色問題，欲解決矽及鋁之原子價，其有待於綠泥石之研究者甚多。而化學反應甚足以表示原子價，則著者所確信者也。

綠泥石之特徵：(1) 由水溶液生成；(2) 生成溫度甚低（大洋底）；(3) 須受大壓力。其結晶化學構造，可反映存在於母液中之鋁矽酸成分。其或者在高壓之下，又在水之臨界溫度內，而為地下水帶之生成物。故在高壓之溫泉地帶，亦有綠泥石產生。

綠泥石在地面上之變質作用，即風化現象，與高嶺土屬迥異，亦為顯著之特徵。其在生物圈甚形穩定，而不產生黏土。綠泥石甚富於二價鐵，故在生物圈中，每生成氫氧化鐵及含水矽酸。此外，其地面變質作用在生物圈不呈重要效能，且吾人對於其作用之知識亦不充分。

綠泥石族之其他特徵，即無互相變成之作用。因其研究尚不充分，故對於此種現象及其在生物圈之穩定事實，難於說明。其得認識者，乃綠泥石中之扁平結晶帶狀結構，當其在水成岩圈乃至變成圈中生成時，可顯示媒質成分之變化。而此結構，明明非由一種綠泥石變成他種綠泥石而來也。

依契馬克 (G. Tschermak) 之說，則視其為二成分（其一為矽酸鹽非鋁矽酸鹽）之同像混合物，即至今日，此說尚有勢力。然事實上不過大略與化學式相符而已。蓋同像混合，非綠泥石之

重要特徵，乃有限範圍內之現象，詳見下文。

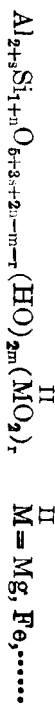
足以表示綠泥石化學特徵之基礎者，乃次述二種經驗之結論：

第一爲綠泥石屬與高嶺土屬間之區別，其區別不僅以兩者不互相變移爲根據，且因高嶺土屬皆有決不變化之 $Al_2Si_2O_7$ 成分，而綠泥石屬則無故也。第二爲綠泥石屬之化學式；即凡綠泥石屬礦物，莫不有一定之化學式，其式既與高嶺土不同，又比高嶺土屬之式更爲正確。

上所述者，不過經驗上之推論，其詳俟有機會再述之。據俄塞爾 (J. Orce) 研究報告，謂凡綠泥石皆爲次式：



所表之水合衍生物，即綠泥石代表其鹽，可以次式表之：



觀上述可知二種事實：(1) 成分中無鈣存在，或有亦不多；(2) 必含氫氧基，且其中之氫不能被金屬取代。

此二事實互有關係，可假想氫氧基一部分不與矽或鋁結合，而結合於鎂（或鐵或錳等）。但此時須視綠泥石非鹽類，為必要之條件。

誠如是，則綠泥石中有特異化學機能之氫氧基存在，其性質當與普通水合物中之氫氧基不同。欲解決此問題，則非實驗不可。

尚有一種奇異之點，與上述者同屬重要。即其特有之化學式，可表示少數化學元素間之關係是也。此式包含一切綠泥石礦物，決無例外。故事實上綠泥石屬之同像混合，其數有限，亦由此式表示之。

同像混合現象，僅存在於多鹼度酸之鹽類中。此點與高嶺土屬迥異，例如長石類，有 $H_2Al_2Si_2O_8$ 及 $H_2Al_2Si_6O_{16}$ 等酸之同像混合中性鹽存在。

此種物體，可根據韋內（Werner）氏之思考，認其有鋁或矽或兩者之副原子價存在，藉結構式之助，即可表示之。

此種副原子價假說，不僅限於綠泥石羣，凡其他鋁矽酸礦，皆可適用。韋氏之考察與無數化學

事實符合，鋁矽酸礦亦可納入複合成分之部類中，由此等研究，可決定證實其考察不謬。又此種考察對於矽酸鹽之X射線照相上之解說，亦甚重要；其詳論茲從略。

然僅考察X射線所表示之結構，欲放棄純化學的研究法，則須認識其重要；其議論雖為另一問題，而其關係則須明確。由此所得鋁矽酸之化學式，不外表示經驗的結論，且不過表示種種原子之數量關係及其組成而已。而此種化學式之經驗基礎，則比結晶立體化學之X射線圖像所有者，更為廣大。

