结晶学与矿物学

绪 论

一、矿物和矿物学

1 矿物的概念

矿物是自然界中的化学元素，在一定的物理、化学条件下形成的天然物体。这种天然物体大多是结晶的单质和化合物。人们通常所说的矿物主要指的是地壳中作为构成岩石、矿物和粘土组成单位的那些天然物体。

地壳中的矿物是通过各种地质作用形成的。它们除少数呈液态（如水银、水）和气态（如 CO_2 和 H_2S 等）外，绝大多数呈固态。固态矿物大多数具有比较固定的化学成分和内部结构。在适宜的条件下生长时，均能自发的形成规则几何多面体的外形。而在常温常压下的液态和气态矿物，因不具晶体结构，故没有一定的外形。

任何一种矿物都不是一成不变的。当其所处的地质条件改变到一定程度时，原有矿物就要发生变化，并改组成为在新条件下稳定的另一种矿物。因此，从这个意义上来说：矿物又可被看做地壳在演化过程中元素运动和存在的一种形式。

2 矿物的经济意义

矿物和矿物原料是发展国民经济建设事业的物质基础。对于矿物的利用，历来都之包括两个方面：一是利用它的化学成分；一是利用他的某些物理或化学性质。随着现代科学技术的日益发展和人们的某些特殊需要，可以毫不夸张的预言，在未来将没有一种矿物是没有用处的。为了加速实现我国“小康社会”，矿物工作者应急国家之所急，在扩大矿物原料基地的同时，更加积极地为寻找更多新的矿产基地和发掘矿物在各种工程技术领域内的新用途，作出应用的贡献。

3 矿物学在地质科学中的地位及与其它科学的关系

矿物学是地质学的一门分科，是研究地球物质成分的学科之一。它研究的主要对象是天然矿物。其研究内容除包括矿物的成分、结构、形态、性质、成因、产状和用途外，还要研究矿物在时间和空间的分布规律及其形成和变化的历史，以此为地质学的其它分支学科在理论及应用上提供必要的基础与依据。因此，矿物学是地质学的一门重要的基础学科。20 世纪 70 年代人们把信息、材料和能源誉为当代文明的三大支柱。80 年代以高技术群为代表的新技术革命，又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。许多新材料如结构材料、功能材料、非晶材料等合成的初始原料就是矿物，同时，这些材料的合成工艺及研究方法为矿物学的发展提供了广阔的前景。矿物学一方面为新技术的革命提供了必要的物质准备和发展平台，另一方面新技术又推动矿物学的进一步发展，所以，矿物学是材料科学的基础。

此外，矿物学与结晶学、数学、物理学和化学特别是物理化学等基础学科的关系也是十分密切的，这些学科为矿物学的发展提供了必要的理论基础和研究方法。近年来，由于基础学科的新理论和实验技术在矿物学中的普遍应用，使得矿物学的一些内容正在经历着一场深刻的变化。为了适应这种变化的前进步伐，对基础学科的学习应当倍加注意。

二、矿物学发展简史

矿物学是地球科学中一门很古老的基础学科。但在十九世纪以前的漫长年代里，它始终处于对矿物记载和表面特征的描述方面。当然，期间也为本学科以后的发展，准备了大量的和不可缺少的基本资料。自十九世纪中期以来，随着科学技术的突飞猛进，矿物学的内容经历了如下几次重大突破。

首先是 1857 年偏光显微镜的创制成功并应用于对矿物物理性质的鉴定和研究后，对矿物学的发展起了很大的推动作用，从而使矿物学由纯表面现象的描述进入对矿物实质问题的研究阶段；本世纪二十年代，由于将 X-射线成功应用于矿物晶体结构分析后，在证实晶体结构几何理论的同时，又为统一矿物的化学成分和晶体结构之间的关系奠定了基础，从而导致矿物学在内容上的第二次大突破。由此，结晶化学便开始成为矿物的系统研究和矿物晶体化学分类的重要基础；三十年代以来，对形成矿物的物理化学条件所进行的研究（包括矿物组成、晶体成长、相平衡、热力学计算、矿物共生组合和包裹体测温、测压等），在深度和广度上都使矿物学显著地摆脱了以往那种春表面现象的描述状态，进入现代矿物学的阶段。

尤其值得指出的是近二十多年来，矿物学受到现代核子科学、宇航技术、合成实验和电子计算机四大科技领域最新成就的促进和其它自然学科深入渗透的影响，内容上的再一次充实和完善将是无疑的。这一次的充实和完善必将由固体物理、量子物理和量子化学方面的理论应用于矿物的研究而引起。同时，它们必将也对整个地质科学带来深远的影响。

三、矿物学现状和任务

随着生产和现代科学技术的发展，现在的矿物学不仅在很大程度上摆脱了单纯描述矿物表面特征的阶段，而且有关矿物成因和晶体学问题的一般性研究，也已经不能满足当前的要求了。在过去的二十多年来，由于运用了晶体场理论、配位场理论、分子轨道理论和能带理论解决含过渡元素的硫化物、氧化物和硅酸盐等的一些矿物学问题上，已取得了很多有益的成果；由于固体物理学的理论和测试方法（如核磁共振谱、电子顺磁共振谱、红外吸收光谱、晶体场光谱、穆斯鲍尔谱）的引入矿物学，通过研究矿物晶体中原子、原子核以及电子的结构和精细结构来阐明矿物的形成条件、标型特征和物理性质等也已获得了良好的效果；由于运用了高分辨率透射电子显微镜对矿物晶胞大小和晶体精细结构的观察，发现了很多新现象，对矿物的某些节本概念进行了充实和发展，其中尤其令人鼓舞的是它使得人们长期来梦寐以求的渴望直接观察晶体结构的愿望终于得到实现；由于电子探针和离子探针的问世，是鉴定和研究微粒、微量矿物、查明微区内元素的分布状态成为可能，从而为矿物学的研究跨入更新领域开拓了广阔的前景；另外，近年来对宇宙矿物特别是对月岩矿物的研究也都获得了不少新成果，因此，可以说今天的矿物学无论在深度和广度上都达到了一个前所未有的新阶段。

当前，矿物学的主要任务，就是要在不断总结上述成果的基础上，更加深入系统地要紧矿物的化学成分、晶体结构、物理性质、形态和形成条件以及这些方面的内在联系，进一步发掘矿物的新用途，揭示矿物在地壳中的分布规律及其形成表化的历史，并与地质学、材料学的其它分支学科相配合，解决当前科研和生产中的一些带有关键性的理论和实际应用问题，提供必要的依据。

我国是世界上从事采矿实业最早的国家之一，对矿物的研究和利用具有很悠久的历史。特别是新中国成立后，随着大规模经济建设的开展，地质普查矿和采矿实业的突飞猛进，我国矿物学的研究也开始跨入了一个新的时期。在此期间，除先后发现了三十多种新矿物、新测定了近三十中矿物的晶体结构、编写出版了几个地区的区域矿物志和矿物学专著外，还在矿物学的十多个分支学科——宇宙矿物学、矿物物理学、矿物化学、实验矿物学、应用矿物学和成因矿物学等方面，也都取得了许多丰硕成果，为进一步丰富矿物学内容，作出了有益的贡献。当前，一个从地壳到地幔，从陆地到海洋，从地球到宇宙，从无机矿物到有机矿物，从天然矿物到人造矿物，从矿物到新材料的研究热潮，正在我国蓬勃兴起。

第一篇　几何结晶学基础

天然矿物，绝大多数都是晶体。作为晶体，它们必然要体现结晶学特别是几何结晶学的所有规律。了解和掌握这些规律，是学习矿物学及其它与矿物有关的无机非金属材料学科必不可少的基础。因此，本篇将以若干章节介绍学习和研究矿物时，应当具备的一些有关几何结晶学的基本知识。

第一章　晶体和非晶质体

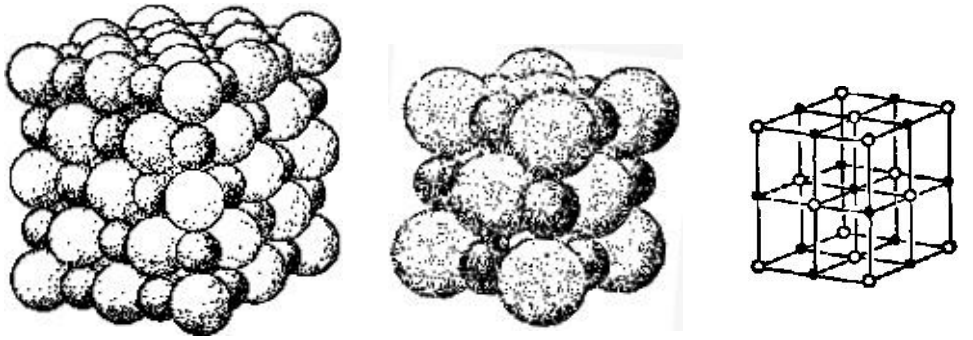
在这一章里，将针对什么是晶体？构成物质的原子、离子和分子等依从怎样的几何规律构成晶体？晶体具有什么样的特性以及它们和非晶质体的根本区别等一系列问题，作如下扼要的介绍。

一、晶体的定义

对于晶体，人们常见而又熟悉的实物有水晶（石英 SiO_2），石盐（NaCl）和蔗糖等。于是，在一般人的心目中就认为只要是晶体，它们必然都是一些像水晶和石盐那样具有规则几何多面体的固体。其实，稍事考察，就会发现作为晶体并不一定都具备规则几何多面体的形状。例如，盐湖中产出的石盐就是这样，有的呈规则立方体，有的却是形态任意的颗粒。观察证明，它们之所以有上述差别，归根结底，主要是后者在结晶时受外界条件影响的结果，绝非因本质有什么不同造成的。因此，什么是晶体？应当从它的本质上来回答。

有关晶体本质的探讨持续了好几个世纪，直到本世纪廿年代用 X 射线对晶体的结构进行研究后，才把它真正弄清楚了。原来，在一切晶体中，组成它们的物质质点（原子、离子、离子团或分子等）在空间都是按格子构造的规律来分布的。例如，在石盐中就可以明显地看出这种规律性。

图 1—1a 为石盐晶体的结构图。图 1—1b 是从该结构中依一定条件取出的一个能代表整个结构规律的最小单位（晶胞）。图中大球代表氯离子（$C1^-$），小球代表钠离子（Na^+）。可以看出，这些离子在空间的不同方向上，各自都是按着一定的间距重复出现的。例如，沿着立方体的三条棱边方向，$C1^-$ 与 Na^+ 各自部是每隔 0.5628nm 的距离重复一次，而沿着对角线方向，则各自都每隔 0.3973nm 的距离再现一次，其它方向上的情况也都类似，只不过各自重复的间距大小不同而已。例如用圈和点分别代表 $C1^-$ 与 Na^+ 中心点，并用直线将它们连接起来，这样，就可以得出一个如图 1—1c 所示格子状图形。实践证明，所有石盐，不论外部形态是否规则，它们的内部质点都是作如图 1—1c 所示的一种立方格子排列的。石盐之所以能够成为立方体的规则外形，正是格子构造规律制约的结果。



a　　b　　c

图 1—1　石盐的晶体结构

经过大量工作，目前已经弄清了数以千计的不同种类的晶体结构，尽管各种晶体的结构互不相同，

但都具有格子状构造这一点则是一切晶体的共同属性。因此，在这里可以得出一个简明的结论：

晶体即是内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体。或者概括地说：晶体是具有格子状构造的固体。

与上述情况相反，有些状似固态的矿物，如蛋白石（$SiO_2 \cdot nH_2O$）和琥珀（$C_{10}H_{16}O$）等，它们的内部质点不作周期性的重复排列，即称为非晶质体。

二、晶体的空间格子构造规律

1．空间格子

既然一切晶体都具有格子状构造，那么，各种晶体的格子构造是否都一样呢?各种晶体的格子之间有没有共同规律可循呢?为了弄清这两个问题，今仍以石盐为例，对它结构中质点的排列作较详细地剖析如下：

在图 1—1a 所示的石盐晶体结构中，不难看出；每一个 $C1^-$中心点的上下，前后和左右都是 Na^+；每个 Na^+中心点的上下、前后和左右都是 $C1^-$。这就是说，所有 $C1^-$中心点周围的物质环境（即周围质点的种类）和几何环境（即周围质点对该 $C1^-$中心点的分布方位和距离）都是相同的。所有 Na^+中心点的周围也是如此。晶体结构中物质环境和几何环境完全相同的点，称为等同点（或称相当点）。因此，石盐晶体结构中，所有 $C1^-$中心点为一类等同点，所行 Na^+中心点为另一类等同点（其实，等同点所在位置，并不只限于这些质点的中心。在结构中任何地方取定一点，也都同样能得出与它相应的等同点）。如果对各类等同点在空间的分布规律进行考察，不难得出，每类等同点都构成如图 1－3 所示的图形。这也就是说，当 $C1^-$与 Na^+组合组成石盐晶体时，不论是 $C1^-$还是 Na^+，它们各自都是按照图 1 一 3 所限定的规律来进行排列的。由于图 1—2 只是从具体晶体结构中按等同点抽象出来的一个纯粹的几何图形，所以，其中的每个点也只是一个纯粹的几何点，这种点，称为结点。由结点在三维空间作周期性重复排列后均成的无限图形，即称之为空间格子。

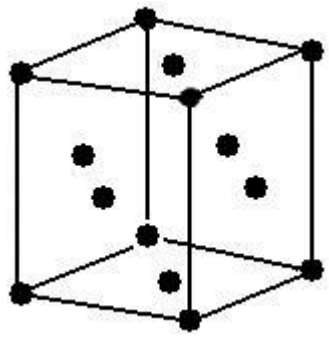


图 1－2　　石盐晶体的空间格子

所以，空间格子虽是一个抽象的几何图形，但却不能脱离开具体晶体结构而单独存在。

2．空间格子的特点

由于空间格子能概括地表明晶体结构中各类等同点的排列规律，因此，了解空间格子所具有的特点，对于阐述晶体的共同性质是非常必要的。空间格子的一般形式，如图 1—3 所示。其特点可概括如下：

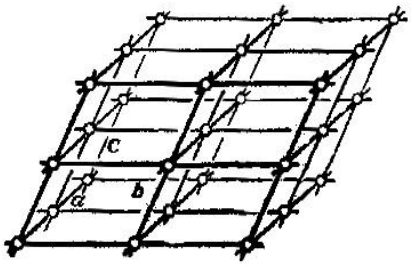


图 1－3　空间格子的一般形式

（1）结点：空间格子中的结点代表晶体结构中的等同点。但就其本身而言，它们仅仅是标志等同点位置的一些抽象的几何点，本身并不等于实际的质点。

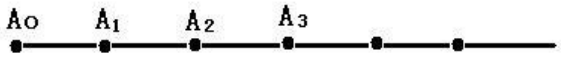


图 1－4　行列

（2）行列：空间格子中由结点组成的直线，称为行列（图 1—4）。显然，空间格子中任意两个结点就能决定一条行列。每一行列各自都有一个最小的结点重复周期，它等于行列上两个相邻结点间的距离，简称结点间距。在空间格子中，有无数不同方向的行列。平行的各个行列上结点间距相等，不平行的行列，其上的结点间距一般不等。

（3）面网：连接空间格子中分布在同一平面内的结点，即构成一个面网。显然，任意两个行列相交，就可决定出一个面网（图 1—5）。在空间格子中，可有无数不同方向的面网。相互平行的面网，其单位面积内的结点数——面网密度相等。在相互平行的众多面网中，任意两个相邻面网的垂直距离——面网间距都相等，不平行的面网，其面网密度和面网间距一般都不相等。面网密度大的面网之间，其面网间距也大。反之，面网密度小的，其面网间距也小，如图 1 一 6 中的 d_1 和 d_2（$d_1 > d_2$）等是。

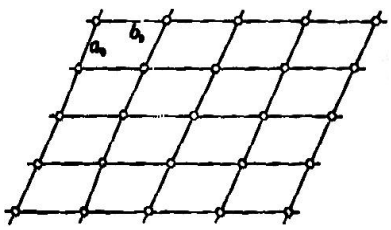
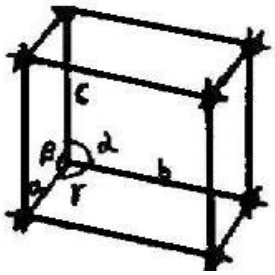


图 1—5 面网



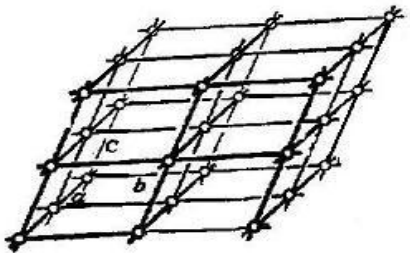


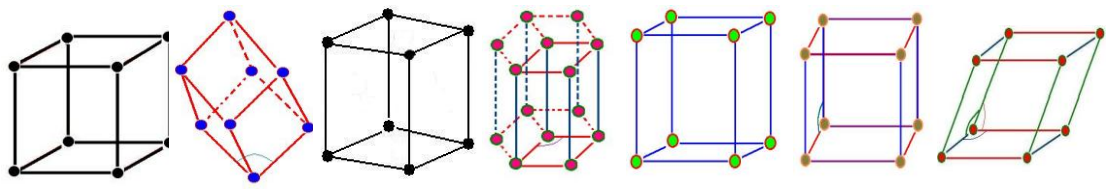
图 1—6　平行六面体

（4）平行六面体：连接空间格子中不在同一平面上的四个紧邻结点，即可构成三条不共面的行列，与此三行列相应的三组平行行列便将整个空间格子划分成一系列平行叠置的平行六面体（图 1—6）。此时，每个平行六面体的三个棱长，恰好就是三条相应行列上的结点间距。这样的平行六面体即是空间格子的最小单位，所以也称为单位平行六面体。

在实际晶体结沟中按单位平行六面体划分出来的相应单位，称为晶胞。单位平行六面体的三个棱长及其间的夹角，分别与晶胞的三个棱长及其夹角对应。例如，在石盐晶体结构中，按图 1 一 2 b 所示的那样一种结构单位，即为石盐的晶胞。

3．十四种空间格子

各种空间格子之间的相互区别，是由它们的单位平行六面体的形状和结点的分布位置来决定的。而单位平行六面体的形状，则由它的三个棱长 a 、 b 、 c 及其夹角 α、β、γ 来规定（图 1 一 6）。 a 、 b 、 c 和 α、β、γ 称为格子参数。经教学推导，格子参数间的关系可有如下七种，它们分别与图 l 一 7 中的各种格子相对应。



a　b　c　d　e　f　g

图 1—7　单位平行六面体的七种形状

立方格子：a ＝ b ＝ c，α＝β＝γ＝90°（图 1—7a）。

三方格子：a ＝ b ＝ c，α＝β＝γ≠90°（图 1—7 b ）。

四方格子：a ＝ b ≠c，α＝β＝γ＝90°（图 1—7 c ）。

六方格子：a ＝ b ≠c，α＝β＝90°，γ＝120°（图 1—7 d ）。

正交格子：a ≠ b ≠c，α＝β＝γ＝90°（图 1—7 e ）。

单斜格子：a ≠ b ≠c，α＝γ＝90°，β≠90°（图 1—7 f ）。

三斜格子：a ≠ b ≠c，α≠β≠γ≠90°（图 1—7 g ）。

在上列七种格子中。按结点分布位置的不同，可有如图 1—8 所示的四种类型，即 P、C、I、F。

P 一原始格子。结点只分布在格子的每个角顶上。

C 一底心格子。除各角顶上的结点外，还在格子顶、底面的中心处，各有一个结点。

I 一体心格子。除各角顶上的结点外，还住格子的体中心处有一个结点。

F 一面心格子。除各角顶上的结点外，在格子的每个面中心处，还各有一个结点。

将空间格子的形状和结点分布位置一并考虑后，除去几何上重复的和不符合空间格子规律及对称的，只能得出如图 1—9 中的十四种型式的空间格子，即通常所说的布拉维（Bravais）格子。

这就是说，不同种类的晶体，尽管由于各自结构中质点的种类和各类质点的重复周期各不相同，从而构成千千万万个互不相同的晶体结构，但就结构中代表各类等同点的结点在空间的排列方式来说，则格子的种类只有上述的十四种。

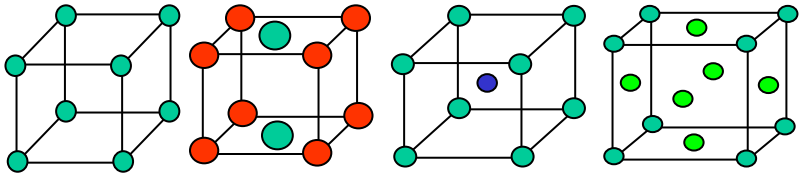


图 1—8　空间格子中结点分布的四种类型

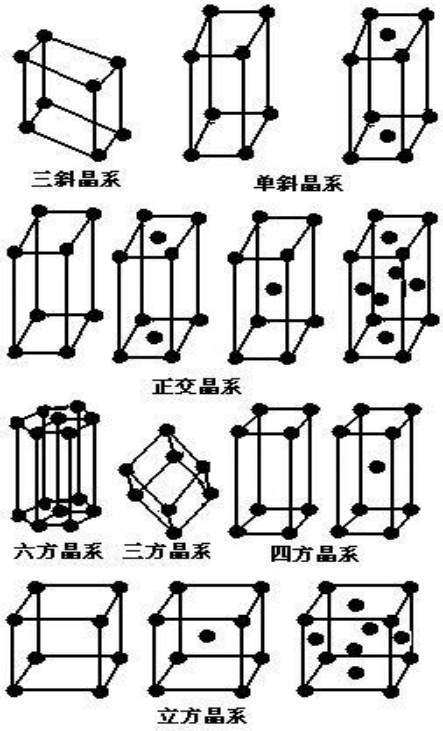


图 1—9　十四种空间格子

三、晶体的基本性质

由于晶体结构都具有空间格子规律，因此，所有晶体都有以下的共同性质。

（1）内能最小：在相同的热力学条件下，晶体与其同种物质的气体、液体和非晶质体相比较，其内能最小。所谓内能主要是指晶体内部的质点在平衡点周围作无规则振动的动能和质点间相对位置所决定的势能之总和。

晶体内能之所以最小，是由于组成它的质点作规则地格子状排列后，它们相互间的吸引和排斥完全达到平衡状态时而赋予晶体的一种必然性质。

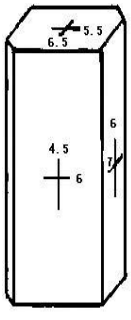


图 1—10　蓝晶石的异向性

（2）稳定性：对于化学成分相同的物质，以不同的物理状态存在时，其中以结晶状态最为稳定。晶体的这一性质与晶体的内能最小是密切相关的。如果在没有外加能量的情况下，晶体是不会自发地向其它物理状态转变的。这种性质即称为晶体的稳定性。

（3）对称性：晶体内质点排列的周期重复本身就是一种对称，这种对称无疑是由晶体内能最小所促成的一种属于微观范畴的对称，即微观对称。因此，从这个意义上来说，一切晶体都是具有对称性的。另外，晶体内质点排列的周期重复性是因方向而异的，但并不排斥质点在某些特定方向上出现相同的排列情况。晶体中这种相同情况的有规律出现以及由此而导致的晶体在形态（即晶面、晶棱和隅角）及各项物理性质上相同部分的规律重复，即构成了晶体的对称性（晶体的宏观对称性）。

（4）异向性：晶体结构中不同方向上质点的种类和排列间距是互不相同的。从而反映在晶体的各种性质（化学的和物理的）上，也会因方向而异，这就是晶体的异向性。例如，蓝晶石的硬度在不同的方向上有不同的大小（图 1 — 10），就是这一性质的典型表现。

（S）均一性：由于晶体结构中质点排列的周期重复性，使得晶体的任何一个部分在结构上都是相同的。因而，由结构所决定的一切物理性质，如密度、比重、导热和膨胀等，也都无例外地保持着它们各自的一致性，这就是晶体的均一性。

在此，应当指出的是非晶质体也具有均—性。例如，玻璃不同部分的导热、膨胀系数和折光率等都是相同的。这是因为组成玻璃的质点在空间呈无序分布的缘故，所以它的均一性是宏观统计的一种平均结果，特称为统计均一性以与晶体的均一性相区别。

（6）自限性：自限性也称自范性。任何晶体在其生长过程中，只要有适宜的空间条件，它们都能自发地长成规则几何多面体形态的一种能力，这就是晶体的自限性。

晶体因自限性而导致的规则形态，是由组成它们的质点按空间格子的周期重复性规律而产生的一种必然结果，绝非是由人们加工雕琢的产物。

四、非晶质体特点

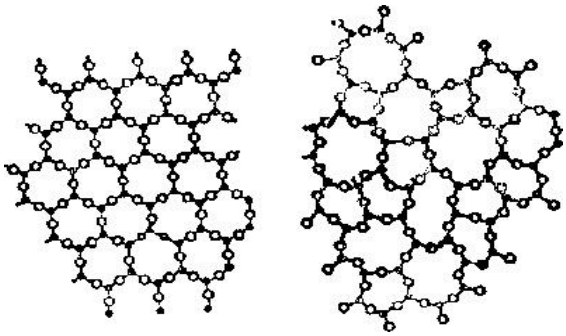


图 1—11　晶体（a）与非晶质体（b）内部质点排列情况

非晶质体与晶体在性质上是截然不同的两类物体。非晶质体纵然也呈“固态”存在，但组成它的质点在空间的排列却是无序的，而晶体是有规律可循的（如图 1—11 所示）。因此，它不具有像组成晶体的质点那样受空间格子规律支配形成外形规则的几何多面体和为晶体所固有的那些基本性质。

非晶质体和晶体在一定条件下是可以相互转化的。由于非晶质体是内能没有达到最小的一种不稳定物体，因此，它必然要向取得内能最小的结晶状态转化，最终成为稳定的晶体。由非晶质体到晶体的这种转变是自发进行的，例如由岩石学的研究得知，在地球的各个地质时期曾存在过的玻璃质岩石，迄今大都已成为结晶质的。这种由玻璃质转变为结晶质的作用，称为晶化作用或脱璃化作用。与上一作用相反，一些含放射性元素的晶钵，由于受放射性元素发生蜕变时释放出来的能量的影响，使原晶体的格子构造遭到破坏变为非晶质体。这种作用称为变生非晶质化或玻璃化作用。经变生非晶质化后的非晶质体，在高于室温的某一温度下，保持一段时间，还可恢复它原来的晶体结构。