X射線圖可將化學反應物自身之化學狀態，表示成立體化學式（例如正長石之假晶）。然在水溶液或液態時，反應物起他種反應，其固態之結構，不過表示彼時受分解之殘骸耳。惟此殘骸足以與吾人未知之最穩定部分相當。自然之化學反應，顯示吾人不能合成之鋁矽酸狀態，益加明瞭。蓋天然鋁矽酸礦，或由昇華，或由高壓水溶液即臨界溫度以上之氣態溶液以沈澱而出也。

化學式所表示者，不能與X射線分析而得之結構相矛盾。其重要意義，限於此處適用，不僅須證明其與有機化學之分子結構式全無關係，且須了解X射線分析法，更能明白解釋之。

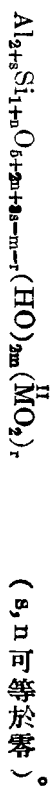
觀此種化學研究之結果，固體鋁矽酸之立體化學所表示者，可決定他法所不知之原子價及組成分之種種形態。

其次對於綠泥石之化學推論，非研究其X射線圖不可。

觀俄塞爾所分析之綠泥石，及其所討論之分析法，已可證明有 $Al_6Si_4O_{27}$ 以及 $Al_6Si_8O_{16}$ 等酸酐之衍生物存在。此等酸酐中，同一綠泥石之分析，有達19者，如由 $Al_6Si_2O_7$ 生成 $Al_4Si_4O(HO)_{26}$ 酸，即其例也。此種酸酐（即高嶺土核）所能生成之酸，即由 $Al_2Si_2(OH)_{14}$ 至 $Al_2Si_2O_8(OH)_8$ 之間，共可分析至35以上。

最富於矽素之綠泥石，其式似超過 $Al_2Si_{11}O_{25}$ 以上，且其系列猶不止此；矽與鋁之原子比 (Si/Al)，假定達 5.5 之最大限。

綠泥石之通式爲



觀此式可知綠泥石中無共通原子團存在，且會互相起化學變成之現象。蓋此種組成，不外表

示有無此類反應之圖表而已。

就分子化學式（向兩方擴大）而言，恐與鏈狀結構——但甚特殊——相當。就立體固相（向三方擴大）而言，其式乃與原子間缺少間隙之極穩定平行平面結構相當。綠泥石之結構，恰與此相似。

此種見解，須確知綠泥石中氫氧基之特性，而後可明瞭。如前所述，此種基之化學機能，與酸中之氫氧基大異，其化學性至今未明。所宜注意者，形態與綠泥石相似之雲母（有高嶺土核）或高嶺土，均有同樣之氫氧基存在。欲了解雲母、綠泥石、高嶺土間之類似關係，不得在此種原子團之性狀以外求之。

觀上所述，綠泥石族與高嶺土鋁矽酸礦之差異，彰彰明矣。

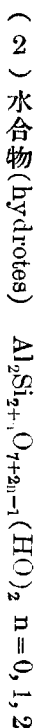
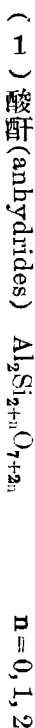
綠泥石似常帶有色彩。其呈色現象，似與高嶺土鋁矽酸之呈色不同。

此處非欲討論綠泥石及其呈色問題，不過在甚複雜而研究又不充分之旋渦中，欲發見一種方向而已。

本節之主旨，在討論高嶺土鋁矽酸礦之發色團機能；此發色團與綠泥石中所有者顯然不同，其結構亦大有區別，須綜合多數精確之觀察結果，而後可望其進展。

三十五 高嶺土核鋁矽酸礦與其發色團機能

如前所述，凡人造及天然之高嶺土核鋁矽酸礦，可以次列各式表之：



凡具此種組成者，皆無呈色現象，即皆為白色粉。

$Al_2Si_2O_7$ 一成分，在上述一切礦物中，皆一定不變；由低溫至高溫 $1000^\circ C.$ 以上，由低壓至高壓（3000大氣壓以上），其間所起之無數化學變化，以及氣熱、溫泉、岩漿、熔融、溶液等一切作用，