第二章　晶体的形成

矿物晶体和其它物体一样，都有发生、成长和变化的历史，研究晶体发生和成长的规律是了解矿物个体发育史必不可少的基础，同时，也是理解晶体宏观性质的基本知识。因此，本章拟就晶体形成的方式和生长理论模式分别介绍如下：

一、晶体形成的方式

晶体形成是物质相变的一种结果。其形库方式，主要有以下三种：

1．由气相转变为晶体

一种气体处于它的过饱和蒸气压或过冷却温度条件下，直接由气相转变为晶体。如冬季玻璃窗上的冰花就是由空气中的水蒸气直接结晶的结果；又如火山口附近分布的自然硫，卤砂（NH_4Cl）和氯化铁（$FeCl_3$）的晶体，它们都是在火山喷发过程中，由火山喷出的气体受冷却或气体间相互发生反应而形成的等等。

2．由液相转变为晶体

这种相变可有自熔体直接结晶的，也有自溶液直接结晶的两种情况。前者系在过冷却条件下转变成晶体，如岩浆和工业上各式铸锭、钢锭的结晶等；后者为溶液中的溶质结晶，即溶液处于过饱和状态时的结晶，如各种热液矿床中的矿物结晶和内陆湖泊以及泻湖中的石膏、岩盐等盐类矿物的形成等。

3．由固相转变为晶体

这种相变亦可有两种方式：

（1）在同一温、压条件下，某物质的非晶质体与它的结晶相相比较，前者因具有较大的自由能，所以它可以自发地向自由能较小的后者转变。如火山玻璃脱玻璃化后形成的细小长石和石英等。

（2）由一种结晶相转变为另一种结晶相。这种相变，即通常所谓的同质多象转变。如酸性和中酸性火山岩中的β －石英（β —SiO_2）转变为α —石英（α —SiO_2）的相转变是(参阅石英族)。

二、晶体生长理论

据上所述，作为产生晶体的先决条件是液（熔）体或气体首先必须达到过饱和或过冷却状态，这样，才可使原来在液（熔）体或气体中作无序运动的质点按空间格子规律，白发地集结成体积须达到一定大小的，但实际上仍然是极其微小的微晶粒即晶核。晶核形成后，晶体便以它为中心继续生长。如何生长？最终的生长形态取决于哪些条件？这就是晶体生长理论所要涉及的问题。晶体生长理论的主要模式有：

1．科塞尔一斯特兰斯基理论

这一理论的简要实质，可用图 2 一 1 所示的情况来说明：

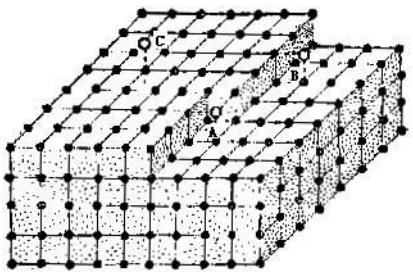


图 2－1　晶体生长示意图

设图 2 一 1 是一个具有简单立方晶格的晶核，当晶体围绕该晶核生长时。介质中质点粘附到晶核表面上的去处，在最简单的情况下，可以有三种不同的位置，即三面凹角（A）、二面凹角（B）和一般位置（C）。由图可以看出：A、B、C 三处的一个质点分别受着格子上的三个、两个和一个最邻近质点的吸引，即该质点在不同位置上所受引力的大小是互不相同的。因此，介质中的质点去占领上述位置（A、B、C）时。必须要释放出与各该处引力相适应的能量，才能取得在该处“定居”下来的稳定能。显然，质点取得稳定能最

大的地方是三面凹角（A）的位置，故质点优先进入这个位置：但质点进入这一位置后，三面凹角并不因此而消失，只不过是向前移动了一个位置。如此逐步前移，一直到沿 A 前进的整个质点列都被占据后，三面凹角方始消失。如果晶体继续生长，此时质点将进入一个二面凹角的位置（B）。质点一旦进入此一位置后，立即便导致三面凹角的再次出现。

这样，必然重复上一生长程序，一直到该质点列又全部被占据后，三面凹角再次消失。如此，一个质点列—个质点列地反复成长不已，直到下一层的质点面网被新构成的质点面网完全覆盖为止。此时，如在其上再上长一个质点面网，则质点将只能进入一个任意的一般位置（C）。当质点一旦在这个位置上“定居”下来，立即就形成一个二面凹角，接着便是三面凹角，于是新的一层质点面网便又在前一个质点面网的基础上开始发育起来。由此，不难看出：晶体的生长是质点面网一层接一层地不断向外平行移动的结果。

近几十年来的研究表明，上述理论与从气相或过饱和度很低的溶液中人工晶体生长实验的事实相矛盾。实验证明，在低过饱和条件下，晶体的生长主要是通过晶核的螺旋位错，而不是只靠二维扩散的方式来进行的。

2．位错理论

在晶体生长的位错理论模式中，所指的位错是螺旋位错。螺旋位错的形成，其状如图 2—2 所示，图中 ABCD 的右方比左方相对错动了一个行列间距，AD 为位错线或称轴线。由于晶核中螺旋位错的出现，从而在晶核表面呈现出一个永不消失的阶梯，在邻近位错线处，永远存在三面凹角。晶体生长时，质点首先将在位错线附近的三面凹角处填补（图 2—3），从而使新的质点面网一层接续一层地作螺旋式地生长。金刚砂（SiC）晶体在电子显微镜下实际观察到的晶面生长螺纹，就是这一理论的无可辩驳的证据。

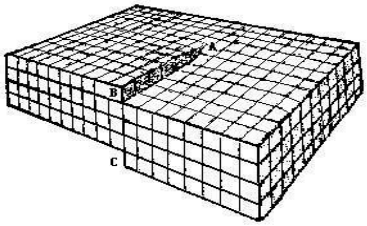


图 2－2　螺旋位错的形成

图中的 D 点在过 A 并平行 B C 的直线下端

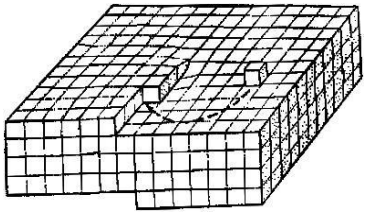


图 2－3　晶体借螺旋位错生长过程

3．布拉维法则

布拉维从空间格子的特征出发得出：晶体的最终形态是由那些具有面网密度最大的面网所决定的。换言之，实际晶体常常为面网密度最大的一些面网所包围。此即为布拉维法则。这一法则的实质，可由图 2—4 来说明：

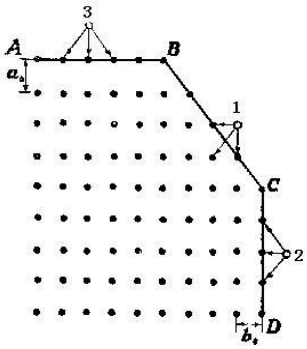


图 2－4　布拉维法则图解（一）

设图 2—4 表示一个正在生长中的某晶体的任意切面，与此切面垂直的三个面网和该切面相交的迹线为 AB、CD 和 BC，其相应的面网密度（D）是：$D_{AB}>D_{CD}>D_{BC}$；相应的面网间距（d）是：$d_{AB}>d_{CD}>d_{BC}$。按引力与距离的平方成反比关系，由图可以看出：1 处所受的引力最大，2 处次之，3 处最小。因此，当面网 AB、CD 和 BC 各自在它们的法线方向上再生长一层新面网时，质点将优先进入 1 的位置，其次是 2，最后才是 3，即 BC 面网易于生长，CD 次之，AB 则落在最后。这个结论就意味着：面网密度小的晶面（即面网）生长速度大（即单位时间内晶面沿其法线方向向外推移的距离大），面网密度大的晶面生长速度小。如果将图 2—4 中各晶面生长的全过程按它们各自的生长速度作图，即构成如图 2—5 所示的图形。

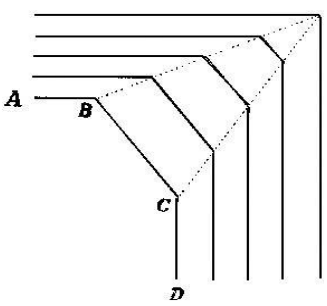


图 2－5　布拉维法则图解（二）

从图中可以看出：面网密度小的 BC 晶面，随着生长的继续，它的面积越来越小，最后被面网密度大、生长速度小的相邻晶面 AB 和 CD 所遮

没，即面网密度小的晶面在生长过程中被淘汰，而面网密度大的晶面却保留了下来。这样，便导致晶体的最终形态将为那些面网密度大的晶面所构成。

运用这一法则来解释同一物质的各个晶体，为什么大晶体上的晶面种类少而且简单，小晶体上的晶面种类多而且复杂，是非常令人信服的。但也必须指出：这一法则不能解释为什么在不同的环境下，晶体结构相同的同一种物质的晶体常出现不同结晶形态的实际情况。纵然如此，布拉维法则就总的定性趋向而论，仍然是十分有意义的。

4．居里一吴尔夫原理

居里从晶体表面能的角度出发，认为晶体的表面能（即晶体表面上未被饱和的能量）与晶体的最终形态有着十分密切的关系。他分析了高斯（K．F．Gauss）对毛细管现象研究所得的原理后，认为毛细管现象作功的实质有两个方面：一为体积上的变化；一为表面的变化。在结晶作用中，晶体不像液休那样，可以发生体积变化，唯一可变化的只能是它的表面。据此，居里认为在平衡条件下，液相与固相之间发生变化时，为使整个体系的能量状态保持最小，在体积不发生变化的情况下，晶体只能由一种形态逐渐调整为另一种形态，最终的形态，必具有最小的表面能。这就是著名的居里原理。

其后，吴尔夫在研究不同晶面的生长速度时，推引出各晶面的垂直生长速度与各晶面的表面张力之间的关系，发展了居里原理，从而构成了对晶体生长时应有形态的居里一吴尔夫原理。即：

当晶体与溶液或熔体处于平衡状态时，它所具有的形态（平衡形态）应使其总的表面能最小。

如果用 σ_1、σ_2、σ_3……等代表各晶面的比表面能(单位面积上的表面能)；用轧，s_1、s_2、s_3……等代表各晶面的面积（图 2—6），则居里一吴尔夫原理可简单地用公式表达如下：

$$\sigma_1 s_1+\sigma_2 s_2+\sigma_3 s_3+\cdots\cdots=\text{最小值}$$

此时，晶体的体积（v）＝常数。

据上列公式，吴尔夫指出：当晶体的体积一定时，要达到表面能最小，只有当晶体的各个晶面到晶体中心的距离（n）与各晶面的表面张力(比表面能)成正比时才有可能。即：

$$n_1 : n_2 : n_3 : \cdots\cdots=\sigma_1:\sigma_2:\sigma_3: \cdots\cdots$$

显然，晶面至晶体中心的距离与其生长速度成比例。因此，根据这一原理人们可以作出一个非常重要的结论，即晶面的生长速度与其比表面能成正比关系。

由于居里一吴尔夫原理把晶体的形态与其生长时所处的坏境联系了起来，所以用它很容易说明同一物质的晶体在不同的介质里生长时，为什么会出现不同结晶形态的问题(因为介质的性质改变了，晶体上各个晶面的比表面能相应地也一定有所变化，故而必然地要导致晶体在形态上出现差异)。

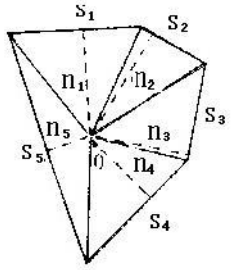


图 2—6　居里－吴尔夫原理之图解

三、面角恒等定律

晶体在某一特定的介质中生长时，分布在晶核表面的具有最小表面能(与介质的热力学条件相适应的)的某一类质点面网，由于它们的生长速度相同，因而由它们构成的结晶多面体，必然是一个十分规则的几何多面体。可是，在天然界，使同一类的质点面网，各个都能保持相同生长速度的条件是不多的。这是因为在天然介质中由于杂质和伴随晶体生长而出现的涡流等的存在，常常造成同一类的质点面网，在生长速度方面出现差异，结果本应是理想的几何多面体这时却成了一个偏离理想形态的所谓歪晶。

歪晶在自然界是大量的和普遍的。同一种物质的各个歪晶与其相应的规则晶体之间，纵然在轮廓上是互不相同的，但相互对应的晶面之间的面角是恒等的。

所谓面角是指晶面法线之间的夹角，其数值等于相应晶面间的实际夹角之补角(图 2—7)。在晶体

测量和矿物学中，凡涉及到晶面间的角度时，所列数值均系面角。这是因为：1)面角是晶面实际夹角的补角；2) 在绘制晶体投影图(晶体的极射赤平投影图等)时，利用面角作图比用晶面夹角在手续上要简便得多，故习惯上都采用面角。

所谓面角恒等是指：成分和结构均相同的所有晶体，不论它们的形状和大小如何，一个晶体上的晶面夹角与另一些晶体上相对应的晶面夹角恒等。夹角恒等，当然面角也恒等。例如图 2—8 所示的三个石英晶体．尽管它们的形态互异，但其上的晶面 *m* 与 *m*，*r* 与 *m*，*r* 与 *z* 之间的面角都分别为 60°、38°13′，和 45°16′，即：

m∧*m*＝60°，*r*∧*m*＝38°13′，*r*∧*z*＝45°16′

同种晶体间表现在面角上的这种关系，即称为面角恒等定律。

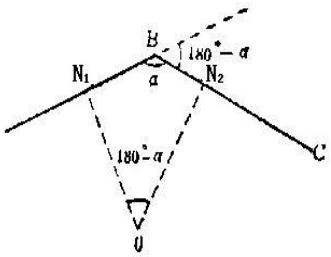


图 2－7　面角与晶面夹角的关系

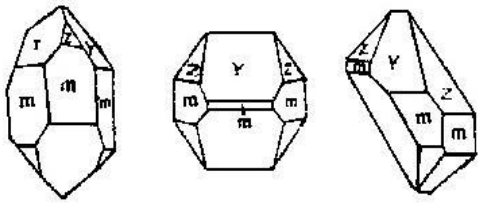


图 2－8　石英晶体及其歪晶

面角恒等定律于 1669 年首先为丹麦学者斯丹诺(N．Steno)所发现。这一定律的发现，对当时结晶学的发展起了很大的作用。例如。晶体对称概念的形成以及由此而导致的晶体结构的几何理沦等．就是由这一定律直接或间接启迪的结果。

第三章　晶体的对称

晶体的对称性是晶体的基本性质之一。晶体的对称性是由晶体的格子构造所决定的。晶体结构的对称性必然会在晶体的各项外部现象如晶体的几何多面体形态、晶体的各项物理性质以及化学性质上反映出来。因此，研究晶体的对称性对于认识晶体的各项性质，有着很重要的实际意义。

本章涉及的内容，只限于晶体外部性质(主要是外表形态)上的对称性，即晶体的宏观对称。

一、对称的概念和晶体的对称

在自然界和日常生活中，对称现象是广泛存在的，如蝴蝶、花朵、许多建筑物以及各种工艺品等等，它们所具有的形态和图形，大都是对称的(图 3—1)。

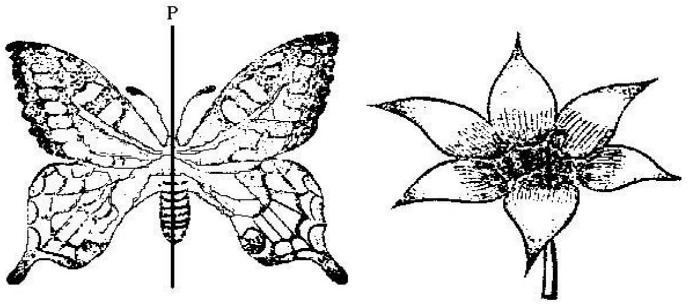


图 3－1　蝴蝶和花朵的对称

上述形态和图形之所以具有对称性，首先是因为它们各自都可以划分出两个或两个以上的相等部分，而且这些相等部分在通过某种操作后，彼此能完全重合。例如，蝴蝶，可以通过一个垂直平分它的镜面，(图 3—1 中的 *P*)的反映，使它的左右两个相等部分相互重合;花朵的各个花瓣，可以沿着过花芯的轴线，将花朵旋转一定角度(图上为 60°)后而重合。

由此可见，所谓对称就是指物体相等部分作有规律的重复。对于晶体外形的对称而言，就是晶面与晶面、晶棱与晶棱、隅角和隅角的有规律重复。

一切晶体都是对称的，但它与生物或其它物体相比，晶体的对称有着它自己的特殊规律性。因为，一般生物或其它物体的对称，只表现在外形上，而且它们的对称可以是无限制的。然而晶体的对称不仅表现在它的外部形态上，并且还表现在物理、化学性质上。这在生物或其它物体的对称上是不能具有的。因为，晶体的外形和物理、化学性质上的对称是由其内部结构的对称性所决定的。所以，只有晶体内部结构所允许的那些对弥，才能在晶体上表现出来，故而晶体的对称是有限的。

正因为晶体的对称具有上述的一些特性，所以人们就利用它的对称特征来对晶体进行分类，并对晶体的形态和各项性质进行研究．这在矿物学工作中是不可缺少的重要环节。

二、晶体的对称操作和对称要素

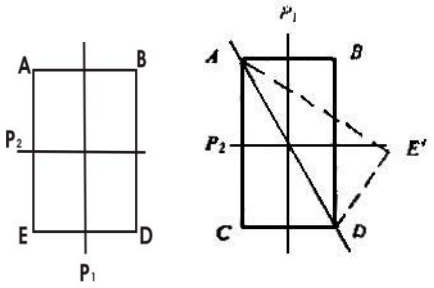
如上所述，要使对称图形中相等部分作有规律的重复(重合)，必须凭借一定的几何要素(点、线、面)进行一定的操作(如反伸、旋转和反映等)才能实现。在晶体的对称研究中，为使晶体上的相等部分(晶面，晶棱和隅角)作有规律地重复，所进行的操作，称为对称操作。在操作中所凭借的几何要素，称为

对称要素。

研究晶体外形对称时可能运用的对称操作及与之相应的对称要素有以下几种：

1．对称面(*P*)

对称面为一假想平面，与之相应的对称操作为对此平面的反映。这就是说：由这个平面将物体(或图形)平分后的两个相等部分彼此互成物体与镜像的关系(图 3 一 2)。检验这种关系的最简单办法是看两相等部分上对应点的连线是否与对称面垂直等距。如果垂直等距，就是镜像反映关系。试看图 3—2b，尽管 *AD* 将 *ABDE* 平分成两个相同的三角形，但彼此不互成物体与镜像的关系，所以 *AD* 不是对称面．只有当图形成 AEDE_1 时，*AD* 才是对称面。



A 具对称面，　b 不具对称面

图 3－2　对称面示意图

晶体上如有对称面存在时，它们必通过晶体的几何中心，并与晶面、晶棱等成下列的一些关系(图 3—3)：

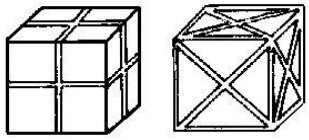


图 3－3　立方体的对称面

(i)对称面垂直并平分晶体上　的晶面或晶棱；

(2)垂直晶面井平分它的两个　晶棱的夹角；

(3)包含晶棱。

在一个晶体上可以不存在对称面，也可以有一个或几个对称面同时存在，但最多不超过九个。对称面经常用符号 *P* 表示，其国际符号为 *m*。

2．对称中心(*C*)

对称中心是一个假想的点，　与之相应的对称操作为对此一点的反伸（图 3 一 4）。

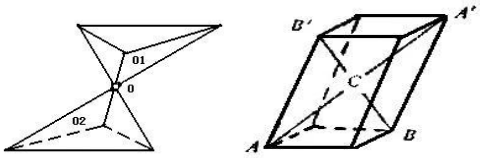


图 3－4　对称中心示意图

当晶体具有对称中心时，通过晶体中心点的任一直线，在其距中心点等距离的两端必定出现晶体上两个相等部分(面、棱、角)，如图 3—4b 所示。 晶体具有对称中心的标志是：晶体上所有的晶面都两两平行，等大同形，方向相反。

在晶体外形的对称中．对称中心只能有一个或没有。对称中心通常用符号 *C* 表示，其国际符号为 1

3．对称轴(L^n)

对称轴为一假想的通过晶体几何中心的直线，与之相应的对称操作为绕此直线的旋转。

当晶体围绕该直线每旋转一定角度后，晶体上的相等部分便出现一次重复。即整个晶体复原一次。在旋转过程中，相等部分出现重复时所必需的最小旋转角，称为基转角。基转角以α 表示。在晶体旋转一周的过程中，相等部分出现重复的次数，称为轴次。轴次以 n 表示。由于任一物体在旋转一周后必然复原，所以，*n* 与α 之间的关系必定为：

n=360°／α

或α ＝360°／n

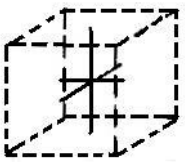


图 3－5　立方体的四次对称轴

对称轴通常用符号 L^n 表示，其国标符号以轴次 *n*(*n*=1、2、3、4 和 6)表示。如图 3—5 所示，图中垂直于立方体各面中心的一条直线即为一对称轴，其基转角为 90°，故它的轴次 *n*=4，并称该直线为四次对称轴。一般记为 L^4，国际符号为 4。

晶体由于受空间格子规律的限制，因而在晶体外形上可能出现的对称轴的轴

次（n）不是任意的，即只能是 1、2、3、4 和 6，与此相应的对称轴也只能是 L^1、L^2、 L^3、L^4和 L^6。这一规律，称为晶体的对称定律(证明从略)。

在上列五种对称轴中，一次对称轴(L^1)在所有晶体中都存在，并且有无数多个，一般都无实际意义，通常均不予考虑。轴次高于 2 的对称轴，即 L^3、L^4和 L^6称为高次对称轴。在一个晶体中，除了 L^1、对称轴外，可以没有其它的对称轴，也可以有一个或一种或几种对称轴。

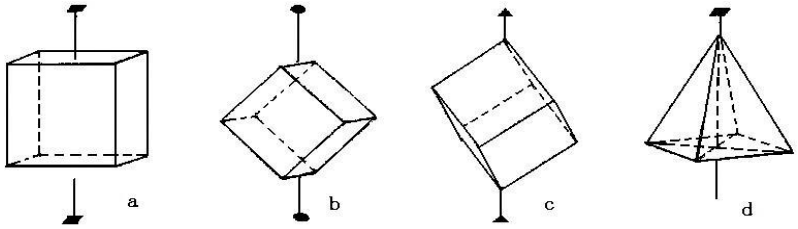


图 3－6　对称轴在晶体上出露的位置

对称轴在晶体上出露的位置只能是：两个相对晶面中心的连线；两个相对晶棱中点的连线，相对的两个隅角的连线以及一个隅角和与之相对的一个晶面中心的连线(图 3—6)。

4. 旋转反伸轴 (L_i^n、)

旋转反伸轴是一假想直线和其和一点所构成的一种复合对称要素。当晶体围绕该直线旋转一定角度后(注意，此时晶体上各相等部分尚未重合)，再继之以对该直线上一点的反伸，才使晶体上各相等部分重合。就一般情况来说，一个旋转反伸轴并不等于一个对称轴和对称中心二者的组合，而是一种具有复合对称操作的独立对称要素。

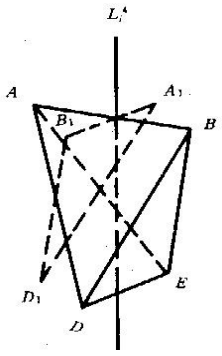


图 3－7　四次旋转反伸轴（L^4_i）

如图 3-7 所示，欲使正四面体 ABDE，由四个相同的等腰三角形构成。可想象将 ABD 面绕轴旋转 90°，则 ABD 面移到 $A_1B_1D_1$ 的位置，$A_1B_1D_1$ 转动时面再通过对称中心的反伸，$A_1B_1D_1$（实际是 ABD）晶面才与(未的)DEB 晶面重合，即 A_1 与 D 重合，B_1 与 E 重合，D_1 与 B 重合。其余晶面也以同样方式重合。于是整个图形便恢复了原来所处的空间位置。由于各晶面重合时所需要的基转角为 90°，故 L 为四次旋转反伸轴，记为 L^4_i。上述的重合过程，也可以从四面体的四个顶点 A、B、D、E 的相互重合来分析。当晶面围绕 L 旋转 90° 后，A、B、D、E 到达 A´ B´ D´ E´ 的位置，而后继之对称中心的反伸，使 A´ B´ D´ E´ 与未转动前的 A、B、D、E 重合，

旋转反伸轴通常使用的符号为 L_i^n，其中 i 表示反伸，n 代表轴次。国际符号为 $\bar{n}$ 。

与对称轴的情况一样，旋转反伸轴也只有 L_i^1、L_i^2、L_i^3、L_i^4和 L_i^6 五种。对于 L_i^1 来说，因为是绕轴旋转 360°(等于晶体未转动)后，再凭借轴上一点的反伸而使晶体上的相等部分 相互重合，实际上与单独的反伸动作相当，所以 L_i^1 与对称中心的作用是等效的，即 $L_i^1=C$。

由相互间的等效关系，还可得出：

$L_i^2=P_\perp$(代表与 L_i^2 垂直的对称面)；

$L_i^3=L^3+C$；

$L_i^6=L_i^3+P_\perp$

在实际应用时，只考虑 L_i^4 和 L_i^6。因为 L_i^4 是一个完全独立的不能用其它对称操作来代替的对称要素，L_i^6 虽与 $L_i^3+P_\perp$的组合等效，但在晶体对称分类中具有特殊的意义，因为，L_i^6 属六方晶系，所以不能用三方晶系的 $L_i^3+P_\perp$组合来代替它。