皆不能改變其穩定狀態。

以此種異常之穩定性爲基礎，可想像高嶺土鋁矽酸礦有環狀結構之核，特名之曰高嶺土核。多數化學反應，卽由此核之集團而生成大組織之礦物。尤其易生成高嶺土酸 $H_2Al_2Si_2O_8$ 之鹼金屬或鹼土金屬鹽，如 $pNa_2Al_2Si_2O_8 \cdot NaCl$ 或 $mNa_2Al_2Si_2O_8 \cdot NaCl \cdot H_2O$ 等是也。

在一八九〇至一九〇一年時代，以爲此核及其集團，猶如碳素化學所論之成分，例如與芳香族碳化物之苯核相似。

然現在已知鋁矽酸鹽中無固相之分子存在，故此種類似思考，已無必要。其在化學上之穩定性，當以別法表示之。

高嶺土核—— $Al_2Si_2O_7$ 或 $Al_2Si_{2+n}O_{7+2n}$ ——常存在於各化學反應中，且其理論上之反應數幾無限，事實上觀察者已達數千，而 $Al:Si:O$ 之原子比，常保持 2:2:7 (或 2:2+n:7+2n) 之比率。

任經何種化學反應，而比率不變之原子羣，欲以最簡單方法表示之，則可視如赫林革 (H)

Herlinger)之格子核 (Gitterträger) 即各原子以化學力互相連結成環狀之核是也。普通化學反應，對於此種環狀核（至少有十一原子），不能破壞之。

鋁矽酸結晶結構，可代表穩定平衡狀態之原子系，此系乃依對稱定律而分布於空間，由化學原子力以互相結合，而保持穩固之狀態；若就高嶺土核酸酐觀之，其由 $[Al_2Si_2O_7]^{2-}$ $[Al_2Si_4O_{11}]^{2-}$ $[Al_2Si_6O_{15}]^{2-}$ 等成分以形成之結構，即表穩定之部分。

此種推論，可由觀察證實之。狀如蜂窩之高嶺土核，可代表赫林革格子核之核心，用 X 射線分析長石，即可證明。他種高嶺土核鋁矽酸礦（如霞石、瑪瑙、沸石等），亦含有同樣之結構，但未見諸記載。

游離狀之高嶺土核，成爲含水物 *Levrierite* ($Al_2Si_2O_7 \cdot aq$) 之形式而存在。將高嶺土 ($H_2Al_2Si_2O_7 \cdot H_2O$) 熱至 $440^\circ C$ ，容易得 $Al_2Si_2O_7$ 形之無水物 *metanakrite*，此爲來姆 (F. Rime) 氏之研究。

以上述二物作原料，即以所謂高嶺土核作原料，不問其組成如何，均可生成高嶺土核鋁矽酸

礦。

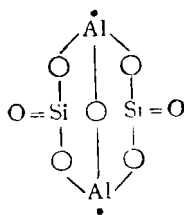
此屬礦物之最簡單者，例如 *levertierite*，又其最複雜者，例如電氣石等，普通由地殼內之化學反應，而互相發生關係。

高嶺土核生成時，有吸熱現象，爲其顯著之特徵，亦屬鋁矽酸礦物中唯一之特例。此熱之反對效應，一九一二年經澤諾巴頁夫 (D. Tschernobajeff) 及俄洛格丁 (S. Wologdine) 測定其量，一九二九年由克勒味 (E. Klover) 及科得斯 (G. Kordes) 證實之。

此原子團 $Al_2Si_2O_7$ (即高嶺土核) 生成時所放之熱，其反對效應對於地球之熱關係，影響似甚大。

研究高嶺土之水及其性狀，又研究綠泥石之構成等問題，遂使著者於一九三〇年認識高嶺土核之新結構。昔日以爲鋁原子價爲三價，然用純化學法以研究高嶺土核之性質，遂使著者認識所謂副原子價之關係。

若假定鋁原子價爲四，則最簡單之高嶺土核，可以次式表之：



此種推論，今已達肯定之程度，固態鋁矽酸中之鋁，應有副原子價存在。

高嶺土酸酐及其水合物及鹽等，易與他元素圍——有一定結構之根——結合，而生成甚穩定之礦物，且高嶺土核為其主要部，永久不變。

此種生成物，即高嶺土鋁矽酸之加成物，即產生呈色物體。

研究此種加成物之問題，實為現今之急務。重要之顏料，當在此物中求之。

古時已知一種琉璃顏料，王宮所用琉璃瓦之色，即為此物；其實用價值，今日更有增大之傾向。琉璃之結構問題，研究者不乏其人。最近更得同樣之新組成物。

現在所有琉璃呈色之理論，尚區區不足道，皆不能說明其結構之化學機能。此物雖同為高嶺

土核鋁矽酸礦，然普通未列入化學分類之中。據哲革 (F. Jaeger) 氏用 X 射線照相研究之結果，知琉璃中亦有高嶺土核存在；又據泰洛 (W. Taylor) 研究，謂其核之結構與沸石類似云。

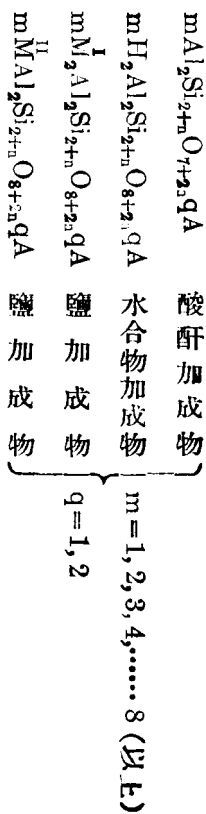
觀鋁矽酸礦中僅有高嶺土核之加成物呈現色彩，而其呈色現象，又在一定順序內變化，由此可得一種假說，即呈色鋁矽酸礦之合成，可由此方面以尋得重要之方針。

假說之要義如次：「高嶺土核有發色團的化學機能。高嶺土核鋁矽酸（以及水合物、酸酐或鹽等）中加入他種元素團時，——即合成高嶺土核鋁矽酸鹽之加成物時——可得呈色物質，即為一定之鋁矽酸顏料」。

若現在有含發色團——高嶺土核——而不呈現色彩之物質，則在一定之條件下，就此物之可見光譜中，能得種種色彩，當合成其加成物時，可預想而定之。

有機色素之化學實驗，對於此種問題，深有關係，大可以適用之。

一九〇一年及一九一二年，著者曾行鋁矽酸加成物之分類法。此等生成物，可以次列通式表之：



觀上列各式，可知加成物中高嶺土核可成多數集團而存在，然其所添加之根 A，則有限制，不過 1 乃至 2 而已。此等加成物尚缺少系統的研究，猶如未開墾之曠野，尙待人開發。

最重要之點，即由無色之成分，可合成有色之加成物。而主要之研究，一方面觀察同像混合（呈色成分之固溶物）之生成，另一方面則以觀察其他種種色素溶液之生成為目標，可就普通隱蔽不現之礦物，以研究其呈色現象。

然考慮此種同像混合，以與純化學法的人造物對照，則可知發色成分之生成，往往由簡單之無色成分而來，即鋁矽酸之結構與發色現象有密切關係，已無置疑餘地。

琉璃之合成及其化學實驗，雖有多數研究報告，然皆不論及一般通性，往往用有色物以代替

A 根。故此等合成研究，與地殼中之礦物相似，已將高嶺土核之發色機能隱蔽不現矣。至於用純化學原料以行研究之實驗，至今尙乏其例。

欲就天然礦研究，以明瞭高嶺土核酸鹽之加成物發色現象，可以次列霞石 (cordierite) 屬作例：

| (礦物名) | (核) | (A 根) | (色彩) |
|---------------------|--|--------------------------|------|
| 方鈉石 (sodalite) | $\text{pNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | NaCl | 藍 |
| 紫霞石 (hackmanite) | $\text{pNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | Na_2S | 紅紫 |
| | | NaCl | |
| 紺石 (即琉璃) (lazurite) | $\text{pNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | Na_2S | 藍 |
| | | NaHS | |
| 藍方石 (lauryne) | $\text{pNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | Na_2SO_4 | 藍 |
| 灰霞石 (canerinite) | $\text{pNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | Na_2CO_3 | 黃 |