综上所述，在晶体外形上可能存在而且具有独立意义的对称要素只有九种，现归纳于表 3－1 中。

表 3－1　晶体的宏观对称要素

对称要素	对称轴					对称中心	对称面	倒转轴		
	一次	二次	三次	四次	六次			三次	四次	六次
辅助几何要素	直线					点	平面	直线和直线上的定点		
对称变换	围绕直线的旋转					对于点的倒反	对于平面的反映	围绕直线的旋转及对于定点的倒反		
基转角	360°	180°	120°	90°	60°			120°	90°	60°
习惯符号	L^1	L^2	L^3	L^4	L^6	C	P	L_i^3	L_i^4	L_i^6
国际符号	1	2	3	4	6	$\bar{1}$	m	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
等效对称要素						L_i^1	L_i^2	L^3+C		L^3+P

三、对称型的概念

各种晶体的对称程度是有很大差别的，这种差别主要表现在它们所具有的对称要素的种类、轴次和数目上。在结晶学中，把结晶多面体中全部对称要素的总和，称为对称型(或称点群)。例如，立方体它有三个 L^4，四个 L^3，六个 L^2，九个 P 和对称中心 C（图 3 一 8）。将上述对称要素总合在一起，就构成一种对称型，并记作：$3L^44L^36L^29PC$ 的型式。对称型的这种表示法，对初学者来说，明白易懂，但不简便。因此，在国际上一般都采用只写出对称型中作为基础的那些对称要素。例如，作为 $3L^44L^36L^29PC$ 的甚础对称要素是与 L^4 垂直的 P，L^3 与 L^2 垂直的 P，故记为 m3m。表示对称型的这种符号称国际符号。

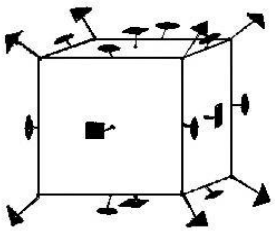


图 3－8　立方体的全部对称要素

由于晶体外形上出现的对称要素是有限的，总共只有九种，而且它们的组合又必须服从对称组合定理，因此，晶体界可能有的对称型，在数目上也是有限的。经过数学推导证明，对称型只有三十二种，如表 3—3 左侧一栏所列。

四、晶体的对称分类

由于晶体的对称是由晶体的格子构造规律所决定的。尽管不同种类的晶体，它们在形态和各种物理、化学性质上千差万别，但晶体内部结构相似的都可以具有相同的对称特点。因此，人们可以利用它们的对称特点对晶体进行分类。

首先，将属于同一个对称型的所有晶体，归为一类，称为晶类。与对称型相应，晶类的数目也是三十二个（各晶类的名称从略）。

进而在三十二个晶类中，按它们所属的对称型的特点划分为七个晶系。然后，再按高次对称轴的有无和高次对称轴的数目，将七个晶系并为三个晶族。晶系和晶族的名称，见表 3—2。

晶系和晶族的划分依据是晶体学工作的基本知识。读者必须牢固掌握。

三十二种对称型		对称特点	晶系名称	晶族名称
种类	国际符号			
1. L^1 2. C^*	1 $\bar{1}$	无 L^2，无 P	三斜晶系	低级晶族 （无高次轴）
3. L^2 4. P 5. L^2PC^*	2 m 2/m	L^2 或 P 不多于 1 个	单斜晶系	
6. $3L^2$ 7. $L^2 2P$ 8. $3L^2 3PC$	222 mm mmm	L^2 和 P 的系数之和大于或等于 3	正交晶系	
9. L^4 10. $L^4 4L^2$ 11. L^4PC^* 12. $L^4 4P$ 13. $L^4 4L^2 5PC^*$ 14. L_i^4 15. $L_i^4 2L^2 2P$	4 422 4/m 4mm 4/mmm $\bar{4}$ $\bar{4}$ 2m	有 1 个 L^4 或 1 个 L_i^4	四方晶系	中级晶族 （高次轴只有 1 个）
16. L^3 17. $L^3 3L^{2*}$ 18. $L^3 3P$ 19. L^3C^* 20. $L^3 3L^2 3PC^*$	3 32 3m $\bar{3}$ $\bar{3}$m	有 1 个 L^3	三方晶系	

21. L_i^6 22. $L_i^6 3L^2 3P$ 23. L^6 24. $L^6 6L^2$ 25. $L^6 6P$ 26. $L^6 PC^*$ 27. $L^6 6L^3 7PC^*$	$\bar{6}$ m $\bar{6}$ m2 6 622 6mm 6/m 6/mmm	有 1 个 L^6 或 L_i^6	六方晶系		
28. $3L^2 4L^3$ 29. $3L^2 4L^3 3PC^*$ 30. $3L_i^4 4L^3 6P^*$ 31. $3L^4 4L^3 6L^2$ 32. $3L^4 4L^3 6L^2 9PC^*$	23 m $\bar{3}$ $\bar{4}_3$m 432 m3m	均有 $4L^3$	等轴晶系	高级晶族 （高次轴有多个）	

表 3－2 三十二种对称型及晶体的对称分类（* 为矿物中常见的对称型）

所谓晶体定向，就是在晶体中设置符合晶体对称特征或与格子参数相一致的坐标系。为了简单明确地描述晶体的具体形态，或因某种研究目的而要特意指出晶体上某一晶面或晶棱在空间的方位时，通常都须采用确定坐标的方法来标志它们。

一、晶体定向

具体说，晶体定向就是在晶体中选择坐标轴和确定各轴上轴单位的比值。

1．晶轴和晶体几何常数

在结晶学中，于晶体上所设置的坐标轴，称为结晶轴（简称晶轴）。在多数情况下，需要设置的晶轴为三个，它们分别以 X、Y，Z 标记之。三个晶轴在空间的分布方向，如图 4—1 所示。图中每二晶轴正端之间的夹角，称为轴角，它们是：

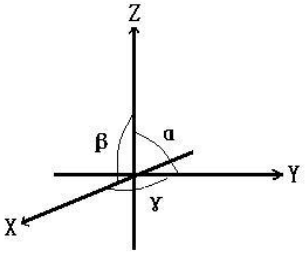


图 4－1　示空间坐标系

α ＝Y∧Z；

β ＝Z∧X；

γ ＝X∧Y。

三个晶轴上的轴单位，按 X、Y、Z 轴的顺序，依次标记为 a、b、c。它们代表的实际长度，理应是晶体的格子构造中与三个晶轴相平行的三条行列上的结点间距。但由于结点间距极小(以 Å 计)，凭藉晶体外形不能定出它们的真正长度，所以一般都采用晶体的投影方法来求出它们的比率 a：b：c，这个比率称为轴率(或称轴单位比)。轴率通常写成以 b 为 1 的连比式，例如文石（Ca〔CO_3〕）晶体的轴率写为 a：b：c＝0.6224：1：0.7206。除高级晶族的所有晶体外，其它各晶族的晶体，其轴率随晶体的对称程度和晶体种别的不同，而有不同的差异。例如属于中级晶族四方晶系的黄铜矿和锡石的晶体，前者的轴率为 a：c：＝1：1.9705，而后者的轴率则为 a：c：＝1：0.6723。再如属于低级晶族正交晶系的重晶石和橄榄石晶体，前者的轴率为 a：b：c＝1.6304：1：1.3136，而后者的轴率则为 a：b：c＝0.4658：1：0.5865。

轴率 a：b：c 和轴角α 、β 、γ 合称为晶体几何常数。晶体几何常数是表征晶胞形状的一组参数。

不同种别的晶体具有不同的晶体几何常数，例如：

正长石 a：b：c＝0.6585：1：0.5554，β ＝116°， （α ＝γ ＝90°）

钠长石 a：b：c＝0.6335：1：0.5577，α ＝94° 03′，β ＝116° 29′，γ ＝88° 09′。

因此，晶体几何常数又是区别不同矿物晶体的一项重要数据。

2．晶轴的选择原则

晶轴的选择不是任意的，即必须以晶体所属的对称型为基础，这样才能使所选出的坐标系充分体现该晶体所属晶系的对称特征。各晶系的对称特征，集中反映在七种基本平行六面体上。因此，只要所设置的坐标系能充分体观出每个晶系的格子参数之间的关系，这样，选出的晶轴才是正确的。可是，如何才能作到这一点呢？从图 4—2 可以看出：如果所选的晶轴是沿着晶体结构中平行六面体的三个棱边安置的，那么，与平行六面体三个棱边平行的行列，就是 X、Y、Z 轴；平行六面体的三个棱长，就是三个晶轴的轴单位；平行六面体的∠YOZ、∠ZOX 和∠XOY 三个平面角，就是三个晶轴间的相互夹角（即 α、β 和 γ）。然而，平行六面体属于微观范畴，无法直接观察，但由晶体的空间格子规律可知，晶体上的晶棱、对称轴和对称面的法线，都代表着晶体空间格子中一定的而且是重要的行列方向（即平行六面体的棱边所在的行列方向）。因此，从它们中间一定可以选出三个合适的方向来充当晶轴。选择时应遵守的原则如下：

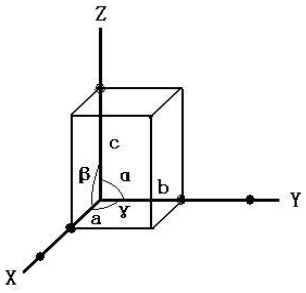


图 4－2 晶轴与行列间的关系

（1）选对称轴作晶轴；

（2）若对称轴的个数不足，不足之数，由对称面的法线来充任晶轴，

（3）若没有对称轴和对称面，则选三个晶棱充当晶轴。

3．各晶系晶体的定向方法

在七个晶系中，需要选择三个晶轴作为晶体定向的有：等轴、四方、正交、单斜和三斜晶系。共坐标轴中三个晶轴的安置方向与图 4－1 所示的情况类似，即：X 轴位于前后方向，迎着观察者的一端为正，另一端为负；Y 轴位于左右方向，右端为正，左端为负，Z 轴位于直立方向，上端为正，下瑞为负。

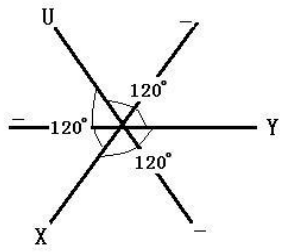


图 4－3 三方和六方晶系的坐标系（Z 轴垂直图面）

对于三方和六方晶系，由于它们在对称上的特殊性，需要选择由四个晶轴组成的坐标系对晶体定向。四个晶轴的名称和顺序为 X、Y、U 和 Z，其中前三个晶轴位于同一水平面内，各晶轴正端间的夹角为 γ，γ ＝120°。Z 轴过前述三晶轴的交点并垂直它们所在的平面（图 4—3）即α （Y∧Z）， β （Z∧X）均等于 90°。

二、结晶学符号

这里所指的结晶学符号只包括：晶面、晶带轴（即晶棱）、单形、解理面、双晶面和双晶轴的符号。本节只介绍晶面和晶带轴的符号。其它符号留待以后的有关章节去介绍。

1．晶面符号

晶体定向后，晶面在空间的相对方位即已确定。用晶轴为参考轴和其上的轴单位来标志晶面所在方位的符号，称为晶面符号。由于表达的方法不同，晶面符号可以有多种类型。这里，只介绍一种当前在国际上使用最广的米氏符号。

晶面的米氏符号是英国学者米勒尔（W．H．Miller）于 1839 年创立的。这种符号是由连写在一

起的三个或四个(三方和六方)互质的小整数加小括弧后构成的。其一般形式为（hkl）或(hk$\bar{i}$l)。h、k、i、l 称为晶面指数。它们分别与 X、Y、Z 或 X、Y、U、Z 晶轴的顺序相对应。为了深人理解米氏符号。现对晶面指教作如下表述：

晶体上任意一晶面的晶面指数，等于该晶面在三个晶轴上的截距用相应晶轴的轴单位去度量时，所得各截距的系数的倒数比。

在轴率已知的条件下，晶面在三个晶轴上的截距系数，由下式求得(见图 4—4)，

$$\frac{\overline{OA}}{a}:\frac{\overline{OB}}{b}:\frac{\overline{OC}}{c}=p:q:r \qquad (4-1)$$

式中的 d 依次为晶面 ABC 在 X、Y、Z 轴上的截距，其截距系数的倒数比为：

$$\frac{1}{p}:\frac{1}{q}:\frac{1}{r}=h:k:l \qquad (4-2)$$

按（1）与（2）的关系，即可得出求晶面指数的式子为：

$$h:k:l=\frac{a}{\overline{OA}}:\frac{b}{\overline{OB}}:\frac{c}{\overline{OC}} \qquad (4-3)$$

取销 h、k、l 间的比号，约去公因子，然后将它们填在小括弧内，写成（hkl）的形式。此（hkl）就是晶体上某一晶面的米氏符号。

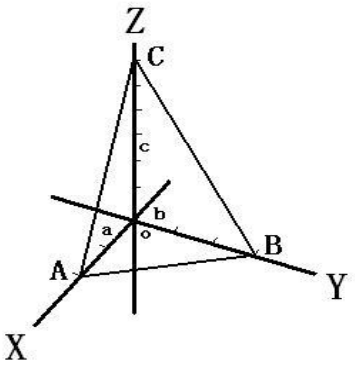


图 4—4　求晶面符号的图解

例如，图 4 一 4 所示的晶面 ABC，在三个晶轴上的截距依次为 $\overline{OA}$，$\overline{OB}$，$\overline{OC}$，已知轴率为 a：b：c。于是依（3）式得晶面 ABC 的晶面指数为：

$$h:k:l=\frac{a}{\overline{OA}}:\frac{b}{\overline{OB}}:\frac{c}{\overline{OC}}=\frac{a}{2a}:\frac{b}{3b}:\frac{c}{6c}$$
$$=3:2:1$$

所以，晶面 ABC 的符号为（321）。

应当注意的是：晶面指数是截距系数的倒数。因此，某晶面的截距系数愈大，相应的晶面指数就愈小，当晶面平行某一晶轴时，其截距系数为∞，相应的晶面指数为 0，其晶面符号或为（0kl），或为（h0l）和（hk0）。同理，若与两个晶轴平行时，其相应的晶面指数为 0，此时的晶面符号或为（100），或为（010）和（001）。若某一晶面与晶轴的负端相交，则须在相应指数的上方加“一”，如($\bar{h}$kl)或(h$\bar{k}$l)、(hk$\bar{l}$)、($\bar{h}$ $\bar{k}$l)、(h$\bar{k}$ $\bar{l}$)，($\bar{h}$k$\bar{l}$)和($\bar{h}$ $\bar{k}$ $\bar{l}$)等。

三方和六方晶系的晶面符号：三方和六方晶系的晶体，由于对称的特殊性，须选择四个晶轴方能适应它们的对称特点。因此，与四个晶轴相应的晶面指数，亦为四个互质的小整数。其一般形式为（hk$\bar{i}$l)。由于这两个晶系的晶体，其轴率都为 1：1：1：c，所以晶面指数可根据下式直接求出：

$$h:k:i:l=\frac{1}{\overline{OA}}:\frac{1}{\overline{OB}}:\frac{1}{\overline{OU}}:\frac{C}{\overline{OC}} \qquad (4-4)$$

式中的 $C=\frac{c}{a}$

值得注意的是在对应于 X、Y、U 三个水平晶轴的 h、k、i 中，只有两个是独立的参数，它们的代数和恒等于 0，即：

$$h+k+i=0 \qquad (4-5)$$

因此，在具体标定三方和六方晶系晶体的某一晶面的晶面符号时，若前三个指数中有任意两个为已知时，根据（5）式即可求出另外一个。

晶面符号是描述晶体形态和指示某一晶面或晶棱在晶体上所处空间方位的一种最简练的符号，因而被广泛应用于结晶学、矿物学及其它有关的学科中。读者可根据立方体的（100）、（010）、（001）、（110）和（111）几种最简单而又较重要的符号在晶体上所处的空间方位，用实际立方体标注之，以加强空间概念。

2．晶带轴符号和晶带定律

在介绍晶带轴符号之前，首先应当了解什么是晶带？

（1） 晶带的概念

晶体上的晶面常常是成带分布的。因此，晶带就是指：晶面彼此相交的晶棱相互平行的一组晶面的组合。例如，立方体的六个晶面依晶棱互相平行的原则，可分出如下三个晶带（图 4—5）

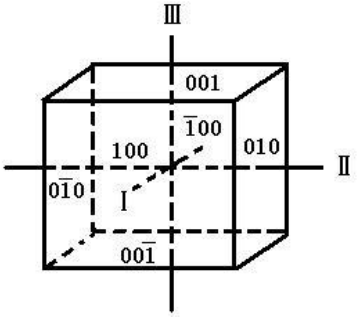


图 4－5 立方体的三个晶带

晶带Ⅰ：由（010）、（001）、（0$\bar{1}$0）和（00$\bar{1}$）构成；

晶带Ⅱ：由（100）、（001）、（$\bar{1}$00）和（00$\bar{1}$）构成；

晶带Ⅲ：由（100）、（010）、（$\bar{1}$00）和（0$\bar{1}$0）构成。

由图 4—5 不难看出：晶带 I 中各晶面相交的晶棱都平行于前后方向（即 X 轴方向）；晶带Ⅱ中的晶棱都平行于左右方向（即 y 轴方向），晶带Ⅲ中的都平行于上下方向（即 Z 轴方向）。故在此特将 X、Y、Z 轴分别称为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ晶带的晶带轴。在多数情况下，晶体上的晶带并不仅仅只有以上三个，而且晶带轴也不完全都是平行于 X、Y、Z 轴的。

（2）晶带轴符号

如上所述，每个晶带都各有一个晶带轴，因此，可用晶带轴来代表晶带。由于晶带轴是平行于晶棱的，所以晶带轴的符号，实际上就是晶棱的符号。晶棱符号一般用[rst]的形式表示。

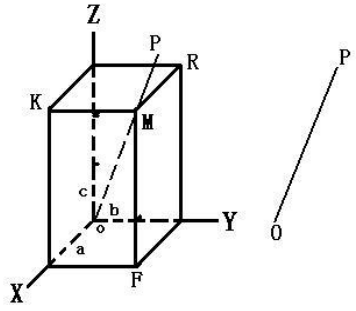


图 4－6 求晶棱符号的图解

晶棱符号的得出方法如下：

设某一晶带上有一条晶棱 L（图 4—6），想象地将它平移并使之通过 X、Y、Z 轴的交点而处于 OP 的位置，然后在其上任取一点 M。于是，得 M 点在三个晶轴上的坐标距为 R、K 和 F。已知 a、b、c 为相应晶轴上的轴单位。晶棱 L 的符号，可依下式求得：

$$r：s：t=\frac{MR}{a}：\frac{MK}{b}：\frac{MF}{c} \qquad (4-6)$$

图中 MR＝la，MK＝2b，MF＝3c。将之代人（6）得：

$$r：s：t=\frac{a}{a}：\frac{2b}{b}：\frac{3c}{c}=1：2：3$$

将上式右边的比号删去，加方括弧即得晶棱 L 的晶棱符号为〔123〕。若当 r：s：t 之间存在有公因子时，应当约为最简单的小整数。

依上述的同样方法，图 4—5 中立方体三个晶带轴的符号应是：。X－〔100〕、Y 一〔010〕、 Z 一〔001〕。

由于晶棱符号中的 r、s、t 是以相应轴的轴单位表示时的系数，所以它们亦有正负之分。为负值时，将“一’置于系数的上方，如〔$\bar{r}$st〕或〔r$\bar{s}$t〕和〔r$\bar{s}$$\bar{t}$〕等。由于任一晶棱方向都是同时指向两端

的，所以上述在 OP 上任取的 M 点，既可取在坐标原点的这一侧，也可以取在另一侧，在此情况下，三个坐标距的正、负号恰好全部相反，例如〔111〕与〔$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$〕或〔100〕与〔$\bar{1}$00〕，它们只代表同一个晶棱的方向。此外，在晶棱符号中，系数 0 并不表示晶棱与对应的晶轴平行。在等轴、四方和正交三个晶系中，系数 0 的出现恰恰表示晶棱垂直于对应的晶轴。对于这一点，切不可与晶面符号中的 0 相混淆。因为，在晶面符号中当某—指数为 0 时，是表示晶面与相应晶轴成平行的关系。

(3)晶带定律：

由图 4—5 不难看出：晶体上任一晶面至少同时属于两个晶带；而一个晶带至少必须包含两个互不平行的晶面。这一规律即称为晶带定律。对于这一定律，应从两个方面来理解：其一，任意两个晶带的交点，必是晶体上的一个实际的或可能的晶面，其二，互不平行的两个晶面相交，其交线必定是一个实际的或可能的晶棱，它的指向必是晶带轴的方向。

晶带定律在晶体定向、推导晶体上一切可能出现的晶面种类及晶面、晶棱符号等方面，应用颇为广泛。

第二篇　矿物学通论

几何结晶学基础一篇概述了晶体的基本性质，并着重从宏观方面论证了晶体所表现的几何特征及其规律。它是学习矿物学首先应该具备的基础知识。

矿物学是研究地壳或地球物质成分的地质学科之一，它研究的对象主要是天然矿物。自然界现已发现的矿物约三千多种。每种矿物除表现出区别于它种矿物的各自的特征外，还表现出为大多数矿物所共同具有的一般特征及其规律。后者就是矿物学通论所要论述的主要内容，它包括矿物的晶体化学、化学成分、形态、物理、化学性质、形成条件及其相互之间的内在联系。此外，本篇还将扼要地介绍在鉴定和研究矿物时较常用的—些测试方法。通过本篇的教学将为读者学习矿物学各论奠定必要的基本理论和基本知识。

第五章　矿物的晶体化学

以前各章，概述晶体外形所表现的几何规律性，为要认识那些几何规律所反映的实质内容，必须进一步弄清晶体的化学组成和晶体结构之间的关系。研究晶体的结构与晶体的化学组成及其性质之间的相互关系和规律的分支学科，称为晶体化学。

结晶质矿物都具有一定的化学组成和内部结构。化学组成是构成矿物晶体的物质内容，而内部结构是使该矿物在一定条件下得以稳定存在的形式。它们两者之间的关系是内容与形式的关系，相互间存在着相互依存、相互制约的有机联系，并且是决定结晶质矿物的外部形态和各项物理性质的内在依据。这就是本章所要讨论的基本问题。

在本章中，我们将分别阐述组成矿物晶体的质点（离子、离子团、原子及分子）本身具有的某些特性，进而讨论它们在组成晶体结构时的相互作用和规律，其中包括：离子类型、离子和原子的半径、离子或原子相互结合时的堆积方式和配位形式、键和晶格类型、类质同象、有序结构和无序结构以及同质多象、多型现象等等。

一、元素的离子类型

矿物晶体结构的具体形式，主要是由组成它的原子或离子的性质决定的，其中起主导作用的因素是原子或离子的最外层电子的构型。

天然矿物，除少数为元素的单质外，绝大部分是离子（或离子团）、原子或分子构成的化合物。在离子化合物中，阴、阳离子间的结合，主要取决于由它们的外电子层构型所决定的化学性质。通常根据离子的最外层电子的构型，可将离子划分为三种基本类型（表 5—1）。

表 5－1　元素的离子类型

He	Li	Be										B	C	N	O	F	
Ne	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Ag	Se	Br
Kr	Rb	Cs	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pa	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Xe	Fr	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Rn	Sr	Ra	Ac		3a			3b				4					
1		2															

1.惰性气体型离子

系指最外层具有 8 个或 2 个电子的离子。这类离子的最外层电子构型为，ns^2np^6 户或 $1s^2$，它与惰性气体原子的最外层电子构型相同。主要包括碱金属、碱土金属以及位于周期表右边的一些非金属元素（表 5—1 中的 2）。

2．铜型离子

系指最外层具有 18 个电子的一类离子，它们的电子构型为 $ns^2np^6nd^{10}$,与 Cu^+的最外层电子构型相同。主要包括位于周期表长周期右半部的有色金属和半金属元素（表 5—1 中的 4）。

3．过渡型离子

系指最外层电子数介于 8 一 18 之间的一类离子。这类离子的最外层电子构型为：$ns^2np^6nd^{1\text{-}9}$，处于前两者之间的过渡位置，主要包括周期表中Ⅲ一Ⅷ族的副族元素（表 5 一 l 中的 3）。

从化学中我们知道，离子和原子的化学行为主要与它们的最外层电子构型有关。因而，由上述离

子类型不同的三类离子分别组成的矿物，不仅在物理性质上有明显的差异，而且在形成条件等方面也有很大的不同。

属于惰性气体型离子的元素，大部分具有比较低的电离势，当与其它元素结合时，易形成惰性气体型的阳离子。在自然界它们倾向于与电离势高而电子亲和能大的卤族元素及氧常以明显的离子键结合，形戎分布很广的卤化物、氧化物及含氧盐类矿物。其中含氧盐矿物是构成各类岩石的最重要的造岩矿物。所以通常将这些元素又称为“亲氧元素”或’造岩元素”。

属于铜型离子的元素，它们具有较高的电离势和较强的极化能力。在自然界，它们主要倾向于与极化变形较强的硫等元素相结合，形成具明显共价键成分的硫化物及其类似化合物。这类元素形成的矿物，由于常是构成金属硫化物矿床的主要矿石矿物，所以也将它们称为“亲硫元素”或“造矿元素”。

至于属过渡型离子的元素，其性质介于“亲氧元素”和“亲硫元素”之间，最外层电子数越接近 8 的，易与氧结合，形成氧化物及含氧盐矿物，最外层电子数越接近 18 的，易与硫结合，形成硫化物，电子数居中者，如 Fe、Mn 等，则依所处介质条件的不同，既可形成氧化物，也可形成硫化物。这一类元素，在地质作用中经常与铁共生，故也称之为“亲铁元素”。

二、原子和离子半径

在原子和离子的性质中，原子或离子的大小也是一个重要的特性，它具有重要的几何意义，是晶体化学中最基本的参数之一。

在晶体结构中，呈格子状排列的原子或离子中心之间，常保持一定的距离，这一现象表明结构中的每个原子或离子各自都有一个确定的电磁场作用范围，通常把这个作用范围看成是球形的，并把它的半径作为原子或离子的有效半径来看待，原子或离子的有效半径，主要取决于它们的电子层构型。此外，既然它是一个标志电磁场作用范围大小的数值，当然就不可避免地要受到化学键性及环境因素的影响而改变其大小。因此，对原子或离子的有效半径绝不可理解为一个固定下变的常数。

实际上，在晶体结构中原子或离子与周围的质点以不同的键力联结时，它的有效半径就会有明显的差异。对应于三种不同的化学键，就有离子半径、共价半径及金属原子半径的区别。此外，离子的有效半径与离子在晶体结构中实际的配位数有关，配位数高时半径大，配位数低时半径小；对于过渡金属离子，其有效半径还随氧化态及自旋状态的不同而不同。

如果按周期表形式列出了各元素的共价半径和金属原子半径。可以看出原子半径和离子半径变化的一些规律：

（1）对于同种元素的原子半径，其共价半径总是小于金属原子半径。

（2）对于同种元素的离子半径来说，阳离子的半径总是小于该元素的原子半径，且正价愈高，半径愈小；而阴离子的半径总是大于该元素的原子半径，且负价愈高，半径愈大。当氧化态相同时，离子半径随配位数的增高而增大。

（3）对于同一族元素，原子和离子半径随元素周期数的增加而增大；对同一周期的元素，原子半径和阳离子半径随原子序数的增加而减小；而从周期表左上方到右下方的对角线方向上，阳离子的半径彼此近于相等。

（4）在镧系和锕系元素中，元素的阳离子半径随原子序数增加而略有减小，即所谓的镧系收缩和锕系收缩。且因受镧系改缩的影响，镧系以后的诸元素与同族中的上面一个元素相比，半径差很小，以至相等。

（5）一般情况下，阳离子半径都小于阴离子半径；大多数阳离子半径在 0.5—1.2Å（为了和资料统一，此处仍沿用 Å 为单位）的范围内，而阴离子半径则在 1.2—2.2Å 之间。

离子半径和原子半径在晶体化学研究方面具有很重要的意义。弄清并熟悉这些数据及其变化规律，对于理解和阐明矿物晶体结构类型的变化，矿物化学组成的变异以及有关物理性质的变化等都是非常重

要的。

三、球体的最紧密堆积原理

晶体是具有格子构造的固体，其内部质点在三度空间呈周期性地规则排列，这种规则排列是质点间引力和斥力达到平衡的结果。这就意味着，晶体结构中，质点之间趋向于尽可能的相互靠近，形成最紧密堆积，以达到内能最小，使晶体处于最稳定状态。

1611 年，开普勒首先提出了球体的三维密堆积，即球体的最紧密堆积。原子和离子可看成是具有一定半径的球体。因此，矿物晶体结构就如同是这些球体的堆积。在具有离子键和金属键的晶体中，一个金属离子或原子在与异号离子或其它原子相结合的能力，是不受方向和数量限制的。它们力求与尽可能多的质点接触，借以实现使体系处于最低能量状态的最紧密堆积。所以，研究球体的最紧密堆积将有助于我们理解具体矿物的晶体结构。

球体的最紧密堆积，有等大球体的最紧密堆积和不等大球体的紧密堆积两种情况，分别讨论如下：

1．等大球体的最紧密堆积

将等大的球体在一个平面内作最紧密排列时，只能构成如图 5—1 所示的一种形式。从图中不难看出，每个球体（标记为 A）都只能与周围的六个球相接触，并于每个球的周围都存在有两类弧线三角形空隙，一类顶角向下（标记为 B），另一类顶角向上（标记为 C）。两类空隙相间分布。

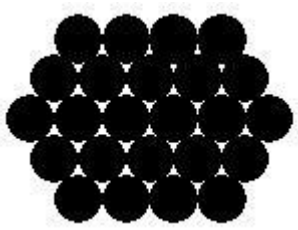


图 5－1　等大球体平面内的最紧密堆积

在第一层球上堆积第二层球时，为使球体堆积得最紧密，只能将球堆放在第一层球所形成的三角形空隙（B）或（C）上。然而，两种堆积并无实质区别。图 5—2 中的第二层球都堆放在(B)类空隙上，若将该图旋转 180°便于将第二层球堆在(C)类空隙上的情况完全相同。

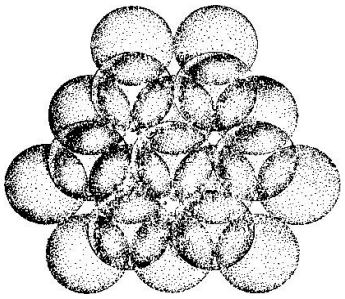


图 5－2　等大球体的两层最紧密排列

两层球作最紧密堆积时，便形成球体在三维空间的两层球共同来讲，则出现了与前述不同的两种空隙：一隙，另一种是由四个球体围成的空隙。这样，当继续堆种完全不同的堆积方式：

最紧密堆积。此时，对于种是由六个球体围成的空积第三层球时，就将有两

第一种堆积方式是在由四个球围成的空隙上进行的，即将第三层球堆放在第一层与第二层的四个球围成的空隙之上。此时，第三层球与第一层球所在的位置（A）相重复。再堆第四层球时仍将球放在第二层与第三层的四个球围成的空隙之上，这样第四层球便与第二层球相重复，如此继续堆积下去，其结果将出现 AB、AB、AB……的周期性重复（两层重复，A、B 代表球体所在位置）。在这样的最紧密堆积中，因等同点是按六方格子排列的，故称为六方最紧密堆积，其最紧密排列的球层平行于（0001），如图 5—3 所示。

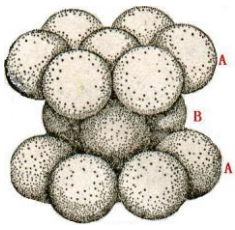


图 5－3　六方最紧密堆积

第二种堆积方式是在由六个球围成的空隙上进行的，即将第三层球（C）堆放在第—层与第二层的六个球围成的空隙之上。此时，第三层球与前两层球的位置均不重复，当堆积第四层球时（即将球放在第二层与第三层的六球围成的空隙之上），才与第一层球的位置（A）相重复，继而出现第五层与第二层重复，第六层与第三层重复。如此继续堆祝下去，其结果将是上 ABC、ABC、ABC……的周期重复（图 5 一 4）。在这样的最紧密堆积中，因等同点是按立方面心格子分布的。故称之为立方最紧密堆帜，其最紧密堆积的球层平行于立方面心格子（111）面网，如图 5 一 5 所示。

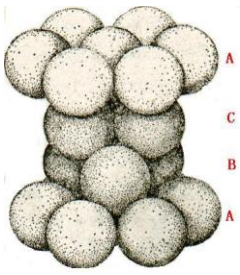


图 5－4　立方最紧密堆

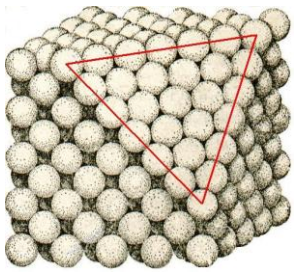
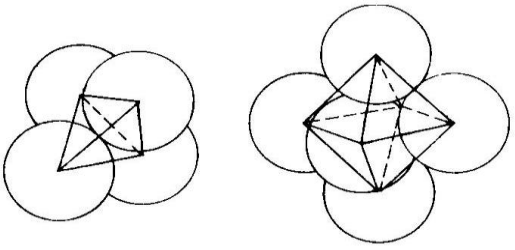


图 5－5　立方最紧密堆积的最紧密排列

等大球体的最紧密堆积方式，最基本的就这两种，此外，在一些化合物的晶体结构中，还可以出现更多层重复的周期性堆积，如 ABAC、ABAC、ABAC……四层重复，ABCACB、ABCACB、ABCACB……六层重复等。

等大球体的最紧密堆积对于了解自然金属元素单质矿物或金属的晶体结构是很适宜的。因为在它们的晶体结构中，金属原子常体现为等大球体的最紧密堆积。不仅如此，上述两种最紧密的堆积方式也是大多数离子晶体结构中质点堆积的最基本形式。

在等大球的最紧密堆积中，球体间仍有空隙存在。据计算，空隙占整个晶体空间的 25.95%，换言之，球的总体积占晶体单位空间的 74.05%。按照空隙周围球体的分布情况，可将空隙分为两种：一种空隙是由四个球围成的，球体中心的连线构成一个四面体形状，故称之为四面体空隙；另一种空隙由六球围成，球体中心的连线构



a　　b

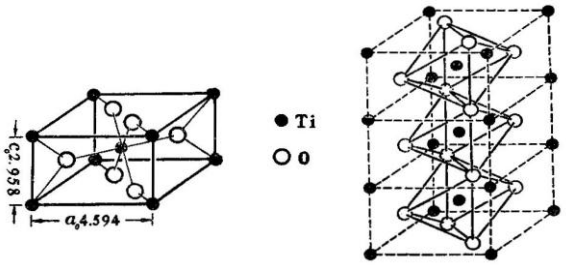
图 5－6　四面体空隙（a）和八面体空隙（b）

成一个八面体形状，故称之为八面体空隙（图 5 一 6），四面体的空间比八面体的为小。

四面体空隙和八面体空隙的数目与球数之间有一定的关系。从图 5—2 中可以看出，第二层球中的任意一个球与第一层中所有邻接的球之间可形成四个四面体空隙和三个八面体空隙，它们分布在该球的下半部周围。不难想象，当堆积第三层后，在该球的上半部周围必将还有四个四面体左隙和三个八面体空隙出现。这就是说，每个球的周围都有八个四面体空隙和六个八面体空隙。如果晶胞为 n 个球组成，则四面体空隙的总数应为 $\frac{n}{4}$ ×8＝2n 个（每个四面体空隙由四个球围成）；而八面体空隙的总数为 $\frac{n}{6}$ × 6＝n 个（每个八面体空隙由六个球围成）。所以，当有 n 个等大的球体作最紧密堆积时，就会有 2n 个四面体空隙和 n 个八面体空隙，即四面体空隙数是球数的两倍，八面体空隙数则与球数相等。

2．不等大球体的紧密堆积

当大小不等的球体进行堆积时，其中较大的球将按前述两种最紧密堆积方式之一进行堆积，而较小的球体则依自身体积的大小填入其中的八面体空隙中或四面体空隙中，以形成等大球体的紧密堆积。这样的堆积，实际上恰相当于离子化合物晶体的情况，即半径较大的阴离子作最紧密堆积，而阳离子填充在它们的空隙中。如石盐晶体的结构（图 1－1）就是如此，其中阴离子 Cl^-作立方最紧密堆积，金属阳离子 Na^+充填在所有的八面体空隙中。



a　　b

图 5－7　金红石的晶体结构

然而，这并不是说，所有的离子晶体结构中，阴离子都能作典型的最紧密堆积。这是由于填充空隙的阳离子的大小不一定恰好适合八面体空隙或四面体空隙的大小。一般情况下，往往是阳离子稍大于空隙，当阳离子填充空隙后，就会将包围空隙的阴离子略微撑开一些（这并不意味着提高晶体的内能，恰恰相反，这也是使晶体具有最小内能的一种方式，因为这样可以降低同号离子间的排斥能）。从而使得阴离子只能作近似的最紧密堆积，甚至会出现某种形式的变形。如金红石（TiO_2）的晶体结构（图 5—7）就是这样，其中 Ti^{4+}占据的是一种畸变了的八面体空隙，O^{2-}只作近似的立方最紧密堆积。

四、配位数和配位多面体

在晶体结构中，原子或离子总是按照一定的方式与周围的原子或离子相接触的。通常把每个原子或离子周围与之相接触的原子个数或异号离子的个数称为该原子或离子的配位数，而把各配位离子或原子的中心连线所构成的多面体称为配位多面体。例如，在石盐（NaCl）的结构（图 1—1）中，每个 Na^+的周围都有 6 个 Cl^-与之相接触，Na^+的配位数即为 6，由 Cl^-所构成的配位多面体为八面体，Na^+位于八面体的中心，Cl^-则位于八面体的六个角顶上。

配位数和配位多面体两者都是用来表征晶体结构中质点间相互配置状况的，但鉴于不同的配位多面体形态可能具有相同的配位数（如配位数为 6 时，配位多面体可以是正八面体、变形的八面体及三方柱等不同的形态）。所以用配位多面体来表征晶体结构涵义更为明确。从这种意义出发，可以把晶体结构看成是由配位多面体彼此相互联结构成的一种体系，如金红石的晶体结构，就是以（Ti－O）八面体（变形八面体）彼此共棱、共角顶联结而构成的这种体系（图 5—7b）。尽管如此，配位数仍然是表征晶体结构的基本参数之一。

配位数的大小是由多种因素决定的，其中最重要的因素是质点的相对大小、堆积的紧密程度和质点间的化学键性质。

同一种元素的原子，以纯金属键结合并成最紧密堆积时，每个原子都与周围的十二个原子相接触，显然，这时每个原子都具有最高的配位数—12，如自然铜、自然金等；如果，金属原子不作最紧密堆积时，配位数就要减

低，如α —Fe 的结构中，Fe 原子依立方体心格子的形式堆积，其配位数为 8。但总的说来，自然金属总是具有最高或较高的配位数。

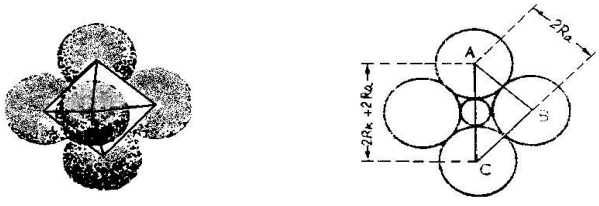
同一种元素的原子，以共价键相结合时，由于共价键具有方向性和饱和性，所以与之相接触的原子的数目仅取决于成键的个数，其配位数不受球体最紧密堆积规律的支配，如金刚石（C）中碳原子形成四个共价键，配位数为 4，而石墨（C）中碳原子形成三个共价键，故 C 的配位数为 3。总之，具有典型共价键或共价键占优势的单质或化合物，都具有较低的配位数，一般不大于 4。

对于离子化合物来讲，阳离子的配位数主要决定于阳离子的半径 R*k* 和阴离子的半径 R*a* 的比值—R*k* / R*a*。配位数与离子半径比值之间的关系如表 5 一 3 所示。

表 5－3　阴阳离子的半径比值与阳离子配位数的关系

离子半径比值 R*k* / R*a*	配位数	配位多面体的形状	图　形
0.00－0.155	2	哑铃形	
0.155－0.225	3	三角形	
0.225－0.414	4	四面体	
0.414－0.732	6	八面体	
0.732－1	8	立方体	
1	12	立方八面体	

表 5—4 中 R*k* / R*a* 的各种比值，是在假定离子具有固定半径的条件下，用几何方法计算出来的。其数值是指示各种配位数的稳定边界。



A　　b

图 5－8　配位数为 6 时的离子排布（a）及其 R_K/R_a 的比值计算图解（b）

今以配位数为 6 的情况说明如下：

图 5－8a 表示一个配位八面体，位于配位多面体中心的阳离子充填于被分布在八面体顶角上的六个阴离子围成的八面体空隙中，并且恰好与周围的六个阴离子均紧密接触。取八面体中包含两个四次轴的平面，得如图 5 一 8b 所示的图形。

由图中 ABC 直角三角形可以算出：

Rk / Ra＝$\sqrt{2}$ －1＝0.414。此值应是阳离子作为六次配位的下限值。当 Rk /Ra <0.414 时，就表明阳离子过小，不能同时与周围的六个阴离子都紧密接触，阳离子有可能在其中移动，这样的结构显然是不稳定的。要保持阴、阳离子间紧密接触该阳离子只能存在于较八面体空隙为小的四面体空隙中。由此可见，作为六次配位的下限值的 0.414，这时也就成为四次配位的上限值了。即当 Rk / Ra 的值等于或接近于 0.414 时，该阳离子就有成为四次和六次两种配位的可能。同理，表中的 Rk / Ra＝0.732，是根据配位立方体的情况计算出来的，它既是八次配位的下限值，同时也是六次配位的上限值。所以，阳离子呈六次配位时的稳定界限是在 Rk / Ra 的值为 0.414—0.732 之间，不过，当比值向 0.732 接近时，阳离子就要将配位阴离子“撑开”一些；当比值等于 0.732 时，则阴离子只能作近似的

最紧密堆积。

离子化合物中，大多数阳离子的配位数为 6 和 4，其次是 8。在基本上没有共价键参与的情况下，阴、阳离子半径的比值通常不会低于 0.225，也即不会出现二次的配位数。在某些晶体结构中，还可能有 5、7、9 和 10 的配位数，不过比较少见。

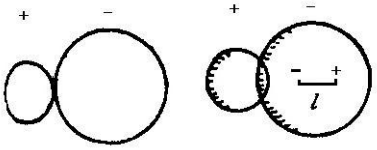
矿物毕竟是地质作用的产物，矿物晶体结构中原子或离子的配位数必然也要受到形成时的温度、压力及介质成分等外界因素的影响。同一种离子在高温下形成的矿物中常呈现比较低的配位数，而在低温下形成的矿物中则呈现较高的配位数。如 Al^{3+}可有四次和六次两种配位数，在高温下形成的长石和似长石等矿物中呈四次配位，而在低温下形成的高岭石等粘土矿物中则呈六次配位。这意味着配位数有随温度升高而减小的倾向。对于压力来说，配位数则随压力增加而增大。例如 Fe^{2+}和 Mg^{2+}一般呈六次配位，但在高压下形成的矿物，如铁铝榴石和镁铝榴石中，则呈八次配位，此外，配位数也常因组分浓度的改变而发生变化，例如，在岩浆结晶过程中，当碱金属离子的浓度增大时，有利于 Al^{3+}呈四次配位；当 Si^{4+}离子不足时，除 Al^{3+}外，还可能有 Ti^{4+}，Fe^{3+}等呈四次配位代替 Si^{4+}。

总之，影响配位数高低的因素是多方面的。在分析晶体结构中各种质点的配位数时，要具体对象具体分析。如对离子化合物来讲，一般情况下，质点的相对大小是决定配位数的最重要因素，根据 R*k* / R*a* 的比值，即可推出该离子可能的配位数。表 5—4 为常见阳离子与 O^{2-}结合时的配位数。

表 5－4　常见阳离子与氧结合时的配位数

配位数	阳　　离　　子
2	B^{3+},C^{4+},N^{5+}
4	Be^{2+},B^{3+},Al^{3+},Si^{4+},P^{5+},S^{6+},Cl^{7+},V^{6+},Cr^{5+},Mn^{7+},Zn^{2+},Ge,$^{4+}Ga^{3+}$
6	Li^{+},Mg^{2+},Al^{3+},Sc^{3+},Ti^{4+},Cr^{3+},Mn^{2+},Fe^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+},Zn^{2+}
6－8	Na^{+},Ca^{2+},Sr^{2+},Y^{3+},Zr^{4+},Cd^{3+},Ba^{2+},Ce^{4+},Lu^{3+},Hf^{4+},Th^{4+}
8－12	Na^{+},K^{+},Ca^{2+},Rb^{+},Sr^{2+},Cs^{+},Ba^{2+},La^{3+},Ce^{3+},Pb^{2+}

五、离子的极化



A 未极化　　B 已极化

图 5－9　离子极化作用示意图

在讨论离子半径时，实际是把离子作为点电荷来考虑，就是认为离子的正负电荷的重心是重合的且位于离子的中心。但是，离子在外电场的作用下，其正负电荷的重心不再是重合的，就会产生偶极现象(图 5—9)。此时离子的形状不再是球形，其大小也发生变化。因此，离子的极化是指离子在外电场作用下，改变其形状和大小的现象。

在离子晶体结构中，阴、阳离子都受到相邻异号离子电场的作用而被极化；同时，它们本身的电场又对邻近异号离子起极化作用。因此，极化过程包括两个方面：

(1)一个离子在其他离子所产生的外电场的作用下发生极化，即被极化。

(2)一个离子以其本身的电场作用于周围离子，使其他离子极化，即主极化。

对于被极化程度的大小，可以用极化率α 来表示：

$$\alpha = \bar{\mu} / F \qquad (5—1)$$

式中，F 为离子所在位置的有效电场强度，$\bar{\mu}$ 为诱导偶极矩：$\bar{\mu} = e \cdot l$ 其中，*e* 为电荷、*l* 为极化后正负电荷中心的距离。

主极化能力的大小，可用极化力β 来表示：

$$\beta = W / r^2 \qquad (5—2)$$

式中，W 为离子的电价，r 为离子半径。

在离子晶体中，一般阴离子半径较大，易于变形而被极化，而主极化能力较低。阳离子半径相对较小，当电

价较高时其主极化作用大，而被极化程度较低。

离子晶体中，由于离子极化，电子云互相穿插，缩小了阴、阳离子之间的距离，使离子的配位数，离子键的键性以至晶体的结构类型发生变化。

表 5—5 是银的三个卤化物由于阴离子不同、α 值也不同，它们在晶体结构中的极化也不同，以至在离子的配位数、键性和结构类型上发生的变化。

表 5－5　离子极化对卤化银晶体结构的影响

	AgCl	AgBr	AgI
Ag^+和 X^-的半径之和（nm）	0.115＋0.181＝0.296	0.115＋0.196＝0.311	0.115＋0.220＝0.335
Ag^+－X^-的实测距离（nm）	0.277	0.288	0.299
极化靠近值	0.019	0.023	0.036
r_+/r_-值	0.635	0.587	0.523
实际配位数	6	6	4
理论结构类型	NaCl	NaCl	NaCl
实际结构类型	NaCl	NaCl	立方 ZnS

六、元素的电负性

在晶体结构中，质点(原子或离子)固定在一定的位置上作有规则的排列，质点之间都具有一定的结合力，这种结合力，在晶体结构中称为键。键的型式有四种，即金属键、离子键、共价键和分子键。前三种称为化学键。

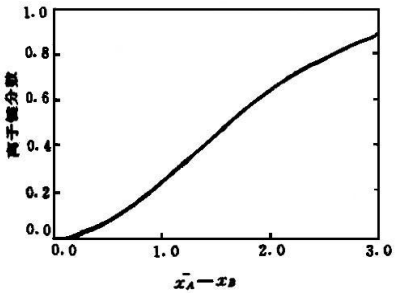


图 5－10　A－B 键的离子键分数与原子电负性差值Δ X＝X_A—X_B关系

在硅酸盐晶体中，除金属键外，其它三种键都可以存在，而且存在着离子键向共价键的过渡。鲍林曾指出用元素电负性的差值Δ X＝X_A—X_B来计算化合物中离子键的成分。表 5—6 和图 5—10 列出了元素的电负性值以及电负性差值与离子键分数的关系。如 NaCl，Δ X＝3.0 一 0.9＝2.1，以离子键为主。SiC，Δ X＝2.5 一 1.8＝0.7，以共价键为主。而 SiO_2 中，Δ X＝3.5—1.8＝1.7，Si 一 O 键既有离子性也有共价性。因此，可以看出，两个元素电负性的差值越大，结合时离子键的成分越高。反之，就会以共价键的成分为主。在硅酸盐晶体结构中，纯粹的离子键或共价键是不多的，而是存在着键的过渡形式。键性对晶体结构的影响前面已有实例。但是，必须说明，以电负性差值判断离子键的分数仅有定性的参考价值。因为，对电负性这一概念还有争议。

表 5－6　元素的电负性值（ x ）

Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-N										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

七、矿物中的键型与晶格类型

晶体结构中的各个原子、离子(离子团)或分子相互之间必须以一定的作用力相维系，才能使它们处于平衡位置，而形成稳定的格子构造。质点之间的这种维系力，称为键。当原子和原子之间通过化学结合力相维系时，一般就称为形成了化学键。化学键的形成，主要是由于相互作用的原子，它们的价电子在原子核之间进行重新分配，以达到稳定的电子构型的结果。不同的原子，由于它们得失电子的能力(电负性)不同，因而在相互作用时，可以形成不同的化学键。典型的化学键有三种：离子键、共价键和金属键。另外，在分子之间还普遍存在着范德华力，这是一种非化学性的，而且是较弱的相互吸引作用，故不能称为化学键，通常叫范德华键或分子键。三种化学键连同分子键一起总称为键的四种基本形式。另外，在某些化合物中，氢原子还能与分子内或其它分子中的某些原子之间形成氢键。它是由氢原子的独特性质（体积小、只有一个核外电子）而产生的一种特殊作用。

实际上在典型的三种化学键之间常存在着相互过渡的关系，即有过渡型键的存在。这是由于在实际晶体结构中。价电子所处的状态是可以改变的。例如，一个共价键中的电子，通常它只能在某一共价键的电子运行轨道上运动，表现为共价键性，但也可能在某一瞬间变为只在某一个原子的外层轨道上运行，从而又表现出离子键性。对于这样的化合物来讲，就认为是具有过渡型键性。事实上，晶体中的化学键往往都或多或少具有过渡性，即使象通常被认为是具典型离子键的 NaCl 晶体中，据测定仍含有少量的共价键成分。在离子化合物中，通常可以根据相互结合的质点的电负性差值之大小来确定键型的过渡情况，即离子键和共价键各占的百分比。

晶体的键性不仅是决定晶体结构的重要因素，而且也直接影响着晶体的物理性质。具有不同化学键的晶体，在晶体结构和物理性质上都有很大的差异。反之，各种晶体，其内点间的键性相同时，在结构特征和物理性质方面常常表现出一系列的共同性。因此，通常根据晶体中占主导地位的键的类型，将晶体结构划分为不同的晶格类型。对应于上述基本键型，可将晶体结构划分为四种晶格粪型：

1．离子晶格

在这类晶格中，结构单位为得到和失去电子的阴、阳离子，它们之间靠静电引力相互联系起来，从而形成离子键。它们的电子云一般不发生显著变形而具有球形的对称，即离子键不具有方向性和饱和性。因此，结构中离子间的相互配置方式，一方面取决于阴、阳离子的电价是否相等，另一方面取决于阳、阴离子的半径比值。通常阴离子呈最紧密或近于最紧密堆积，阳离子充填于其中的空隙并具有较高的配位数。

离子晶格中，由于电子都属于一定的离子，质点间的电子密度很小，对光的吸收较少，易使光通过，从而导致晶体在物理性质上表现为低的折射率和反射率，透明或半透明、具非金属光泽和不导电(但熔融或溶解后可以导电)等特征。晶体的机械性能、硬度与熔点等则随组成晶体的阴、阳离子电价的高低和半径的大小有较宽的变化范围。