NaHCO_3 紅

CaCO_3 玫瑰

由此種結構而發色之現象，凡屬高嶺土核礬土之加成物，如綠簾石、石榴石、葡萄石、堇青石、綠柱石等，皆可見之。

就雲母屬而言，觀其X射線圖所表示之高嶺土核結構，可知其與霞石屬不同，頗堪注意。

上述各礦，莫不含發色團 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 及 A 根。此 A 根成分，視地殼之條件而定，各與 H_2O 、 NaCl 、 CaO 、 CaCO_3 、 Na_2S 、 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 等相當。據實驗研究，可代替此根之物質甚多。合成之結果，其數大增，尤其是各種有機成分，亦被發見。昔日早經倫堡 (J. J. Lemberg) 及丟古特 (S. Thugutt) 創立之法，現今有詳加探究之必要。

發色團 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 之外觀雖無色，然假設其果有發色機能，則亦可視作廣義的發色質，即在紅線內或紫外線部，必有其吸收帶。其所以呈白色或透明者，蓋吾人肉眼不能感受可視部以外光線所發之色故也。發色團與根結合時，則其吸收帶移於可視光譜之範圍內。其移動之方向，可以預想

而知之。例如有紫外線吸收帶之無色物質——發色團 $Al_2Si_2O_7$ 之集合體——與根結合，則其吸收帶必移於可視光譜以內，而變為呈色之物。

高嶺土核之代表圖式（結構式）與發色團何故，可視作一體，觀上述各節可知之；在設備完全之礦物學研究室，可用實驗為之證明。

高嶺土即高嶺土核之一種加成物。故其吸收帶光譜應在紫外或紅內部分。其發色團自身，即無水高嶺土，有同樣性狀，其事至明。

一般高嶺土核鋁矽酸礦（無色者），在紫外部有明顯之吸收帶，為已知之事實。

鋁矽酸之特性，據化學方面之研究，用 X 射線以測定結晶化學結構，可發見其存在；由此可知礦物學及地球化學上之正確事實。故討論結晶化學結構時，必須考慮化學反應所確定之化學性。就今日之科學現狀而言，欲研究鋁矽酸礦之特性，第一須就礦物學及地球化學先研究之。

吾人現研究鋁矽酸礦之特性有三種：（1）發色團機能；（2）酸性機能；（3）氫氧基（水的氫氧基）機能是也。

發色團機能，與高嶺土核 $Al_2Si_2O_7 \cdot nH_2O$ 之存在，極有關係（ n 為 0 或為 1~10 之正整數）。鋁矽酸之發色現象，惟固態時有之，即與該物之狀態有關係，乃當然之理。果如是，則凡高嶺土鋁矽酸，須就其 X 射線之立體化學結構，而區別其呈色機能。

由此法研究，則一切結構皆有高嶺土核存在，往往呼之為「長石型」，已如前述。然此名稱，乃一九二八年由馬恰次基等所擬定，與著者無關係。西波爾德及布拉格等承認馬恰次基之說，以為凡屬此類之鋁矽酸，皆為高嶺土核鋁矽酸礦，即綠泥石亦在其中。彼等曾就長石、黝方霞石（noseane）、紺石（outremers, lazurite）、方沸石（analime）及其他沸石、藍方石、堇青石、方鈉石、霞石、柱石（scapolite）等證實之。

由化學反應而得之推論，與由實在固態結構而得之觀察一致，將來研究進步，可望成功。就化學反應而言，如此明顯之高嶺土核，事實上亦存在於鋁矽酸之固態立體化學平衡狀態中。

然在化學上，與高嶺土核鋁矽酸相當之礦物中，由 X 射線分析之結果，其立體化學結構，亦有

與長石顯然不同者。是此雲母屬礦物，尤以最簡單之白雲母及黏土為最著。而此等礦物中，固明明有高嶺土核存在。

若承認高嶺土核有發色機能，則雲母之色，亦必以此為原因。蓋無論雲母或黏土，皆為含高嶺土核物質之加成物故也。鱗雲母 (lepidolite)、金雲母 (phlogopite) 及缺少鐵之黑雲母等，其所呈之色，由 X 射線圖研究，可得唯一之說明；且此說明可作為同樣大羣礦物之適例。