2．原子晶格

在这种晶格中，结构单位为原子，在原子之间以共用电子对的方式达到稳定的电子构型的同时电子云发生重叠，并把它们相互联系起来，形成共价键。矿物中的共价键还有分子轨道，杂化轨道以及配位场等模式。由于一个原子形成共价键的数日是取决于它的价电子中未配对的电子数，且共用电子对只能在适当的一定方向上联结（即键力具有方向性和饱和性），因此在结构中，原子之间的配置视键的数目和取向而定。晶体结构的紧密程度远比离子晶格为低，配位数也偏小。具有这类晶格的晶体，在物理性质上的特点是不导电（即使熔化后也不导电）；透明或半透明，非金属光泽，一般具有较高的熔点和较大的硬度。

3．金属晶格

在这种晶格中，作为结构单位的是失去外层电子的金属阳离子和一部分中性的金属原子，从金属原子上释放出来的价电子，作为自由电子弥散在整个晶体结构中，把金属阳离子相互联系起来，形成金属键。结构中每个原子的结合力都是按球形对称分布的（即不具方向性和饱合性），同时各个原子又具有相同或近于相同的半径，因此整个结构可看成是等大球体的堆积，并且通常都是呈最紧密堆积，具最高或很高的配位数。

具有金属晶格的晶体，在物理性质上的最突出特点是它们都为电和热的良导体，不透明，具金属光泽；有延展性，硬度一般较小。

4．分子晶格

与其它晶格的根本区别在于其结构中存在着真实的分子。分子内部的原子之间通常以共价键相联系，而分子与分子之间则以分子键相结合。由于分子键不具有方向性和饱和性，所以分子之间有可能实现最紧密堆积。但是，因分子不是球形的，故最紧密堆积的形式就极其复杂多样。

分子晶体的物理性质，一方面取决于分子间的键性，如低的熔点，可压缩性和热膨胀率大，硬度小等，另一方面也与分子内部的键性有关，如大部分分子晶体不导电，透明，具非金属光译。此外，在一系列有机化合物和某些矿物中常有氢键存在，后者如冰、氢氧化物及含水化合物等。由于 H^+的体积很小，它只能位于两个原子之间，所以配位数不超过 2。值得注意的是晶体结构中氢键的存在，对晶体的物理性质如折射率，硬度及解理等也有一定的影响。

最后还需要指出的是，在一些矿物的晶体结构中，基本上只存在某一种单一的键力，如自然金的晶体结构中只存在金属键，金刚石只有共价键等等。这样的晶体被称为单键型晶体。对具有过渡型键的晶体，两种键性融合在一起不能明显分开的，从键本身来说仍然只是单一的一种过渡型键，也属于单键型晶体。其晶格类型的归属，依占主导地位的键为准，例如金红石中，Ti—O 间的键性就是一种以离子键为主向共价键过渡的过渡型键，倾归属于离子晶格。但是还有许多晶体结构，如方解石 $Ca[CO_3]$的晶体结构中，在 C—O 之间存在着以共价键为主的键性，而 Ca—O 之间则为以离子键为主的键性，并且这两种键性在结构中是明显地彼此分开的，象这类晶体，则属于多键型晶体。它们的晶格类型的归属，以晶体的主要性质系取决于哪一种键性为划分依据。类似于方解石的其它含氧盐晶体矿物，其物理性质大多由 O^{2-}与络阴离子之外的金属阳离子之间的键性所决定，因而在划分晶格类型时，应归属于离子晶格。但在对晶体结构及各种物理性质作全面考察和分析时，则不能忽视结构的多键型特征。

八、矿物晶体的结构规律

（一）哥氏结晶化学定律

哥希密特(Goldschmidt)曾经指出：“晶体的结构取决于其组成质点的数量关系、大小关系与极化性能”。这个概括一般称为哥希密特结晶化学定律，简称结晶化学定律。

结晶化学定律定性地概括了影响晶体结构的三个主要因素。对于离子晶体，则反映出：

1．物质的晶体结构一般可按化学式的类型分别进行讨论。在无机化合物的结晶化学中，一般按化学式的类型 AX、AX_2、A_2X_3 等来讨论。化学式类型不同，则意味着组成晶体的质点之间的数量关系不同，因而晶体结构比不相同。例如，TiO_2 和 Ti_2O_3 中正离子和 O^{2-}的数量关系分别为 1：2 和 2：3，前者为 AX_2 型化合物，具有金红石型结构，后者则为 A_2X_3 型化合物，具有刚玉型结构，所以两者的结构是不同的。

2．晶体中组成质点的大小不同，反映了离子半径比值(r_+ / r_-)不同，因而配位数和晶体结构也不相同。

3．晶体中组成质点的极化性能不同，反映了各离子的极化率(α)不同，则晶体结构也不相同。

实际上，晶体结构组成质点的数量关系、大小关系与极化性能，决定于晶体的化学组成。在这里，化学组成是指化学式所表示的质点的种类与数量关系。

综上所述，在一般情况下，从结构角度考虑，可以认为，离子晶体结构与离子的数量、离子半径比值(r_+ / r_-)和离子的极化性能(α 、β)三个因素有关，其中何者起决定性的作用，要看具体情况而定，不能一概而论。

（二）鲍林规则

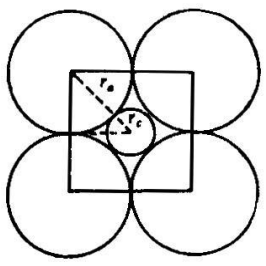


图 5－11　阴离子成最紧密堆积，且相互接触，阳离子则无间隙地充填八面体空隙时，计算两者半径比之图解

在对晶体结构长期鉴定的基础上，鲍林(Pauling)提出了五项规则。这些规则不仅对复杂的离子晶体结构的了解具有重要的实用意义，而且对于共价键合同时具有部分离子键性质的晶体，也同样富有意义。但对于主要是共价键合性质的晶体，鲍林规则是不适用的。

1. 第一规则（多面体规则）

鲍林第一规则指出：围绕着每一个阳离子周围，形成一个阴离子配位多面体，阴阳离子间的距离取决于它们的半径之和，阳离子的配位数取决于它们的半径之比。

第一规则表明，阳离子的配位数并非决定于它本身或阴离子半径，而是决定于它们的比值。如果阴离子作紧密堆积排列，则可以从几何关系上计算出阳离子配位数与阴阳离子半径比值之间的关系。图 5－11 为阴离子成最紧密堆积，阳离子处于八面体空隙中，且相互间正好接触的情况。设阳离子半径为 r_+，阴离子半径为 r_-，则有：

$$r_+ / r_- = 0.414$$

显然，当 r_+ / r_-小于 0.414 时，阴离子相互接触而阴阳离子之间不接触，这种状态是不稳定的。阴离子之间的相互排斥将使离子的配位数下降。因此，r_+ / r_-小于 0.414 时，6 次配位就不能稳定存在，所以，$r_+ / r_- = 0.414$ 可以看作是六次配位的下限。当 r_+ / r_-大于 0.414 时，阴阳离子仍相互接触，但阴离子被撑开了。随着的增大，阴离子间被撑开得越大。这时，从结构稳定性出发，阳离子需要更多的阴离子与之配位。同理，可据几何关系计算出配位数为 8 时，阴阳离子正好接触，$r_+ / r_- = 0.732$。因此，$r_+ / r_- = 0.414$ 是 6 次配位的下限。而 $r_+ / r_- = 0.732$ 则是 6 次配位的上限。根据离子晶体中阳离子经常出现的配位数：2、3、4、6、8、12，按几何关系分别计算出 r_+ / r_-值以及相应的配位多面体列表 5－4 中。

根据阴阳离子半径比决定阳离子的配位数的规则，在稳定的离子晶体结构中还比较符合晶体结构的实际情况。特别在阴离子不作紧密堆积时，还可能出现 5、7、9、11 等配位数。一般情况下，大多数的阳离子是处于配位数为 4－8 之间。

2. 第二规则（电价规则）

在一个稳定的晶体结构中，从所有相邻的阳离子达到一个阴离子的静电键的总强度，等于阴离子的电荷数。对于一个规则的配位多面体而言，中心阳离子达到每一个配位阴离子的静电键强度 S，等于该阳离子的电荷数 Z 除以它的配位数 n，即：

$$S = \frac{Z}{n} \qquad (5-3)$$

这就是鲍林的第二规则，又称为静电价规则。静电价规则，对于规则配位多面体配位结构是比较严格的规则，因为，它必须满足静电平衡的原理。例如，萤石结构中，Ca^{2+}的配位数为 8，则 Ca－F 键的静电键强度为 S＝2/8＝1/4。F^-的电荷数为 1，因此，每一个 F^-是四个 Ca－F 配位立方体共有角顶。或者说 F^-离子的配位数是 4。

电价规则的应用范围可以推广到全部离子型结构。S 的偏差很小，一般不超过 1／6。S 的偏差一般发生在稳定性较差的结构中。

几乎在所有已知的硅酸盐结构中，Si^{4+}的 O^{2-}多面体都是配位数为 4 的正四面体，可以用$[SiO_4]$表示，称之谓硅氧四面体。$[SiO_4]$中的 Si^{4+}与 O^{2-}的静电键强度为 S＝4／4＝1，由于 O^{2-}的电价为 2，所以每一个 O^{2-}一般都公用于两个四面体之间。

3. 第三规则（多面体的共顶、共棱和共面规则）

在分析离子型晶体结构中的负离子多面体相互间联接方式时，电价规则只能指出公用同一个顶点的多面体数，但不能指出两个多面体所公用的顶点数，究竟是公用一个顶点(共顶)，还是公用二个顶点(共棱)或是三个顶点(共面)。

鲍林第三规则指出：在一个配位的结构中，负离子配位多面体共用的棱，特别是共用面的存在会降低这个结构的稳定性，尤其是电价高、配位数低的离子，这个效应更加显著。

因为当负离子多面体在共用顶点、棱或面时，多面体中心距离会发生变化。如当两个四面体共用一个顶点时，设其中心距离为 1，则共用二个点(共棱)、三个顶点(共面)时分别为 0.58 及 0.33。两个八面体公用一个顶点时中心距离为 1，共用二个及三个顶点时各为 0.71 和 0.58。随着正离子间距减小，正离子间的静电斥力增加，因此使结构的稳定性降低。

利用鲍林第三规则可以解释硅氧四面体$[SiO_4]$一般只共用一个顶点，没有发现共棱和共面的联结发生。而在 TiO_2 结构中的钛氧八面体$[TiO_6]$可以公用一条棱。在某些场合下，两个铝氧八面体$[AlO_6]$可以公用一个面。

4. 第四规则

规则指出：在一个含有不同阳离子的晶体结构中，电价高而配位数小的那些阳离子特别倾向于共角联接，不趋向于相互共有配位多面体的要素。这一规则实际上是第三规则的延伸。

这是因为一对阳离子之间的互斥力是按电价数的平方关系成正比增加的。在一个均匀的结构中，不同程度的

配位多面体很难有效地堆积在一起。就是说，在晶体结构中，化学上相同离子，其周围的配位情况也应该类似。如果在一个晶体结构中，有多种阳离子存在，则电价高、配位数低的阳离子的配位多面体趋向尽可能互不相连，它们之间由其它阳离子的配位多面体隔开，至多也可能以共顶方式相连。

5. 第五规则（节约规则）

在一个晶体结构中，本质不同的结构组元的种类，倾向于为数最少。即，所有相同的离子，在可能范围内，它们和周围的配位关系往往是相同的。例如在某个硅酸盐晶体中。不会同时存在$[SiO_4]^{4-}$和$[Si_2O_7]^{6-}$等不同组成的构造单元（仅其中一个是例外的）。

鲍林规则虽早在 1928 年就提出了。但在以后又通过几千个晶体结构分析，一再得到证实。对大部分离子晶体而言，鲍林规则是适用的。

九、类质同象

1．类质同象的概念

物质结晶时，结构中某种质点（原子、离子、络阴离子或分子）的位置被性质相似的质点所占据，随着这些质点间相对量的改变只引起晶格参数及物理、化学性质的规律变化，但不引起晶格类型（键性及晶体结构形式）发生质变的观象，叫做类质同象，质点间的类质同象关系习惯上称为“代替”或“置换”。

例如菱铁矿 $Fe[CO_3]$和菱镁矿 $Mg[CO_3]$之间，由于 Fe^{2+}和 Mg^{2+}具有相似的性质，彼此可以相互代替，从而形成一系列 Mg、Fe 含量不同的混合晶体：菱镁矿 $Fe[CO_3]$一铁菱镁矿$(Mg，Fe)[CO_3]$一镁菱铁矿$(Fe，Mg)[CO_3]$一菱铁矿 $Fe[CO_3]$等，它们具有相同的晶格类型，仅晶格参数及性质随 Mg^{2+}被 Fe^{2+}代替量的增加作规律的变化。

上述混合晶体中，代替某一元素的另外一些元素称为类质同象混入物，如铁菱镁矿中的 Fe。含有类质同象混人物的晶体称为混合晶体，简称“混晶”。

2．类质同象的类型

从不同的角度出发，可将类质同象划分为不同的类型。经常涉及的有两种：

（1）根据两种组分能否在晶格中以任意量互相代替，将类质同象分为完全类质同象和不完全类质同象（或连续与不连续类质同象）。当组分之间可以任意量相互代替组成混晶时，称为完全类质同象。在上述 $Mg[CO_3]$一 $Fe[CO_3]$系列中，Mg^{2+}和 Fe^{2+}之间以任意比例在晶格中相互代替而组成一系列混晶，此系列即称为一个完全的类质同象系列。在矿物学中，将完全类质同象系列的两端、基本上由一种组分（称端员组分）组成的矿物，称为端员矿物，象菱镁矿 $Mg[CO_3]$和菱铁矿 $Fe[CO_3]$便是 $Mg[CO_3]$一 $Fe[CO_3]$系列的两个端员矿物，而铁菱镁矿$(Mg，Fe)[CO_3]$、镁菱铁矿$(Fe，Mg)[CO_3]$则是它们之间的中间成员。中间成员的划分是人为的，每一个系列常有不同的分法。

与完全类质同象不同，当两种组分之间的代替量有一定限度时，称为不完全类质同象。如在闪锌矿 ZnS 中，Fe^{2+}可以部分地代替 Zn^{2+}，但据有关资料报导，Fe^{2+}代替 Zn^{2+}的量一般为 Zn 原子数的 26％～30％，否则闪锌矿固有的晶格类型就不能得以保持。

（2）根据晶格中相互代替的离子电价是否相等，类质同象可分为等价类质同象和异价类质同象。凡晶格中相互代替的离子电价相同者，称为等价类质同象。如上述的 Mg^{2+}与 Fe^{2+}，Fe^{2+}与 Zn^{2+}间的代替。凡相互代替的两种离子电价不同时，称为异价类质同象。如斜长石中，$Ca^{2+}\rightarrow Na^{+}$，$A1^{3+}\rightarrow Si^{4+}$铲，它们彼此间的电价都是不相等的。但是在异价类质同象代替时，为了保持晶格中电价平衡，相互替代的离子之总电荷必须相等。实现电荷平衡的方式有多种，比较常见的有：

①两对异价离子同时代替，如斜长石中，$Ca^{2+}\rightarrow Na^{+}$的同时有 $A1^{3+}\rightarrow Si^{4+}$，即以 $Ca^{2+}+A1^{3+}$ $Na^{+}+Si^{4+}$成对~~代替的~~方式使总电价相等。

②电阶较高的离子与数量较多的低价离子相互代替。例如云母中 $3\ Mg^{2+}\longleftrightarrow 2A1^{3+}$；绿柱石中 $Li^{+}+Cs^{+}$ Be^{2+}；霞石中 $2Na^{+}\longleftrightarrow Ca^{2+}$等等。

③较高价阳离子代替较低价阳离子时，过剩的正电荷为较高价的阴离子代替较低的阴离子后而多余的负电荷所补偿。例如磷灰石中，$Ce^{3+}\rightarrow Ca^{2+}$的同时，$O^{2-}\rightarrow F^{-}$ 即 $Ce^{3+}+O^{2-}\rightarrow Ca^{2+}+F^{-}$。当相互代替的离子数目不等时，在保证晶格类型不变的前提下，晶体的结构会与理想的结构有所不同。如果代替后增加了离子数目，晶格中就会有

额外的离子占位，这种情况只有在晶格中有较大的空隙时才能出现，如绿柱石 $Be_3A1_2〔Si_6O_{18}〕$ 中，$Li^+ + Cs^+ \rightarrow Be^{2+}$ 后，额外增加的阳离子充填在硅氧四面体环的巨大空隙中。相反，若代替后的离子数目减少了，晶格中就会出现缺位，这种构造称为缺席构造。

3．类质同象产生的条件

矿物中类质同象代替是一种很普遍的现象，但质点间类质同象代替的发生不是任意的，它需要有一定的条件，包括离子(原子)本身的性质和形成时的物理化学条件两个方面：

(1) 离子(原子)本身的性质：主要有半径，电价及离子类型。

①原子或离子的半径：前边已经提到质点的相对大小是决定晶体结构的重要因素，要使类质同象代替不导致晶格类型发生根本变化，从几何角度来看，要求相互代替的质点大小不能相差过大。根据经验，在电价和离子类型相同的条件下，质点在晶格中类质同象代替的能力随半径差别的增大而减小，若以 r_1、r_2 分别代表较大质点和较小质点的半径，当（$r_1 - r_2$）/ r_2 <15％时，易形成完全类质同象，而大于 15％、小于 30％时，一般只能形成不完全类质同象；若超过 30％时，一般就难以形成类质同象了。

②离子的电价：类质同象代替必须遵循电价平衡的原则，才能使晶体结构保持稳定。因此，当异价类质同象代替时，电荷的平衡就起主导作用，而离子半径之间的差别却可允许有较大的范围。如云母中 Mg^{2+} 代替 $A1^{3+}$，两者半径之差高达 30％仍能形成类质同象。

③离子类型：质点类质同象代替时不能改变晶体的键性，而离子或原子结合时的键性与它们的最外层电子的构型有关。一般说来，惰性气体型离子在化合物中基本成离子键结合，而铜型离子则以共价键为主。显然这两类离子之间是难以发生类质同象代替的。例如 Ca^{2+} 与 Hg^{3+} 当呈六次配位时的离子半径分别为 0.108nm 和 0.110nm，两者非常接近，但因离子类型不同，迄今在矿物中尚未发现它们呈类质同象代替的实例。

除上述外，类质同象代替的难易还受到能量效应的制约。实际情况表明，晶体与同种化学成分的气体、液体相比，以晶体的内能最小。显然，相互远离的质点，当它们彼此靠近结合成晶体时，必定要释放出多余的能量，这个能量即所谓晶格能。而一个离子从自由状态进入晶格时，它释放的能量称之为该离子的能量系数。在其它条件相似的情况下，由能量系数大的离子去代替能量系数小的离子形成类质同蒙混晶时，有利降低晶格的内能。因此，这样的代替就容易发生。反之，若由能量系数小的离子去代替能量系数大的离子，这样的代替必然导致晶格内能的增加，甚至使原有晶格破坏。所以，这样的类质同象就难以形成。离子的能量系数与离子的电价的平方成正比，与半径成反比。即半径相似的离子，高价离子的能量系数比低价离子的大。故在异价类质同象代替时，沿着周期表的对角线方向上一般都是右下方的高价阳离子代替左上方的低价阳离子，如表 5－7 中的箭头所示。这一规律称为异价类质同象代替的对角线法则。表中元素符号下的数字为阳离子与氧或氟结合时呈六次配位时的离子半径值。离子的电价与各自所属的族数相一致。

表 5－7　异价类质同象代替的对角线法则

Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
Li 0.82						
Na 1.10	Mg 0.80	Al 0.61				
K 1.46	Ca 1.08	Sc 0.83	Ti 0.69			
Rb 1.57	Sr 1.21	Y 0.98	Zr 0.80	Nb 0.72	Mo 0.68	
Cs 1.78	Ba 1.44	TR 1.13-0.94	Hf 0.79	Ta 0.72	W 0.58	Re 0.65

(2)影响类质同象产生的外部条件：最主要的是矿物结晶时所处的温度、压力和溶液或熔体中组分的浓度。

在外部条件中，温度对类质同象的影响最为明显。总的规律是：高温条件下有利于类质同象的形成，温度下降则类质同象不易发生，甚至已经形成的类质同象混晶发生分离。例如 K〔$A1Si_3O_8$〕和 Na〔$A1Si_3O_8$〕，由于 K^+ 和 Na^+ 的离子半径相差很大，只有在高温下两者才可以混溶，形成类质同象混晶，但到低温时，两种组分即发生分离，分别结晶成钾长石和钠长石。在硫化物中也有类似情况，例如沿闪锌矿解理分布的乳滴状黄铜矿就是类质同象分离的一种产物。

压力对类质同象的影响尚不十分清楚。一般认为，当温度一定时，压力增大，既可限制类质同象代替的数量，又能促使类质同象混晶发生分离。

关于组分浓度对类质同象的影响，可由定比定律和倍比定律来说明。矿物中各种组分之间是有一定数量比的，

当某种矿物从溶液中或熔体中结晶时，若介质中性质与某组分相近的另一组分来“顶替”，从而形成类质同象混晶。例如磷灰石 $Ca_6〔PO_4〕_3$（F，C1）在形成时，若介质中 Ca^{2+}的数量不足，其不足部分则由性质与 Ca^{2+}相似的 Ce^{3+}等呈类质同象进入晶格补偿 Ca^{2+}的不足。这种类质同象特称为补偿类质同象。

此外，对于一些微量元素来说，在介质中的含量不足以形成独立矿物时，常以类质同象混入物的形式进入性质与之相似的常量元素所形成的晶格中，如辉钼矿中的 Re 就是这样。

4．研究类质同象的意义

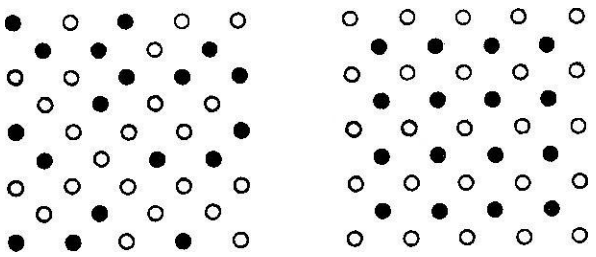
类质同象是矿物中普遍存在的一种现象，对它的研究，不仅具有理论上的意义，而且也有一定的实际价值。

首先，地壳中的稀散元素绝大部分通常不形成独立的矿物，主要以类质同象形式赋存在与它性质相似的常量元素所组成的矿物中，例如 Cd、In 等常存在于闪锌矿中，Re 存在于辉钼矿中，Hf 存在于锆石中等等。所以研究类质同象的规律，对寻找某些矿种和合理地综合利用各种矿产资源有着极为重要的意义。

其次，在不同条件下形成的某种矿物，所含类质同象混入物的种类和数量常常有所不同，并因此而引起矿物晶胞参数和物理性质的规律变化。这对矿物形成条件的探讨和有用组分赋存规律的认识也是很有意义的。

此外，天然形成的矿物，其组成可在一定范围内变化，成分纯净者极少，搞清了类质同象代替关系，就可以合理的解决矿物成分的变化问题以及由此而引起的矿物物理性质的差异等问题。在实际工作中，又常常可以根据矿物物理性质方面的特征来推断矿物的组成。例如橄榄石，随着成分中 Mg^{2+}被 Fe^{2+}的代替，其比重由镁橄榄石的 3.3 逐渐增至铁橄榄石的 4.4。这种比重随成分变化的规律可作成成分一比重曲线图，在实际工作中，只要精确测得橄榄石的比重，毋需化学分析，就能迅速地确定其相应的成分。类似这样的图件是非常有用的。

十、有序一无序结构、同质多象及多型



a　　b

图 5－12　无序（a）与有序（b）结构示意图

当两种原子或离子在晶体结构中占据等同的构造位置时，如果它们占据任何一个等同位置的几率是相同的，即两种质点相互间的分布没有一定的秩序(图 5—12a)，这样的晶体结构就称为无序结构；如果它们相互间的分布是有规律的，即两种质点各自占有特定的位置(图 5—12b)，则这样的结构就称为有序结构。

例如钾长石 $K[A1Si_3O_8]$晶体中的 Al^{3+}和 Si^{4+}都占据晶格中四面体的中心位置。在结构中，所有这些四面体的大小都是相同的，但从它们在晶体结构中所处的方位来看，还可以进一步分为四种不等效的位置，分别标记为丁 T_1（O）、T_1（m）、T_2（O）、T_2（m）(图 5—13)。当 A1 和 Si 在上述四类位置中随机分布（Al 和 Si 占据任一位置的几率分别为 1 / 4 和 3 / 4）时，晶体为无序结构，属单斜晶系对称，例如高温透长石。当 A1 和 Si 在四类位置的分布有规律时，就象 Al 只占据其中的 T_1（O）位置，而 Si 占据其余三种位置的情况，此种晶体就成为有序结构，晶体的对称相应地降低为三斜晶系对称，例如所谓的最大微斜长石(低温微斜长石)。

前面各节主要讨论的是化学组成与晶体结构之间的关系问题。但是，矿物的晶体结构还受外界环境的影响。在一定的条件下，晶体形成的热力学条件及其它外界因素可以是决定晶体结构的主导因素。结构的有序一无序现象，同质多象及多型现象等，就是形成条件决定或影响晶体结构的有力佐证。

1．有序一无序结构

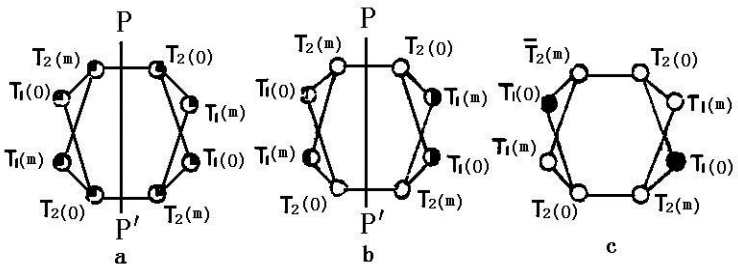
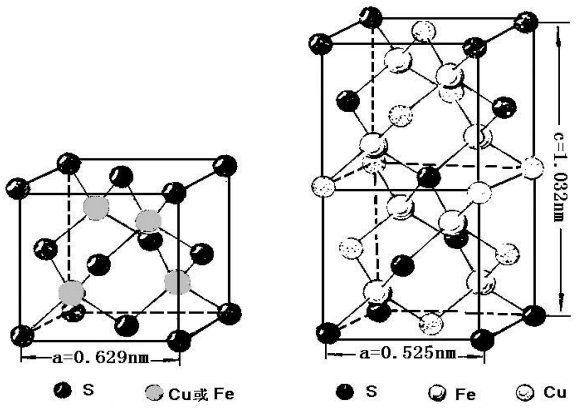


图 5－13　Al 在不同位置上的分布
（在（100）面上的投影；圆圈以涂黑的程度相当于 Al 在每个位置上的占位几率；P-P′为对称面）
a－透长石；　　b－正长石；　　c－微斜长石

有序一无序结构在矿物中极为广泛，除了在类质同象代替的情况下出现有序一无序现　象外，甚至在化学组成固定的某些晶体中也同样可以出现有序一无序结构。例如黄铜矿 $CuFeS_2$ 晶体，当温度高于 550℃时，阴离子 S^{2-}作立方最紧密堆积，阳离子 Cu 和 Fe 占据半数四面体配位位置，晶体为无序结沟，属等轴晶系 $\bar{4}3m$ 对称型，a＝0.529nm；但在温度低于 550℃时，形成的黄铜矿晶体中，处于四面体配位位置中的 Cu 和 Fe 作有规律的相间分布，成为完全的有序结构，从而破坏了晶体的立方对称，形成犹如两个原来的立方晶胞沿 Z 轴重叠而成的四方晶胞(图 5—14)，属 $\bar{4}2m$ 对称型，a＝0.525nm，c＝1.032nm。



a　　b

图 5－14　黄铜矿的结构

a－无序结构；b－有序结构

在完全有序和完全无序之间，还存在着部分有序的过渡状态(图 5 一 13b)。在部分有序结构中，只有部分质点有选择地占据特定的位置，而另一部分质点则无序地占据任意位置。结构的有序程变称为有序度。

晶体结构的有序度在一定的条件下是可以改变的，或者说，有序一无序之间是可以相互转化的。物质在结晶过程中，质点倾向于进入特定的结构位置，形成有序结构，以使最大限度地降低自由能。但是，热扰动的存在以及晶体的快速生长，都促使质点占据任意可能的位置，从而形成了无序结构。显然无序结构不是最稳定的状态。随着热力学条件的改变，其中主要是温度的变化，结构状态会发生改变，当温度降低时，无序结构会向有序结构转变，反之，当温度升高时，可促使晶体从有序结构向无序结构转变。由无序向有序的转变作用，称为有序化。晶体结构的有序化过程有长有短，在地质作用中，大多数矿物晶体结构的有序化过程常经历很长的地质时期，由部分有序逐渐增大有序度，直至转变为完全有序。

矿物晶体有序度的不同，在矿物的晶体结构以及由结构所决定的物理性质方面都会有所反映。有序和无序两者属于不同结构类型，显然，它们在某些物理性质上的差异应是很明显的。而部分有序，晶体结构虽虽属于同一类型，但有序度不同，结构也会有细微的变化，因此，某些物理性质也会随着其有序度的不同而连续地变化。确定晶体结构的有序、无序，最直接的方法是测定质点的分布位置，如采用 X 射线结构分析，电子衍射法，红外光谱法等。但又因为有序一无序现象影响到晶体物理性质的变化，所以比较简便的方法是测定物理性质，间接地推断其有序一无序的情况。常用的方法有 X 射线衍射法，光学方法和热力学方法等，根据矿物晶体结构的有序度，可以帮助我们确定矿物的形成温度或冷却历史，从而有助于了解地质体的形成条件。目前有关长石、辉石，角闪石等矿物有序度的研究，已成为矿物学和理论岩石学的重要课题之一。此外，有序度的研究，对材料的微观结构和性质的确定，　也具有很重要的实际意义。

2．同质多象

化学成分相同的物质，在不同的热力学条件下，结晶成结构不同的几种晶体的现象，称为同质多象，例如碳（C），在不同的地质作用过程中，可结晶成属于等轴晶系的金刚石和属于六方晶系的石墨（一部分属于三方晶系），两者成分相同，但结构各异。这种现象的出现，是由于结晶时的热力学条件不同所致。金刚石的形成条件与石墨不同，它是在较高温度和极大的静压力下结晶的。

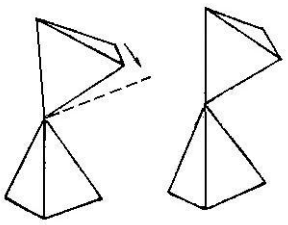
一般把成分相同而结构不同的晶体称其为某成分的同质多象变体。上述的金刚石和石墨就是碳的两个同质多象变体。若一种物质成分以两种变体出现，称为同质二象，以三种变体出现，就称为同质三象，等等。如金红石、锐钛矿和板钛矿就是 TiO_2 的同质三象变体。

同一物质成分的每个变体都有自己的内部结构、形态、物理性质以及热力学稳定范围，所以在矿物学中，把同质多象的每一个变体都看作一个独立的矿物种，给予不同的矿物名称，或在名称之前标以希腊字母作前缀以示区别。例如金刚石和石墨；α－石英和 β—石英等。

由于同质多象的各变体是在不同的热力学条件下形成的，即各变体都有自己的热力学稳定范围，因此，当外界条件改变到一定程度时，为在新条件下达到新的平衡，各变体之间就可能在结构上发生转变，即发生同质多象转变。

根据转变时的速度和晶体结构改变的程度，可将同质多象转变分为两类：

(1)改造式转变：当两个变体结构间差异较小，不需要破坏原有的键或只改变最邻近的配位，只要质点从原先的位置稍作位移，就可从一种变体转变为另一种变体。这种转变称为改造式转变或高低温转变，这类转变是在一个确定的温度下发生的，一般可迅速完成，并且转变通常是可逆的。如 SiO_2 的两个变体 β－石英(三方)和 α—石英 (六方)之间的转变就属于这种类型。在转变时，只是 Si—O—Si 的连线偏转 13°（图 5 一 15）就可完成，在常压下它们与温度有如下关系：



β －石英　α －石英

图 5－15　示 Si-O-Si 键角的偏

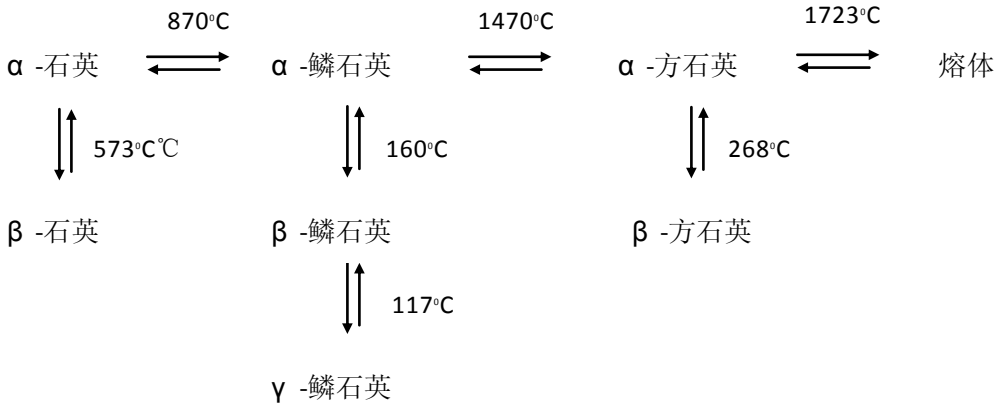
$$\beta\text{—石英} \underset{\text{箭头表示}}{\overset{573℃}{\rightleftharpoons}} \alpha\text{—石英}$$

向，往复箭头表示结构的转变朝两个方向都可迅速进行，是可逆的。箭头上方的数字是常压下发生转变的温度，称为相的转变点。

(2)重建式转变：当变体结构间差异较大，在转变过程中需要首先破坏原变体的结构，包括键性，配位数及堆积方式等的变化，才能重新建立起新变体的晶体结构，这类转变称为重建式转变。重建式转变一般是不可逆的。转变的速度很缓慢，而且还需要外界供给较大的能量，以加速转变的进行。否则，一种变体在新的热力学条件下虽已变得不稳定，但仍有可能长期保持比种不稳定状态，而不发生任何同质多象转变。如石墨变为金刚石时，因要求原石墨中 C 原子的三个 sp^2 杂化轨道（呈平面三角形配位）和一个π 轨道改变成四个 sp^3 杂化轨道以构成一组按四面体取向的与其它 C 原子相联系的键。在这个转变过程中，不仅需要增大压力，而且需要很高的温度及催化剂的参与才能完成。其它如文石到方解石的转变（O^{2-}的六方最紧密堆积转变为立方最紧密堆积）也属于这种方式。

下面应用同质多象的基本理论对石英的各种变体之间的转化进行分析：

石英在不同的热力学条件下有不同的变体：



其中，α 表示高温型，β 表示低温型。

在常压的情况下，从常温开始加热直至熔融,在各种石英变体中，纵向之间的变化均不涉及晶体结构中键的破裂和重建，转变过程迅速而可逆，往往是键之间的角度稍作变动而已。横向之间的转变，都涉及键的破裂和重建，其过程相当缓慢。因此，横向转变（重建型、高温型）为一级转变（由表及里缓慢进行，一般不可逆，但在不同的条件下，又为可逆）转化迟钝。纵向转变（位移型、高低温型）为二级转变（表里瞬间同时进行，一般可逆）转化迅速。而另一方面，在 870℃由α -石英转变为α -磷石英时,转化速度慢,体积增加了 16%，在 573℃由β -石英转变为α -石英,转化迅速,体积变化只增加了 0.82%，但后者在单位时间内，体积的增加量远大于前者，所以，快速型转化的体积变化小(易发生)，危害大。慢速型转化的体积变化大(不易发生)，危害小，这一特征在窑炉使用中应特别注意。石英的同质多象转变在陶瓷工艺、玻璃工艺和材料工艺中已得到了广泛的应用。

需要指出的是，某些物质成分的各个变体，可以在几乎相同的温度与压力条件下形成，而且都是稳定的，如 $Fe[S_2]$的两个变体黄铁矿和白铁矿。它们的成因比较复杂，一般认为与介质的酸碱度有关，$Fe[S_2]$在碱性介质中形成黄铁矿，而在酸性介质中则生成白铁矿。

同质多象现象在矿物中是较为常见的。由于它们的出现与形成时的外界条件有密切关　系，因此，借助于它

们在某些地质体中的存在，可以帮助我们推测有关该地质体形成时的物理化学条件。另外，在工业上还可利用同质多象变体的转变规律，改造矿物的晶体结构，以获得所需要的矿物材料，满足生产上的要求。如利用石墨制造人造金刚石等。

3．多型

多型是指由同种化学成分所构成的晶体，当其晶体结构中的结构单位层相同，而结构　单位层之间的堆积顺序，也即重复方式有所不同时，由此所形成的不同结构的变体，即为多型。显然，多型是同质多象的一种特殊类型，它出现在广义的层状结构晶体中，同种物质的不同的多型只是在层的堆积顺序上有所不同，也就是说，多型的各个变体仅以堆积层的重复周期不同相区别，所以多型也就是一维的同质多象。

例如 ZnS，早已知道它有两种同质多象变体，即阴离子 S^{2-}作立方最紧密堆积的闪锌矿和阴离子 S^{2-}作六方最紧密堆积的纤维锌矿。在纤维锌矿中现已了解至少有 154 种不同的多型变体，其结构单元层的高度为 0.312nm，这也就是各变体 c_o 的公因数。

从众多的实例中可以得出，同种物质成分的各个多型变体在平行结构单位层的方向上　晶胞参数相等（或者有一定的对应关系），而在垂直于层的第三个方向上，各变体的晶胞高度则相当于结构单位层的厚度（在纤锌矿的例子中为 0.312nm）的整数倍，其倍数即为单位晶胞中结构单位层的数目。显然，这是由于它们晶体内部的结构单位层都是相同的，仅层的堆积顺序不同而造成的。同时，由于层的堆积顺序不同，还可能导致结构的对称性—空间群甚至于晶系也不相同。

与同质多象变体不同，—种物质成分的不同多型因为它们在最近邻原子的相互作用方面全都具有同样的性质，所以不同的多型具有近于相同的内能；它们在形态和物理性质上，也几乎没有差别，有时甚至同一种物质的若干多型在一个晶块上同时出现。故此，在矿物学中，把多型的不同变体仍看成是同一个矿物种。书写时，在矿物种名之后加相应的多型符号，中间用横线相连。如石墨有六方晶系的 2H 型和三方晶系的 3R 型两种多型变体，前者书写为石墨-2*H*，后者书写为石墨-3*R*。表示多型的符号有多种，这里采用的多型符号是目前国际上常用的一种，它由一个数字和一个字母组成。前面的数字表示多型变体单位晶胞内结构单位层的数目，即重复层数，后面的大写斜体字母指示多型变体所属的晶系。如果有两个或两个以上的变体属于同一个晶系，而且有相等的重复层数时，则在字母右下角再加下标以资区别，如白云母-2M_1，白云母-2M_2 等。

对于不同多型的产生，已被归因于各种各样的原因，诸如热力学因素，晶格振动，二级相变等等。但实验上的发现也已证明，堆积层错和位错在多型的生长中起着决定的作用，而在解释多型生长的机理中，最有希望的是辅以螺旋位错的层错扩张机理。不过，热力学的影响也是不能忽视的，特别是对于象 SiC 和 ZnS 等高温下生长的多型物质更是如此。

多型现象在许多人工合成的晶体中和具有层状结构的矿物中都有发现，看来它是具有层状结构晶体的一种普遍特征。因此，对物质多型的研究，在结晶学，矿物学，固体物理学，冶金学和材料科学领域中，无论在理论上还是在实用上都具有重要的意义。

第六章　矿物晶体典型结构类型

第一节　概　述

晶体的结构虽然与它们的化学组成、质点的相对大小和极化性质有关，但是，并非所有化学组成不同的晶体，都有不同的结构。从晶体结构的对称性考虑，只可能存在 230 种不同的类型，晶体结构的对称性决定于晶体中质点的排列方式，也就是由晶体结构决定的。因此，化学组成不同的晶体，可以有相同的结构类型。而同一种化学组成，也可以出现不同的结构类型。在此，将通过讨论一些有代表性的晶体结构，来认识部分与无机非金属材料

专业有关的晶体结构类型。

在了解一个晶体结构时，往往需表述下列几项内容：（1）晶系；（2）对称类型；（3）组成部分及键型；（4）配位数 CN 值；（5）晶胞中结构单元数目 Z 及位置；（6）格子型式。

需要说明的是，在具体结构论述中，常用一种矿物为代表进行描述，而结构类型所代表的是一系列矿物，不仅仅是其中一个，根据这一道理，在掌握各种结构类型的基础上，可举一反三，搞清同一类型中其它矿物的结构与性质。

第二节　结构类型

一、自然元素晶体

1. 金刚石型

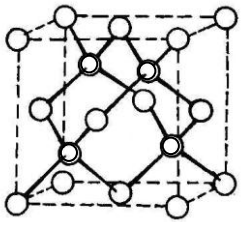


图 6－1　金刚石晶体结构

晶体名称：金刚石

晶体化学：C

晶体结构：立方晶系，a＝0.356nm，对称型为 $3L^44L^36L^29PC$。

空间格子：C 原子组成立方面心格子（图 6－1 所示），C 原子位于立方面心的所有结点位置和交替地分布在立方体内的四个小立方体的中心，每个碳原子周围都有四个碳，碳原子之间形成共价键。

同结构晶体：硅、锗、灰锡（α -Sn），以及人工合成的立方氮化硼（BN）

性质：为目前所知的硬度最高的材料，纯净的金刚石具有极好的导热性和半导体的性能。

应用：作为高硬切割材料和磨料及钻井用钻头、集成电路中散热片和高温半导体材料。

2. 石墨结构

化学式：C

晶体结构：六方晶系（2H），对称型 L^66L^27PC。

a＝0.246nm，c＝0.670nm，

三方晶系（3R），对称型 L^33L^23PC。

a＝0.246nm，c＝1.004nm，

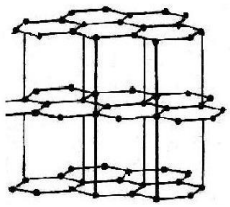


图 6－2　石墨晶体结构

空间格子：C 原子组成层状排列（图 6－2），层内 C 原子成六方环状排列，每个碳原子与三个相邻的碳原子之间的距离为 0.142nm，层与层之间的距离为 0.335nm。结构表现为同一层内的碳原子之间为共价键，而层间为分子键。碳原子的四个外层电子，在层内形成三个共价键，多余的一个电子可以在层内部移动，类似于金属中的自由电子。

石墨多型：有六方晶系的 2H 型及三方晶系的 3R 型（图 6－3）。

同质多象：石墨与金刚石属同质多像变体，由于形成的热力学条件不同（图 6－4），使二者结构差异很大，性质上完全不同。

性质：平行于层的方向具有良好的导电性。石墨的硬度低，熔点高，导电性好。

用途：可制作高温坩锅，发热体和电极，机械工业上可做润滑剂等，是多用途的材料。

同结构晶体：人工合成的六方氮化硼等。

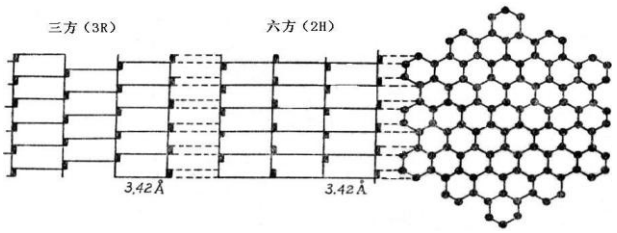
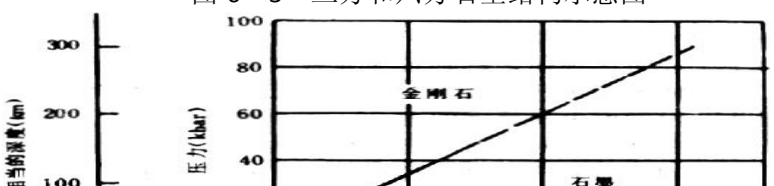


图 6－3　三方和六方石墨结构示意图



二、AX 型晶体

AX 型晶体是二元化合物中最简单的一个类型，它有四种主要的结构式：氯化铯型、氯化钠型、闪锌矿型和纤锌矿型。现分述如下：

1. 氯化钠型（NaCl）

晶体名称：石盐。

晶体化学：NaCl

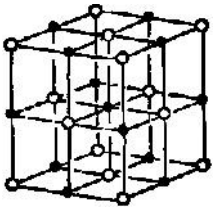


图 6－5　氯化钠晶体结构
空心球为 Cl^-；
实心球为 Na^+

结构描述：

（1）立方晶系，a＝0.563nm，Z＝4，对称型为 $3L^44L^36L^29PC$。

（2）Na^+－Cl⁻为离子键，NaCl 为离子晶体.

（3）$CN^+=CN^-=6$

（4）Cl⁻离子按立方最紧密堆积方式堆积（图 6－5），Na^+离子充填于全部八面体空隙。Na^+离子的配位数是 6，构成[$NaCl_6$]八面体。NaCl 结构是由[$NaCl_6$]八面体以共棱的方式相连而成。 Na^+离子位于面心格子的结点位置上，Cl⁻离子也位于另一套这样的格子上，后一个格子与前一个格子相距 1/2 晶棱的位移。

结点的坐标为：

4 Cl⁻：　000，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

4Na^+：　$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，$00\frac{1}{2}$，$0\frac{1}{2}0$，$\frac{1}{2}00$

（5）立方面心格子 Cl⁻、Na^+各一套

（6）同结构晶体有：MgO、CaO、SrO、BaO、FeO、CoO、CdO、MnO、NiO、TiN、LaN、TiC、ScN、CrN、ZrN、NaI 等

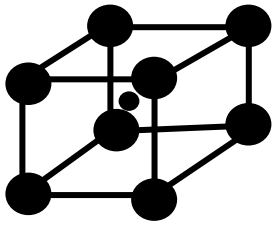


图 6－6　氯化铯晶体结构
大球为 Cl^-；小球为 Cs^+

2. 氯化铯型结构

晶体名称：氯化铯

晶体化学：CsCl

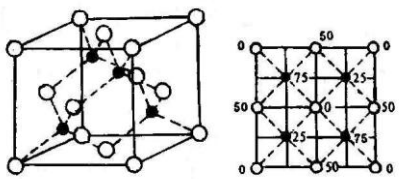
晶体结构：立方晶系，a＝0.411nm， Z＝1，

空间格子：CsCl 是立方原始格子（图 6－6）。Cl⁻离子处于立方原始格子的八个角顶上，Cs^+离子位于立方体的中心（立方体空隙），$CN^+=CN^-=8$，单位晶胞中有一个 Cl⁻和一个 Cs^+，配位多面体在空间以共面形式连接。

离子坐标：　　Cl^-　000

Cs^+　$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

同结构的晶体：CsBr、CsI、TiCl、NH4Cl 等



a　　b

a 为立体结构图；b 为结构俯视图

图 6－7　闪锌矿晶体结构

3. 闪锌矿型结构

晶体名称：闪锌矿

晶体化学：β －ZnS

晶体结构：立方晶系，a＝0.540nm，Z＝4，对称型为 $3L^4{}_i4L^36P$

空间格子：立方面心格子（图 6－7a），S^{2-}离子呈立方最紧密堆积，位于立方面心的结点位置，Zn^{2+}离子交错地分布于 1/8 小立方体的中心，即 1/2 的四面体空隙中。配位数 $CN^+=CN^-=4$；极性共价键，配位型共价晶体。配位[ZnS_4]四面体，在空间以共顶方式相连接。

结构投影：（俯视图见图 6－7b）用标高来表示，0－底面；25－1/4；50－1/2；75 －3/4。（0－100；25－125；50－150 是等效的）。

同结构晶体有：β －SiC；GaAs；AlP；InSb 等。

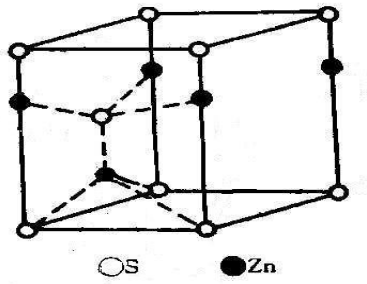


图 6－8　纤锌矿晶体结构

4. 纤锌矿型结构

晶体名称：纤锌矿

晶体化学：α －ZnS

晶体结构：六方晶系；a＝0.382nm；c＝0.625nm，Z＝2，对称型为 L^66P

空间格子：　（图 6－8）S^{2-}按六方紧密堆积排列，Zn^{2+}充填于 1/2 的四面体空隙，形成六方格子。配位数 $CN^+=CN^-=4$。[ZnS_4]四面体共顶连接，Zn、S 为极性共价键。

质点坐标：

S^{2-}：000；$\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2}$

Zn^{2+}：00u；$\frac{2}{3}\frac{1}{3}$（u－$\frac{1}{2}$）

同结构的晶体有：　BeO；ZnO；AlN 等。

三、AX_2型晶体

在类晶体中，将介绍石英、莹石、金红石和碘化镉型的晶体结构。其中石英的晶体结构较复杂，性质和用途可参阅石英的同质多象部分及矿物各论中的氧化物部分。

1. 石英型结构

晶体名称：石英

晶体化学：SiO_2

晶体结构：石英（SiO_2）的三个主要同质多象变体α －石英、α －鳞石英、α －方石英具有典型的架状结构，其[SiO_4]四面体的连接方式（图 6－9）有如下几种：

（1）α —石英

属六方晶系，对称型 L^66L^2，a_o=0.501nm，c_o=0.547nm。结构中各原子群形成螺旋状，每一螺旋状原子群在同一状态下旋转，按六次螺旋转轴旋转排列，即可得到右旋或左旋的α 型石英晶体。结构特征为：两个原来在垂

向上彼此相连的硅氧四面体之间，相当于以共用氧的位置为对称中心（图 6－9 中 AB 线段的中点位置）相互反伸，然后再此基础上，将 Si－O－Si 的键角由 180°转变为 150°其它的共用氧均以此为基础，在三维空间右旋或左旋相互连接，就组成了α —石英的晶体结构。

（2）α —-磷石英

属六方晶系，对称型 $L^6 6L^2 7PC$。a_o=0.503nm，c_o=0.822nm，其晶格是由[SiO_4]四面体构成六方环状网格，结构中六个硅氧四面体成六方环状连接，其中相间的三个顶端向上，另外三个向下。然后再与上下环中四面体的顶端相接，在三维空间组成无限延伸的环状骨架。结构特点为：两个在垂向上彼此相连的硅氧四面体之间，相当于以共用氧的水平位置为对称面（图 6－9 中 AB 位置）互成镜像反映。结构显示，由α —石英转变为α —-磷石英，不但要改变 Si－O－Si 的键角和键长，而且还要重新调整硅氧之间的分布，即破坏原有的键，建立新的 Si－O－Si，它们之间的转变一般比较困难，常需要持续几个昼夜，甚至几个星期之久。

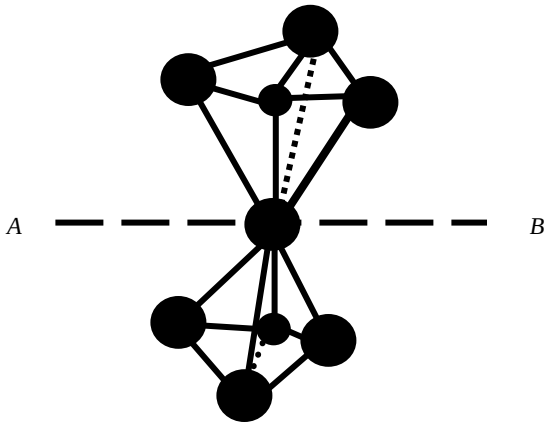


图 6－9　　硅氧四面体的连接方式

（3）α —方石英

属立方晶系，对称型 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$。a_o=0.716nm。晶体结构中硅离子在立方晶胞中成类似于金刚石的结构，氧离子位于每二个硅离子之间，硅离子位于四个氧离子之中组成硅氧四面体。结构特点为：两个在垂向上彼此相连的硅氧四面体之间，相当于以共用氧的位置为对称中心（图 6－9 中 AB 线段的中点位置）相互反伸。从结构种可以看出，α —石英到α —方石英的转变要比α —石英到α —磷石英的转变容易一些。