據著者之意見，此等雲母之色，固可歸因於上述結構，然就黏土而言，則尚需用特別之說明。無論雲母或黏土，皆含高嶺土核，已如上述。然立體化學之平衡，乃表示原子構成固體時之分布狀態。由其固態觀之，雲母與長石之形態，猶如左右對掌之關係。即此等礦物之化學性雖極接近，而其結構則大有差別。僅觀其劈開面之完全，可見其凝結力之特殊分布，頗足以隱蔽其近似之化學性。

雲母及高嶺土尚有一種特徵，即常含有水。長石及立體化學相類似之礦物則無之；此水存於 A 根中，但其機能如何則不明。

雲母及高嶺土中，與水相當之氫氧原子，其位置如何，不能由X射線照相圖精確決定之。其在立體化學的X射線圖上之位置問題，實極重要。

又雲母及高嶺土之立體化學X射線圖，尙難謂爲成功。以其與長石之X射線圖比較，尙不能，故其模型及式，尙偏於理論，猶有待實驗證明之必要。

現就此種表示法，略述著者之見解如次：

試觀厄林之X射線照相圖，可知滑石^{*}、葉蠟石^{*}（pyrophyllite）、金雲母^{*}、白雲母^{*}、眞珠雲母（margarite）、綠泥石、高嶺土^{*}、蛇紋石、水滑石（brucite）、水礬土（hydrargillite）等有類似之化學結構。但如此複雜之礦物，並無互相關連之化學反應存在，不可不注意。上列諸礦物中，附有^{*}符號者，皆可由分解而生高嶺土。又蛇紋石、滑石、水滑石等之間，有生成反應存在。然如滑石、綠泥石、水礬土、金雲母、白雲母、眞珠雲母等，則化學性大有差異。

然而此等礦物亦有其共通性；即劈開面完全，結晶隨劈開而呈扁平狀，且富於構成之水分是也。其所含之水，似爲化學機能不明之氫氧基集團。

雲母及高嶺土所含水之機能如何？須由化學反應研究，且就其立體化學X射線圖而測定其位置，實為急待解決之問題。

此問題雖不欲在此處討論，然欲以高嶺土核之形狀與長石類比較，則不得不考慮其化學特性。

此等礦物有一定方向之完全劈開面，由其固態X射線分析，雖可知其結構上之特徵，然至今日尙未能得正確之解答。

又別種化學機能，亦可由結晶化學結構考慮之。是即所謂酸性機能。

酸性（或鹼性）酸酐之構造，就立體化學X射線圖研究，與某種狀態——例如水合物——比較，可表示其顯然之區別。

然就化學性相異之鋁矽酸而言，當討論其立體化學X射線圖時，無論何人均未注意此點。縱令就最簡單之組成物，如複合酸酐、水合物及中性鹽等而言，其分子內亦各有酸酐、水合物、鹽等之分；同理，在結晶結構內，此等成分，亦可由立體化學式以區別之。

此種化學機能，對於原子在固態方向系內分布之狀態及性質，當然發生影響；例如含酸酐機能之固態礦物羣，即可表現其特異化學作用。又如矽線石 Al_2SiO_5 對於 K_2CO_3 之作用，在其熔點下時，完全與石英相同，此時發生二氧化碳 (CO_2)，生成鉀之鋁矽酸鹽。

此不過就多數類似事實中，偶然選其一例而已。有人主張鹽（白榴石、正長石）之化學性，與酸酐（矽線）及酸（黏土）之化學性相異，宜就此異點以討論鋁矽酸之化學。然欲求其結論不生謬誤，則殊難想像。