晶体性质：色浅（有时混入杂质而呈它色），透明，硬度较大，耐腐蚀。各变体之间常有晶型转换，自然界产出的石英基本上以β —石英为主，但α —石英在常温下是稳定的。

晶体用途：石英可广泛应用于陶瓷、玻璃、新材料、国防工业、装饰宝石等各个领域，特别是高纯（＞99.99％）超细（＜0.5μ ）的石英，其前景用途更为广阔。

2. 萤石型结构

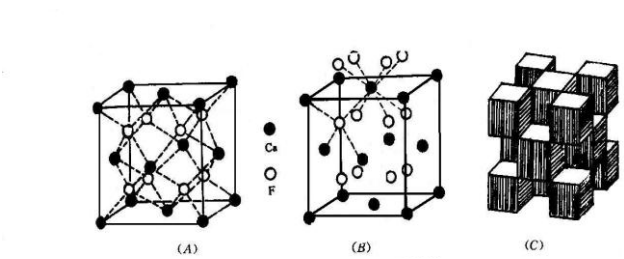


图 6－10　萤石晶体结构

晶体名称：莹石

晶体化学：CaF_2

晶体结构：立方晶系，a＝0.545nm，Z＝4，对称型 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$。

空间格子：Ca^{2+}位于立方面心结点位置，F^-位于立方体内八个小立方体中心（图 6－10），即 Ca^{2+}按立方紧密堆积的方式排列，F^-充填于全部四面体空隙中，形成[FCa_4]配位四面体。或者，认为是 F^-离子按简单立方的形式排列，所形成的简单立方空隙由 Ca^{2+}离子填充，从而形成[CaF_8]简立方体。配位数 CN^+＝8；CN^-＝4。因此，配位多面体可看成为[CaF_8]简单立方体或[FCa_4]四面体的形式。其中 [CaF_8]之间以共棱形式连接，晶胞组成 Ca^{2+}＝8×1/8＋6×1/2＝4；F^-＝4＋4＝8。

质点坐标：

Ca^{2+}：000；$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$；$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$；$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

F^-：$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$；$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$；$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$；$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$；$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$；$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$；$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$；$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$

同结构的晶体有：BaF_2；PbF_2；SnF_2；CeO_2；ThO_2；UO_2；低温 ZrO_2（扭曲、变形）

性质：由于在结构中 Ca^{2+}以离子形成的紧密堆积排列中，全部八面体空隙都没有被填充，是空着，因此八个 F^-离子之间就形成一个“空洞”这就为 F^-离子的扩散提供了条件。所以，在莹石型结构中，往往存在着负离子的扩散机制。

用途：应用于玻璃、陶瓷、冶金、石油、化工、国防工业、装饰宝石等领域。

3. 反萤石结构

结构特征：其结构与萤石几乎完全相同，只是阴阳离子的位置完全互换，即类似于 Li^+、Na^+、K^+等阳离子占据的是 F^-的位置，O^{2-}等阴离子占据的是 Ca^{2+}的位置。配位数 $CN^+=4$；$CN^-=8$，晶胞组成中阴离子 $=8\times1/8+6\times1/2=4$，阳离子$=4+4=8$。

属于反萤石结构的晶体有：Li_2O；Na_2O；K_2O 等 。

4. 金红石型结构

晶体名称：金红石

晶体化学：TiO_2

晶体结构：四方晶系，a＝0.459nm；c＝0.296nm；Z＝2，对称型为 L^44L^25PC。

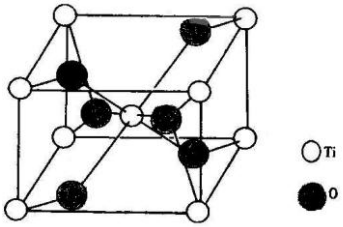


图 6－11　金红石晶体结构

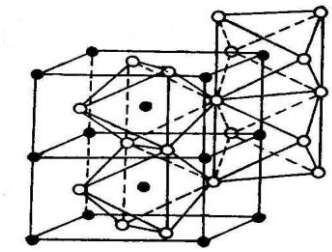


图 6－12　金红石晶体结构中[TiO_6]八面体链的排列

格子类型：四方原始格子。Ti^{4+}位于结点位置，体心的 Ti^{4+}属另一套格子。O^{2-}处在一些特殊位置上（图 6－11），金红石型结构可认为是：O^{2-}离子作变形的六方密堆积，Ti^{4+}离子填充 1/2 的八面体空隙中；或看成是：Ti^{4+}离子按四方原始格子的形式排列，O^{2-}离子填充在所形成的三角形空隙中，因此，配位数 $CN^+=6$；$CN^-=3$。[TiO_6]八面体连接方式为共棱方式连接成链，晶胞中心链和四角的[TiO_6]八面体链的排列方向相差 90°，链与链之间以共顶方式再相连（图 6－12）。

质点坐标：Ti^{4+}：000；$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$；

O^{2-}：uu0；(1-u)(1-u)0；$(\frac{1}{2}+u)(\frac{1}{2}-u)1$；

$(\frac{1}{2}-u)(\frac{1}{2}+u)\ \frac{1}{2}$；其中 u＝0. 31

同结构的晶体：GeO_2；SnO_2；PbO_2；MnO_2；MoO_2；NbO_2；WO_2；MnF_2；MgF_2；CoO_2

5. 碘化镉型结构

晶体名称：碘化镉

晶体化学：CdI_2

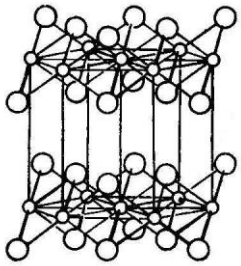


图 6－13　碘化镉晶体结构

大球为 I^-；小球为 Cd^{2+}

晶体结构：三方晶系 a＝0.424nm；c＝0.684nm；　Z＝1，

空间格子：（图 6－13）Cd^{2+}离子占有六方原始格子的结点位置，I^-离子交叉分布于三个 Cd^{2+}离子三角形中心的上下方；相当于两层 I^-离子中间夹一层 Cd^{2+}离子，构成三层为一单位的复合层。配位数 $CN^+=6$；$CN^-=3$，复合层与

复合层之间为范德华力，呈层状结构。层内由于极化的作用 Cd—I 间为具有离子键的共价键，键力较强。该结构表现出明显的层状结构特征，层间的范德华力较弱，而呈现出平行于（0001）的解理。

质点坐标：Cd^{2+}：000

I^-：$\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ u$；$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ (u-\frac{1}{2})$；其中 u＝0.75

同结构的晶体：$Ca(OH)_2$；$Mg(OH)_2$；CaI_2；MgI_2

四、A_2X_3型晶体

A_2X_3 型晶体的结构按半径比可以分成好几种型式，这里仅介绍其中的刚玉型结构。

刚玉型结构

晶体名称：刚玉

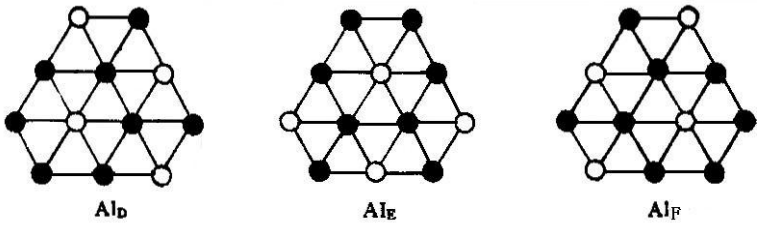
晶体化学：α －Al_2O_3

晶体结构：三方晶系；a＝0.514nm，α ＝55°17′；Z＝2 （菱面体晶胞）

对称型 $L^3 3L^2 3PC$。

如果用六方大晶胞表示，则 a＝0.475nm，c＝1.297nm，；Z＝6

空间格子：O^{2-}离子按六方密堆积的方式排列，形成 ABAB…重复的规律，因为 Al^{3+}与 O^{2-}的数目不等（2:3），所以只有三分之二的八面体空隙被填充。故 Al^{3+}离子充填于 2/3 的八面体空隙中，才可使其化学式保持为 Al_2O_3。而 Al^{3+}的分布应具一定的规律，即在同一层和层与层之间，Al^{3+}离子之间的距离保持最远，这是符合鲍林规则的。否则，由于 Al^{3+}离子位置的分布不当，出现过多的 Al-O 八面体共面的情况，将对结构的稳定性不利。根据球体的几何密堆积的具体情况，符合要求的 Al^{3+}离子分布有三种形式（图 6—14）Al_D，Al_E，Al_F，Al^{3+}离子在 O^{2-}离子的八面体空隙中，只有按 Al_D，Al_E，Al_F……这样的次序排列才满足 Al^{3+}离子之间的距离最远的条件。现在，按 O^{2-}离子紧密堆积和 Al^{3+}离子排列的次序来看，在六方晶胞中应该排几层才能重复。设按六方紧密堆积排列的 O^{2-}离子分别为 O_A（表示第一层），O_B（表示第二层），则α －Al_2O_3 结构中氧与铝排列次序可写成：



实球为 Al^{3+}；空心球为空隙

图 6—14 α －Al_2O_3 中 Al^{3+}的三种不同排列方式

$O_A Al_D O_B Al_E O_A Al_F O_B Al_D O_A Al_E O_B Al_F O_A Al_D O_B$

从排列次序看，只有当排列第十三层时才出现重复。

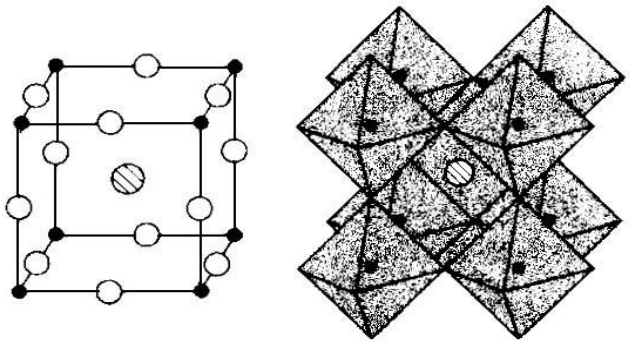
键性：具有离子键性质的共价键。

性质：硬度=9；熔点为 2050℃ 。是构成高温耐火材料和高绝缘电陶瓷及集成电路基板的主要物相，为现代电子工业的“载体”。刚玉砖和坩锅是熔制玻璃时所需要的耐火材料，对 PbO 和 B_2O_3 含量高的玻璃具有良好的抗腐蚀性能。

同结构的晶体：α －Fe_2O_3、Cr_2O_3、Ti_2O_3、V_2O_3 及 $FeTiO_3$ ；$MgTiO_3$；$PbTiO_3$

五、ABO_3型晶体

在这类晶体中以钙钛矿（$CaTiO_3$）和方解石（$CaCO_3$）为例，介绍于下。



a b

图 6—15 钙钛矿晶体结构

a 为结构图；b 为离子配位情况

1. 钙钛矿型结构

钙钛矿结构的通式为 ABO_3，其中 A 代表二价金属离子，B 代表四价金属离子。它是一种复合氧化物结构，这种结构也可以是 A 为一价金属离子，而 B 为五价金属离子。现以钙钛矿为例讨论之。

晶体名称：钙钛矿

晶体化学：$CaTiO_3$

晶体结构：钙钛矿在高温时属立方晶系：a＝0.385nm，Z＝1；在降温时，通过某个特定温度后将产生结构的畸变使立方晶格的对称性下降，600℃以下为正交晶系：a＝0.573nm，b＝0.764nm，c＝0.544nm，Z＝4，对称型 $3L^2 3PC$。

空间格子：从分布看（图 6-15）：Ca^{2+}离子占有立方面心格子的角顶位置，O^{2-}离子则占有立方面心的面心位置。因此，$CaTiO_3$ 的结构可看成：由 O^{2-}离子和半径较大的 Ca^{2+}离子共同按立方紧密堆积的方式排列，Ti^{4+}离子充填于 1/4 的八面体空隙中，形成$[TiO_6]$配位八面体。该八面体相互间在直立方向上以角顶相连形成链，在横向上靠链中侧向的 O^{2-}离子再彼此连接，最终成为三维的空间结构。填充在$[TiO_6]$八面体空隙中的 Ca^{2+}离子，被 12 个所包围，因此，Ca^{2+}的配位数为 12，O^{2-}的配位数为 6（四个 Ca^{2+}和二个 Ti^{4+}），Ti^{4+}的配位数为 6。钙钛矿为离子晶体。

质点坐标：Ca^{2+}　000，001，010，100，110，011，101，111

O^{2-}　$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$，$1\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}1\frac{1}{2}$，$\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$

Ti^{4+}　$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

种类：若以 r_A 代表 ABO_3 型结构中离子半径较大的 A 离子半径，r_B 代表离子半径较小小的 B 离子半径。r_O 代表氧离子半径，在钙钛矿结构中，这三种离子半径之间存在如下的几何关系：

$$r_A+r_O=\sqrt{2}\,(r_B+r_O) \qquad (2—1)$$

经实际晶体的测定发现，AB 离子的半径都可以有一定范围的波动。只要满足下式即可。

$$r_A+r_O=t\sqrt{2}\,(r_B+r_O) \qquad (2—2$$

其中 t 为容差因子，其值为 0.77 一 1.10，钙钛矿结构都能稳定。由于钙钛矿结构中存在这个容差因子，加上 A、B 离子的价数不一定局限于二价和四价，因此，钙钛矿结构所包含的晶体种类十分丰富，属于钙钛矿型结构的主要晶体大约有 30 余种。

应用：钙钛矿型结构在高温时属于立方晶系，在降温时，对称性下降。如果在一个轴向发生畸变(C 轴略伸长或缩短)，就由立方晶系变为四方晶系；如果在两个轴向发生畸变，就变为正交晶系；若不在轴向而是在体对角线[111]方向发生畸变，就成为三方晶系菱面体格子。这三种畸变，在不同组成的钙钛矿结构中都可能存在。由于这种畸变，使一些钙钛矿结构的晶体产生自发偶极矩，成为铁电和反铁电体。从而具有介电和压电性能，这一性质在现代材料研究中已得到了广泛的应用。

2. 方解石型结构

晶体名称：方解石

晶体化学：$CaCO_3$

晶体结构：三方晶系，a＝0.641nm，α ＝101° 55′ ；Z＝4。对称型 $L^3 3L^2 3PC$。

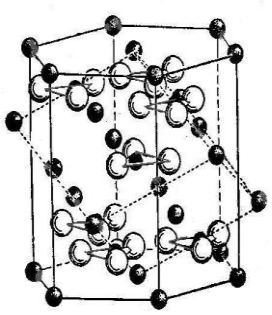


图 6－16　方解石晶体结构

空间格子：为变形了的 NaCl 结构型式。$[CO_3]^{2-}$离子按近似于立方密堆积的形式排列，变形后，形成菱形面心格子（图 6－16）。Ca^{2+}充填于阴离子所形成的变形八面体空隙之中，所以，Ca^{2+}的配位数为 6，而$[CO_3]^{2-}$离子本身则是以三个 O^{2-}离子围绕 C 周围，在一个平面上成一等边三角形。因此，C 的配位数为 3。

具体的变形过程为：将 $CaCO_3$ 之中的 Ca^{2+}离子与$[CO_3]^{2-}$离子分别用 NaCl 结构中的 Na^+及 Cl^-来替代；再把 NaCl 结构中的 L^3 轴直立，进行压扁，直至边间角不是 90°而为 101°55′时为止。即是方解石的结构。

$$\begin{matrix} Na^+-Cl^- \\ Ca^{2+}-[CO_3]^{2-} \end{matrix} \xrightarrow[\text{变形}]{\text{沿 } L^3 \text{ 压扁至 } 101^\circ} CaCO_3 \text{ 结构}$$

性质：H＝3，双折射率大，透明（冰州石）— 半透明，比重 2.6，随温度其标型特征发生变化。

同结构的晶体：Ca^{2+}可被 Mg^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Sr^{2+}、Pb^{2+}、Ba^{2+}代替，形成类质同像。

六、AB_2O_4型晶体

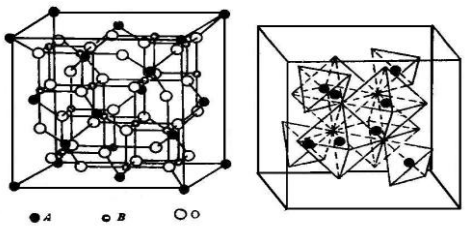
在该类型中，重点介绍尖晶石型结构和磁铁矿型结构。

1. 尖晶石 AB_2O_4 型结构

晶体名称：尖晶石

晶体化学：通式 AB_2O_4，A 代表二价阳离子；B 代表三价阳离子。

晶体结构：立方晶系，a＝0.808nm，Z＝8，对称型 $3L^44L^36L^29PC$。



a　　b

图 6－17　尖晶石晶体结构及结构中多面体连接方式

空间格子：图 6—17a 给出了尖晶石型晶体结构的晶胞。其中 O^{2-}离子可看成是按立方紧密堆积排列。二价阳离子 A 充填于 1／8 的四面体空隙中，三价阳离子离子 B 充填于 1／2 的八面体空隙中，图 6—17b 是单位晶胞中配位多而体的连接方式。其中八面体之间是共棱相连，八面体与四面体之间是共顶相连。若 A 为 Mg^{2+}离子，B 为 $A1^{3+}$离子，即为镁铝尖晶石结构。对于这种：二价阳离子分布在 1／8 四面体空隙中，形成$[MgO_4]$四面体，三价阳离子分布在 1／2 八而体空隙中，形成$[AlO_6]$八面体。这一类型的尖晶石，称为正尖晶石。

2. 反尖晶石型结构

晶体化学：通式 $B(AB)O_4$，A 代表二价阳离子；B 代表三价阳离子。

晶体结构：立方晶系，a＝0.808nm，Z＝8，对称型 $3L^44L^36L^29PC$。

空间格子：结构中二价阳离子与三价阳离子充填的空隙类型与正尖晶石型相反，即如果二价阳子分布在八面体空隙中，而三价阳离子一半在四面体空隙中，另一半在八面体空隙中的尖晶石，称为反型尖晶石。例如 $MgFe_2O_4$(镁铁尖晶石)，其中 Mg^{2+}离子不在四面体中，而在八面体空隙中形成$[MgO_6]$，Fe^{3+}离子一半在四面体形成$[FeO_4]$，一半在八面体空隙中形成$[FeO_6]$。具反型尖晶石结构的晶体往往具有磁性。例磁铁矿等。

尖晶石结构中—般 A 离子为二价，B 离子为三价，但这并非是尖晶石型结构的决定条件。也可以有 A 离子为四价，B 离子为二价的结构。主要应满足 AB_2O_4 通式中 A、B 离子的总价数为 8。尖晶石型结构所包含的晶体有—百多种，其中用途最广的是铁氧体磁性材料。

究竟哪些尖晶石是正型，哪些是反型，这主要从晶体场理论来解释，即决定于 A、B 离子的八面体择位能的大小。哪种离子的八面体择位能大，那种离子就优先进入八面体空隙。若 A 离子的八面体择位能小于 B 离子的八面体择位能，则生成正型尖晶石；反之为反型尖晶石结构。这一现象可用晶体场理论来解释。

尖晶石用途：广泛应用的是铁氧体磁性材料，同时在陶瓷颜料中也常用到。例：海碧：$CoAl_2O_4$，合成温度：1200℃；孔雀蓝：$[(Co,Zn)O(Cr,Al)_2O_3]$，合成温度：1300℃；铬铝桃红：$[ZnO,(Al,Cr)_2O_3]$，合成温度：1200℃。

需要说明的是，在以上叙述典划结构时运用了决定晶体结构的一些因素进行讨论，但仍然缺乏定量的关系来分析决定晶体结构的因素。对此，—些晶体化学家提出了使用键参数函数的方法来判断晶体的结构。主要用电荷、半径比之和与电负性的差值和正、负离子半径比的乘积为坐标，分别算出 AB 型和 AB_2 型晶体的键参数值后作图。按键参数对晶体结构分类，可得到较好的规律性。虽然还不能给出精确的定量关系，但对于理解晶体结构和决定晶体结构的因素是有帮助的。

第七章　矿物的化学成分及化学性质

矿物的化学成分是组成矿物的物质基础，是决定矿物各项性质的最基本因素之一。任何矿物均具有一定的化学组成。因此，它不但是区别不同矿物的重要标志，而且也是人们利用矿物作为工业原料的一个重要方面。此外，由于矿物是岩石的构成单位，它的化学性质在一定程度上常是控制岩石强度及其抗风比能力等的重要因素，所以它也是对各种工程建筑发生影响的一个不可忽视的条件。因此，矿物的化学成分和化学性质在理沦和实践上都是矿物学研究的重要课题之一。

在前一章中，已经讨论过有关晶体结构及其与化学组成之间的某些关系，本章将就矿物的化学组成特点及其性质——矿物的化学成分类型、矿物化学组成的一般特征、矿物化学式的书写和计算以及矿物的某些化学性质等，分别介绍如下：

一、矿物的化学成分类型

自然界的矿物，就其化学组成来说，大体可分为两类：一类是单质，即由同一种元素构成的矿物，如自然金 Au、金刚石 C 等；另一类是化合物，即由多种离子或离子团构成矿物。在此类化合物中有：由一种阳离子和一种阴离子组成的简单化合物，如石盐 NaCl、方铅矿 PbS 和赤铁矿 Fe_2O_3 等；由一种阳离子同一种络阴离子（酸根）组成的称为单盐比合物，如方解石 $Ca[CO_3]$、镁榄橄石 $Mg[SiO_4]$、重晶石 $Ba[SO_4]$等，由两种以上的阳子与同种阴离子或络阴离子组成的复化合物，如黄铜矿 $CuFeS_2$、白云石 $CaMg[CO_3]_2$ 及大部分硅酸盐类矿物等，其中含络阴离子的复化合物称为复盐。复化合物的组成可以看成由两种或两种以上的简单化合物或单盐以简单的比例组合而成，例如黄铜矿 $CuFeS_2$、可看成是 CuS 和 FeS 的组合；白云石为 $Ca[CO_3]$和 $Mg[CO_3]$的组合。后者也可以用最简单氧化物形式表示成 $CaO \cdot MgO \cdot 2CO_2$ 的组合。实际上，矿物组成的湿化学分析结果，通常是以简单的氧化物形式表示的。

矿物都有一定的化学组成，但是自然界的矿物其组成绝对固定者极少，大多数矿物的化学组成可在一定范围内发生变化。组成可变的矿物，按引起成分变化的原因可归为四类：一是类质同象矿物；一是含沸石水或层间水的矿物；一是胶体矿物；另一类是非化学计量的矿物。关于类质同象矿物中成分的变化，显然应遵守类质同象代替的规律，如果把构成类质同象代替关系的诸元素作为一个统一的部分来看待的话，该类矿物的化学组成仍然遵

守定比定律和倍比定律的关系，并可由一定形式的化学式来表示，如榄澉石(Mg，Fe)[SiO_4]、闪锌矿(Zn，Fe)S等，至于胶体矿物和含沸石水或层间水等含水矿物在化学成分上的特点，将在以后叙述。关于非化学计量的矿物，它是一类化学组成不符合定比定律和倍比定律的一些结晶质矿物。例如磁黄铁矿($Fe^{2+}_{1-x}S$)就是这类矿物的一个典型代表。在这个矿物中 Fe 原子数常少于 S 原子数，而且两者的原子数不符合化合比。这种现象的产生，通常是由于这类矿物的晶体结构中存在有 Fe^{2+}缺位造成的。

二、胶体矿物的化学组成特点

地壳中的矿物，除了大部分可依靠肉眼或显微镜能分辨的显晶质体以外，还有一部分属于超显微的隐晶质体（即在光学显微镜下也不能区别其晶粒的矿物），即通常所称的胶体矿物。它是一种物质的微粒（粒径 1nm 一 100nm）分散于另一种物质中所形成的混合物。由于它们的颗粒太细小，颗粒与颗粒之间又是呈无规则的杂乱排列的，因而，在外形上不能自发地形成规则的几何多面体形态，各项宏观性质都具有统计的均一性和各向同性的特点。所以，通常胶体矿物都被作为非晶质体来对待。

胶体矿物是由胶体形成的。我们知道，胶体是由分散相和分散媒所组成的一种不均匀的分散系。分散相和分散媒可以具有各种物态（固态、液态、气态），同时它们可以有不同的组合。其中分散媒远多于分散相的胶体称为胶溶体，若分散相为固体且数量很多，以至各个分散相质点好象彼此粘着，而分散媒仿佛只占有分散相质点的剩余空间一样，整个胶体呈肉冻状、胶状或玻璃状的凝固态者，则称为胶凝体。

固态的胶体矿物基本上只有水胶凝体和结晶胶凝体两种。前者其分散媒为水，分散相是固体，即胶体粒子。例如蛋白石（二氧化硅的胶凝体），褐铁矿（氢氧化铁的胶凝体）等，而后者的分散媒为结晶质，分散相则为气体、液体、固体均可。最常见者是那些各种通常是无色不透明而被染成各种颜色或浑浊的矿物，如红色的重晶石（含氧化铁分散相），黑色方解石（含硫化物或有机质分散相）、乳石英（含气体分散相）等等。对于结晶胶溶体，通常都把它作为结晶体对待，而把分散于其中的分散相看成是包含于晶体中的杂质。因此，在矿物学中通常所说的胶体矿物，实际上都是指以水作为分散媒，以固相作为分散相的水胶凝体。胶体矿物由于其中的胶体粒子具有非常小的粒径（1nm 一 100nm），比表面积（总表面积与其体积之比）极大，从而具有很大的表面能。为了降低表面能，一种途径是使胶粒合并，以减小其比表面积；另一种途径就是吸附其它的物质。在前一种作用过程中，伴随着胶粒的合并并排除其间的水分，最终导致胶体矿物的晶质化。这种作用称为胶体的老化或晶化。后一种作用的结果是使在胶休粒子核的周围形成一个双离子层。例如用氯化铁水解而得到的氢氧化铁溶胶中，胶核[$Fe(OH)_3$]带有正电荷，这是由于它吸附着 FeO^+或 Fe^{3+}离子的缘故（当 $FeCl_3$十 $3H_2O$—$Fc(OH)_3$+3HCl 的同时，还生成一些 FeOCl，这里的 FeO^+就是 FeOCl 电离而产生的）。吸附了离子后的胶核还能把一部分带相反电荷的离子紧紧拉在它的周围，所有这些离子在胶核外面形成吸附层，同时另一些带相反电荷的离子则距胶核较远，与其联系比较松散，称之为扩散层。咬核、吸附层和扩散层总合起来称为胶团或胶体粒子，上述氢氧化铁胶体离子的结构如图 7一 l 所示。