據布拉格之意見，謂酸酐之結構（不問鹽如何），不可視為鋁之正矽酸鹽或次矽酸鹽。其已知結構之三物（矽線石、紅柱石、藍晶石），即為表示此等酸性機能之最主要事實。此等酸與鹼結合而生鹽，即與此特性有關係。鋁之含氧化合物有此特性，在鋁矽酸之立體化學結構中可以表現而出云。

據著者之見解，則此種表現可明白認識。蓋此種結構之鋁及矽原子，有顯著之類似化學性。而此鋁（及三價鐵）之性狀，可與他種金屬區別。就韋內氏之意而言，鋁更有一個副原子價。如 AlO_2 。

Al_2O_3 之立體化學組成，與 SiO_2 、 SiO ，相同，應存在於鋁矽酸礦中。而其存在之可能，非同像體系之現象，乃由類似之化學機能（酸性機能）而來。在結晶結構之核團中，鋁及矽原子有交換之可能性，觀 Al_2SiO_6 、 $Al_2Si_2O_7$ 等酸酐生成時，即可明白表示之。此為赫林革格子核之一例，對於一般深奧的研究，可得甚有興趣之結果。

現今最重要之問題，乃含氧化合物之酸性機能及同像混合之機能，須由結晶化學以區別之。此時研究之主要點，有次述疑問：鋁（及三價鐵）在高嶺土核（或一般鋁矽酸之酸酐）中，是否可與二價金屬（例如鎂）交換？

據著者之見解，此事缺少可能性，且以為化學上亦屬不可能。就已經研究之結果而言，亦未遇此種事實發生。

不過在一定之條件下，鋁矽酸礦中之鋁原子，亦未嘗無交換鎂之可能性。普通鎂之地球化學史，在矽素原子存在之條件下，固呈顯一種特徵；但此問題，尚缺少研究。蓋鎂之特性（例如與鈣比較），在鋁矽酸礦中亦可同樣表現。

然此種現象，僅在特殊條件下發生。例如高嶺土核鋁矽酸之加成物中，可以鎂代替其A根中之鋁。

凡研究不充分之問題，不能遽加否定，固不待言。鋁矽酸酐之高嶺土核中，鋁原子無被鎂代替之可能性。如 $Al_2Si_2O_7$ 酸酐乃由純化學力以生成，而矽酸鎂之化學性則與此大相對。蓋此時非考究其同像混合現象，乃研究其化學組成物之生成也。

由化學見地以論鋁矽酸礦之生成，其主要事實，乃X射線分析所得結晶結構之鋁原子，與矽原子有同一立體化學性。然此點不過用另一方法，以表示此等原子之酸性化學機能相同而已。

鋁矽酸水合物之化學機能，亦可以其結晶化學結構，同樣表示之。現在僅言此機能可由水——氫氧基——之性狀表示而出。然由柏洛夫研究，知有膠狀高嶺土酸存在，即可決定固態時氫氧基之酸性；至於膠狀高嶺土酸之膠粒，即可表示其結晶結構。

新結晶化學既已產生，甚複雜之矽酸結構，一部分解釋頗有進步，因此，吾人對於同像現象 (isomorphism) 之見解，亦大有變化，今略述之如次：

結晶化學上呈不穩固之狀態，而視其爲同像體之表現者，其實不然。至少有一部分完全爲他種現象所生之結果。例如鋁矽酸酐，卽其例也。

同像體之舊見解，確已起變化。鋁矽酸之化學，由新結晶化學觀之，當有新進展。

其最重要之變化，第一由地殼之化學反應，據經驗以推定化學元素之同像羣是也。結晶化學，雖尙未得完全之理論，然實有重要之變化。

地球化學之同像羣益形複雜，固可引起變化，然其存在之事實，依然如故。蓋其羣系，乃由經驗而得之結果，實以多數精確之觀察爲基礎者也。

尙有堪注意之重要事實，卽其他地殼現象之大集團，亦卽在生物地球化學方面，此種羣系亦正將崩壞。例如次列鏷之重要羣系，亦正與上述者相同。

Mg, Mn, Ni Co, H, F, Cd, Zn, In

當改訂此等羣系之際，上述事實，有考慮之必要。