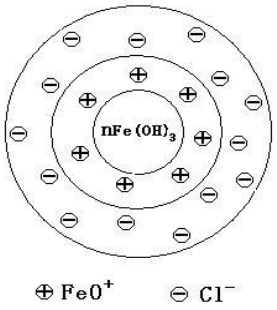


图 7—1　氢氧化铁胶体粒子的结构示意图

胶体粒子可以吸附介质中的离子，同时披吸附的离子在种类和数量上变化的范围比较大，加之构成胶体的分散相和分散媒的含量比也不固定，这就造成胶体矿物化学组成的复杂化和不固定性。不过，许多胶体的吸附作用常常是有选择性的，不同的胶体只吸附一定的物质，而对其它物质吸附很少或完全不吸附。根据胶体质点带有正、负电荷的不同，将胶体分为正胶体和负胶体两种，负胶体吸附介质中的阳离子，如 MnO_2 负胶体可以吸附 Cu^+、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、K^+、Li^+等 40 余种阳离子，正胶体吸附介质中的阴离子，如 $Fe(OH)_3$ 正胶体能吸附 V、 P、As、Cr（呈络阴离子形式）等元素。因此，胶体矿物化学成分的变化还有某些规律可循。值得注意的是，胶体的选择吸附常常对某些有用元素的富集具有重要意义，如上述的 MnO_2 胶体之吸附 Ni^{2+}、Co^{2+}等，当其达到一定量的富集时，便具有工业价值。

在自然界中，胶体矿物除少数形成于热液作用及火山作用外，绝大部分形成于表生作用中。表生作用中胶体矿物的形成，大体经历了两个阶段。首先是出露地表的矿物或旷物集合体，在风化过程中由于机械破碎和磨蚀而形成胶粒大小的质点（主要是结晶质的），当它们分散于水中即成为胶体溶液（水胶溶体）；然后胶体溶液在迁移

过程中或汇聚于水盆地后，或因与带有相反电荷的质点发生电性中和而沉淀，或因水分蒸发而凝聚，从而形成各种胶体矿物（水胶凝体）。这个作用过程称为胶体溶液的凝结或胶凝。

已经形成的胶体矿物，随着时间的推移或热力学因素的改变，进一步发生脱水作用，颗粒逐渐增大而成为隐晶质，最终可转变成为显晶质矿物，由胶体晶化而形成的晶质矿物特称为变胶体矿物。变胶体矿物往住可以保留原胶体矿物的外貌，根据外貌特征，人们可以推测它原先是胶体矿物。此外，胶体矿物在晶化的过程中，伴随脱水作用发生体积的收缩，并使矿物的硬度及承压能力增大。这种特性是值得水文地质和工程地质工作者注意的。

三、矿物中的“水”

在很多矿物中，水是很重要的化学组成之一，并且它对矿物的许多性质有级最要的影响。但是，水在矿物中的存在形式却是很不相同的。在一些矿物中，水是以中性水（H_2O）分子形式存在的，它们之中有的在矿物晶体结构中起着结构单位的作用，其数量一定，如石膏 $Ca(H_2O)_2[SO_4]$中的水；而有的仅仅是被吸附在矿物颗粒的表面或缝隙中，其数量不定，与矿物的晶体结构关系不太密切甚至根本没有关系。另外一些矿物，如白云母 $K\{AI_2[AISi_3O_{10}](OH)_2\}$、水云母$(K,H_3O)\{AI_2[AISi_3O_{10}](OH)_2\}$等，它们通常也被称为含水矿物，但这里并不存在真正的水分子—H_2O，而是以$(OH)^-$和$(H_3O)^+$的形式像普通的离子一样存在于矿物的晶体结构中，除非矿物晶体结构破坏，否则它是不会以中性水分子形式出现的。因此，根据水在矿物中的存在形式和它与晶体结构的关系，可将矿物中的“水”，分为吸附水、结晶水、结构水三种基本类型，和性质介于吸附水与结晶水之间的层间水和沸石水两种过渡类型。

1．吸附水

纯粹是由表面能而吸附存在于矿物表面或缝隙中的普通水，称为吸附水。其中附着于矿物颗粒表面的称为薄膜水；充填在矿物个体或集合体间细微裂隙中的称为毛细管水；作为分散媒吸附在胶粒表面上的称为胶体水。

在矿物中吸附水的含量一般随温度的不同而变化，它与矿物的晶体结构没有关系，仅以徽弱的力与矿物联系着，在常压下，当加热到 100—110℃时，可全部从矿物中逸出。在单矿物化学全分析资料中，这种水以 H_2O 表示，它不计入矿物的化学成分，一般在矿物化学式中都不予列出。但由于胶体水是水胶疑体矿物本身的固有特征，所以应当作为—-种重要的组分列入矿物的化学成分，如蛋白石 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 中的水就属于这种类型。水分子有的系数 n 是表示 H_2O 与 SiO_2 之间在数量上没有一定的比例关系，即胶体水在矿物中的含量是可以变化的。在常压下，使胶体水从矿物中完全逸出，一般需要比较高的温度(100—250℃)。

矿物中吸附水的存在，对矿物的风化起着很重要的作用。

2．结晶水

结晶水是以中性水分子—H_2O 的形式存在于矿物晶格的一定位置上的水。这种水常不仅以一定的配位形式环绕着阳离子，而且其数量与矿物的其它组分的含量成简单的比例关系，如石膏 $Ca(H_2O)_2[SO_4]$，苏打 $Na_2(H_2O)_{10}[CO_3]$等中的水，即属这种类型。

结晶水大都出现在具有大半径络阴离子的含氧盐矿物中。这种现象，从阴、阳离子成稳定结构时其半径大小必须相互适应的晶体化学原理是不难加以解释的。因为，与大半径络阴离子相适应的势必也是大半径的阳离子，倘若成矿介质缺乏这种阳离子，而大量存在的却是与络阴离子的电价适应但半径较小的阳离子时，在这种情况下，小半径的阳离子在不改变电价的同时借助水化使自身体积加大，从而与大的络阴离子组成稳定的化合物，例如，六水硫镍矿 $Ni(H_2O)_6[S0_4]$，就是这种现象的一个最明显的实例。在这里$[SO_4]^{2-}$的半径为 0.295nm，Ni^{2+}的半径为 0.077nmÅ，二者相差很大(0.218nm)，不能形成一种稳定结构。于是，在不改变 Ni^{2+}离子电价的前提下，借助六个水分子的包围来加大它的体积，由此与$[SO_4]^{2-}$构成六水硫镍矿。

结晶水，由于它扮演着结构单位的角色，因而受晶格的约束力比吸附水要大得多。欲使这样的水从晶格中释放出来，就需要有比较高的温度，一般都在 200—500℃之间，个别矿物（如透视石）甚至可高达 600℃。一些含结晶水的矿物，由于其中结晶水与晶格联系的紧密程度不同，因此，在加热过程中，从晶格中析出结晶水时的温度也不相同。如有的矿物当加热到某一温度时，晶格中的结晶水一次全部释放出来，而有的则不然，失水过程可表现出分期性。前者如芒硝 $Na_2(H_2O)_{10}[SO_4]$，当温度在 33℃以上时，其中的 10 个结晶水全都脱离晶格，此时芒硝便变为无水芒硝 $Na_2[SO_4]$；后者如石膏 $Ca(H_2O)_2[SO_4]$。从 80℃开始脱水，到 120℃时，脱去原结晶水的 3/4，

形成具有成分为 $Ca(H_2O)_{1/2}[SO_4]$的半水石膏，当温度继续升高别 130℃时，半水石膏中的水全部脱去成为硬石膏 $Ca[SO_4]$。由上述二例可见，伴随着结晶水的脱失，原矿物的晶体结构都要发生破坏或被改造，从而重建新的晶格成为另一种矿物。

3．结构水

结构水也称化合水，是以$(OH)^-$、$(H_3O)^+$离子的形式存在于矿物晶格中的“水”，其中尤以$(OH)^-$最为常见。如高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$，水云母$(K,H_3O)\{AI_2[AISi_3O_{10}](OH)_2\}$等中的“水”，就属这种类型。

结构水在晶格中占据严格的位置并有确定的含量比，与其它离子的联结也相当牢固（但$(H_3O)^+$离子除外）。因此，除非在高温（一般均在 600—1000℃之间），结构遭到破坏的情况下，是不会结合成 H_2O 分子自晶格中逸出的。

和结晶水一样，结构水的失水温度也依矿物的种类不同而异。例如，高岭石的失水温度为 580℃，而滑石 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$，则为 950℃。有些矿物的结构水，只一次即可全部析出，有的则分几次，每次都有一个确定的温度与之对应。例如镁蛎绿泥石在 610℃时，析出“水镁石层”中的$(OH)^-$，而后在 820℃时，再析出八面体层中的$(OH)^-$。由于结构水是占据晶格位置的，所以脱水后晶格破坏是必然的。

据上所述，含结晶水和结构水的矿物，由于它们在受热过程中都有一个或几个固定的脱水温度，因此，运用热重分析法测定它们各自的脱水温度和相应的脱水量（重量%）即可准确地鉴定这类矿物。

4、层间水

层间水是以中性水分子形式存在子某些具有层状结构的硅酸盐矿物中的水。在这里水分子呈层状分布于矿物晶体的结构层之间，并参与矿物晶格的构成，但数量可在相当大的范围内变动。这是因为某些层状硅酸盐矿物如蒙脱石等，在其结构层本身的电价未达到平衡，在结构层的表面还有过剩的负电荷，这部分过剩的负电荷还要吸附其它金属阳离子，而后者又再吸附水分子，从而在相邻的结构层之间形成水分子层，即层间水。显然这种水的多少与吸附阳离子的种类有关，如在蒙脱石中，当吸附阳离子为 Na^+时在结构层之间常形成一个水分子层；若为 Ca^{2+}，则经常形成两个水分子厚的水层。除此之外，层间水和吸附水类似，它的含量还随外界温度、湿度的变化而变化，即随温度与湿度的变化，水可以被吸入或排出。因此，层间水的性质介于结晶水与吸附水之间。

含有层间水的矿物，结构层之间的距离常随含水量的变化而改变，如蒙脱石吸水后晶胞的 c 值随可由 0.96nm 剧增到 2.84nm，因而具有吸水膨胀的特性。而有的含层间水的矿物，由于层间水的存在，在加热时因水的气化压力可使层间距离扩大，从而表现出热膨胀性，如蛭石。层间水的脱水温度一般在 100 一 250℃之间。层间水脱失后，矿物同有的层状结构并不因之而破坏，但却可使它的层间距离缩小，比重和折射率增高。

最后还应当指出，某些矿物中的层间水，常可被一些极性有机分子溶液所置换。层间水的这一特性对石油等的形成以及对某些含层间水矿物的应用都具有重要的意义。

5．沸石水

以中性水分子存在于沸石族矿物晶格中的水，故称为拂石水。这种水就其性质来说和层间水类似，也是介于结晶水与吸附水之间的一种特殊类型。沸石族矿物晶体结构的特点之一是都存在有大小不等的孔道，水分子就存在于这些孔道之中（详见第十六章沸石族矿物）。分子则别常集结在占据晶格一定位置的阴离子周围，并与之发生配位，其含量有一个最高的上限值。此数值与矿物其它组分的含量有简单的比例关系，然而，沸石晶格中的各种孔道都是与外界相通的，因此随外界温度和湿度的改变，水可以通过孔道逸出或进入，即沸石水的含量也可在一定范围内变化。

沸石族矿物一般从 80℃开始失水，至 400℃时水全部析出。其析出过程是连续的。失水后原矿物的晶格不发生变化，只是它的一些物理性质—透明度、折光率和比重随失水量的增加而降低。失水后的沸石仍能重新吸水，并恢复到原来的含水限度，从而再现矿物原来的物理性质。

含有层间和沸石水的矿物，大部具有吸附性阳离子，而这些吸附性阳离子又可伴随着水分子的逸出或进入与介质中的阳离子发生交换，所以通常把这种吸附性阳离子又称为可交换阳离子，此类矿物的这种特性称为阳离子交换性质。

综上所述，除吸附水外，其它形式的水郁是矿物的重要组成，并随其在矿物中的存在形式和性质不同，对矿物的晶体结构和物理性质产生不同的影响，含层间水及佛石水的矿物的阳离子交换性质又是引起此类矿物化学成分变化的重要原因，并从而具有某种实用价值，所以详细研究水在矿物中的特性是很重要的，尤其对于从事石油、

水文及工程地质的工作者的本身业务来说，掌握上述各种水的特性将更具有特殊的意义。

四、矿物的化学式

为了表示组成矿物的各种成分的数量比以及它们在晶格中的赋存状态、相互关系和晶体结构特征等，都需要有一个合理的明确表示矿物组成的化学式。

将矿物的化学组成用元素符号按一定原则表示出来，就构成了矿物的化学式。它是以单矿物的化学全分析所得各组分的相对百分含量为基础而计算出来的。通常表示方法有二，即实验式和结构式（晶体化学式）。

1．实验式

只表示矿物中各组分数量比的化学式，称为实验式。如 $CuFeS_2$（黄铜矿）和 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$（绿柱石）等；以实验式表示的矿物化学式，由于形式简洁，所以在配平化学反应方程式时经常使用，对于含氧盐矿物，也可以用氧化物的组合形式来表示，如绿柱石就可以写成 $3BeO \cdot A1_2O_3 \cdot 6SiO_2$。

实验式的计算过程是：先用单矿物化学全分析所得的各组分重量百分数除以各相应组分的原子量（或分子量），将所得商数化为简单整数比，最后用这些整数标定各相应组分的相对含量。现举例说明之（见表 7－1、7－2）。

表示矿物化学成分的实验式，计算简单，书写方便，而且也便于记忆。但存在以下缺点：

首先，它忽略了矿物中的次要成分，而一些次要成分的存在往往对矿物的性质及用途有着重要的影响。因此是不应忽略的；其次，实验式不能反映出矿物中各组分之间的相互结合关系，尤其对成分复杂的矿物，还可能引起误解，如上述绿柱石中，就根本不存在如此 BeO、Al_2O_3 和 SiO_2 形式的独立分子。

2．结构式（又称晶体化学式）及其书写原则

为了克服上述实验式的弊端，通常使用一种既能表明矿物中各组分的种类及其数量比，又能表明它们在晶体结构中的相互关系及其存在形式的化学式，这就是所谓的结构式或晶体化学式。结构式是以单矿物的化学全分析和 X 射线结构分析等实验资料作基础，并以晶体化学基本原理为依据计算出来的。由于它能反映出矿物成分与结构之间的关系，所以在矿物学、晶体化学和固体物理学等学科中被普遍采用。

表 7－1　黄铜矿实验式的计算过程

成分	含量百分比（化学全分析结果）	原子数		原子数比例（近似值）	化学式
		换算（以原子量除）	结果		
Cu	34.40	34.40/63.5	0.541	1	$CuFeS_2$
Fe	30.47	30.47/56.0	0.544	1	
S	35.87	35.87/32.0	1.120	2	
合计	100.74				

表 7－2　绿柱石实验式的计算过程

成分	含量百分比（化学全分析结果）	分子数		原子数比例（近似值）	化学式
		换算（以分子量除）	结果		
BeO	14.01	14.01/25.1	0.5919	3	$3\,BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$
Al_2O_3	19.26	19.26/102.2	0.1884	1	或归并为
SiO_2	66.37	66.37/60.3	1.1007	6	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$
合计	99.64				

结构式的书写规则如下：

对于由单质元素构成的矿物：只写元素符号予以表示，如自然金—Au，金刚石一 C 等。若其中有类质同象代替的元素存在，则按数量多少依次排列，中间用逗点隔开，并用圆括号括起来，如银金矿—(Au，Ag)。

对于金属互化物：按金属性递减的顺序以左至右排列，如碲银矿—AgTe。砷铂矿—PtAs 等。

对子离子化合物：结构式书写的基本原则是阳离子在前，阴离子在后。具体的书写规则和代表的意义如下：

(1)阳离子写在化学式的最前面。当存在两种以上的阳离子时，要按碱性由强到弱的顺序排列，如白云石 $CaMg[CO_3]_2$，当阳离子为同一种元素而具有不同价态或具有不同配位体时，要将低价的置于高价离子之前，前者如磁铁矿 $FeFe_2O_4$：（即 $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$），后者如孔雀石 $CuCu[CO_3](OH)_2$。

(2)阴离子或络阴离子写在阳离子之后，络阴离子要用方括号将它括起来。如 $CaMg[CO_3]_2$，$CaMg[Si_2O_6]$（透挥石）等。

(3)若有附加阴离子时，将它写在主要阴离子或络阴离子的后面，如磷灰石 Ca5[PO4]3(F. C1)。

(4)互为类质同象的离子用圆括号括起来，并按其含量由多到少的顺序排列，中间用逗点分开，如铁闪锌矿(Zn，Fe)S；对于类质同象系列矿物，可写出它的两个端员组分，如镁橄榄石一铁橄榄石系列可写 $Mg_2[SiO_4]$一 $Fe_2[SiO_4]$。

(5)矿物成分中的“水”，分别按不同情况书写

①结构水写在化学式的最后，如高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$。

②结晶水用圆括号括起来写在与它相联系的阳离子后面，如 $Ni(H_2O)[SO_4]$。

③沸石水写在化学式的最后，但需用圆点分开，其含量以其上限为准。如钠沸石 $Na_2[Al_2Si_3O_{10}]\cdot 2H_2O$。

④层间水也用圆括号括起来，写在可交换阳离子的后面，如钠蒙脱石 $Na_{0.33}(H_2O)_4$ $\{(Al_{1.67}Mg_{0.33})[Si_4O_{10}](OH)_2\}$。

⑤吸附水不属于矿物本身的化学组成，在化学式中一般都不予表示。但胶体水是胶体矿物固有的特征，因此应该予以反映，由于其含量不定，故以 nH_2O 或 aq 表示之，写在化学式最后，也用圆点分开。如蛋白石 $SiO_2\cdot nH_2O$ 或 $SiO_2\cdot aq$。

最后，对于含有附加阴离子的层状硅酸盐矿物，属于结构单位层的部分要用大括号括起来，如上述钠蒙脱石的化学式等。

关于结构式的计算，由于矿物化学组成复杂程度的不同，而有不同的计算方法，经常使用的重要方法之一是所谓的以氧原子数为基准的氧原子计算法。运用这一方法的前提是已知矿物的化学全分析数据和矿物的化学成分通式；其理论基础主要是矿物单位晶胞中所含的氧原子数是固定不变的，它不依阳离子相互间的类质同象代替而改变；同时认为如果矿物中有其它附加阴离子 F^-、$C1^-$、S^{2-}等以类质同象代替氧，但不导致氧离子不足或过剩的结构发生。现举一例，具体说明其计算步骤（表 7 一 3）。

表 7－3　某地透灰石的晶体化学式计算表

组份	重量百分比	分子数	原子数		阳离子的原子系数
			氧原子	阳离子	
SiO_2	52.5	0.8696	1.7392	0.8696	1.920
TiO_2	0.72	0.090	0.0180	0.0090	0.019
Al_2O_3	2.54	0.0219	0.0747	0.0498	0.110
Fe_2O_3	1.81	0.0114	0.0342	0.0228	0.050
FeO	1.95	0.0271	0.0271	0.0271	0.059
MnO	0.64	0.0090	0.0090	0.0090	0.019
MgO	14.97	0.3713	0.3713	0.3713	0.819
CaO	24.38	0.4348	0.4348	0.4348	0.960
Na_2O	0.56	0.0090	0.0090	0.180	0.039
H_2O^-	0.11				
合计	100.18		2.7173		

单斜辉石的晶体化学式为：$XY[Si_2O_6]$

按氧原子数为 6 求得的公约数为：2.7173/6＝0.4529。

计算步骤：

(1)将各组分重量百分数除以该组分的分子量求出各组分的分子数；

(2)用每个组分的分子数乘上述该组分中的氧原子系数，求出每个组分的氧原子数；

(3)用每个组分的分子数乘上该组分的阳离子系数，求出每个组分的阳离子原子数；

(4)统计氧原子数总和；

(5)用氧原子数总和除以理论通式中的氧原子数，求出公约数；

(6)用各组分阳离子原子数除以公约数，其商数即为各组分的阳离子原子系数；

(7)参照通式并分析类质同象代替关系即可写出该单斜辉石的晶体化学式为：

$(Ca_{0.06}Na_{0.04})_{1.00}(Mg_{0.82}Fe^{2+}_{0.09}Fe^{3+}_{0.05}Al_{0.03}Ti_{0.02}Mn_{0.02})_{1.00}[(Si_{1.92}Al_{0.08})_{2.00}O_{6.00}]$

上式中写在同一圆括号内的各元素呈类质同象代替关系，各元素的原子数写在元素符号的右下角。元素符号间不再加逗号，写于圆括号之后下角的数字为圆括号内各元素原子数之和，这是化学式计算时的习惯表示方法。

五、矿物的化学性质

每种矿物都有一定的化学组成，矿物中的原子、离子或分子，通过化学键的作用处于暂时的相对平衡状态。当矿物与空气、水及各种溶液相接触时，将会产生一系列不同的化学变化，如氧化、分解和水解等，从而表现出一定的化学性质。由于各种矿物的化学组成和键性互不相同，所以表现的化学性质往往也有差异。其中与专业关系密切的主要有矿物的可溶性、氧化性及矿物与各种酸，碱的反应等。

1．矿物的可溶性

固体矿物与某种溶液相互作用时，矿物表面的质点，由于本身的振动和受溶剂分子的吸引，而离开矿物表面进入或扩散到溶液中去，这个过程称为矿物的溶解。矿物在溶解过程中已进入溶液中的质点与尚未溶解的固体矿物表面相碰撞时，又可能被矿物吸引而重回到它的表面上来，也即矿物重新结晶长大。在单位时间内，从固体矿物表面进入溶液的离子数和由溶液回到矿物上的离子数相等时，溶解和结晶就处于暂时的动态平衡状态，矿物就不再“溶解”。只有当溶解速度远大于结晶速度时，固体矿物才呈现出溶解现象。

水是分布最广的天然溶剂。由于水分子具有偶极性，其正负电荷中心相距为 0.39Å，故极易发生解离作用，即 $H_2O-H^+ + (OH)^-$。水介质的介电常数很高，对许多具有离子键的矿物有很强的破坏能力，能使之分解而溶于水。同时，水中常常溶解有氧、二氧化碳等物质，这样就更促使许多矿物加速溶解于水。但不同的矿物在水中的溶解度差别很大。矿物在纯水中的溶解度大小，主要受矿物的化学组成、晶体结构类型（主要是化学键的性质）和水的温度等因素的制约。一般情况下，具有共价键、金属键的矿物和由高电价、小半径的阳离子所组成的化合物或单质矿物水溶速度小；而由低电价、大半径的阳离子组成的具离子键的矿物水溶速度大；含$(OH)^-$和 H_2O 的矿物溶解度也大。水的温度升高，一般可加速固体矿物的溶解。而增大压力，因使反应向减小体积的方向进行，所以对大部分矿物来说会阻止它的溶解。

表 7—3 列举了部分硫化物和硫酸盐在水中的溶解度。不难看出同种金属的硫化物和硫酸盐在水中的溶解度有明显差异，硫酸盐的溶解度远大于硫化物的溶解度。这个例子充分说明，在其它条件相同或相近的情况下，化合物类型不同，溶解度明显不同，而同类比合物的溶解度，虽也有差异，但差别不太明显。一般讲来，在常温、常压下，卤化物、硫酸盐、碳酸盐以及含有$(OH)^-$和 H_2O 分子的矿物较易溶解于水中；而大部分自然元素矿物、硫化物、氧化物及硅酸盐矿物则难以溶解于水中。不过，需要指出的是，天然的水溶液与纯水性质有所不同，天然水的 pH 值、Eh 值以及含盐度等对矿物的溶解度都看重要的影响。例如，硫化物矿物在中性水中的溶解度很小或极难溶解，但在酸性水溶液及氧比条件下其溶解度显著增大，致使许多金属硫化物矿物在氧化带中形成易溶于水的硫酸盐，并使水溶液呈酸性，后者又可进一步加速矿物的溶解。

矿物在水中的溶解难易，直接影响着地表水及地下水的性质，并对地表岩石的风化、侵蚀以及某些有用元素的富集等都有密切的关系。

表 7—3　几种金属硫化物与硫酸盐的溶解度对比

硫化物	硫化物的溶解度 克分子/升（18℃）	硫酸盐	硫酸盐的溶解度		硫酸盐比硫化物的溶解度比值
			克分子/升	温度℃	

$Fe_{1-x}S$	53.60×10^{-6}	$Fe[SO_4]$	1.30	0	～20000
$Fe[S_2]$	48.89×10^{-6}	$Fe[SO_4]$	1.30	0	～20000
ZnS	6.65×10^{-6}	$Zn[SO_4]$	3.30	18	～500000
Cu_2S	13.10×10^{-6}	$Cu[SO_4]$	1.08	18	～82000
PbS	1.21×10^{-6}	$Pb[SO_4]$	1.3×10^{-4}	18	～107
Ag_2S	0.552×10^{-6}	$Ag_2[SO_4]$	2.5×10^{-2}	17	～45400

2．矿物的可氧化性

原生矿物，特别是含有变价元素（Fe、Mn、S 等）的矿物，当暴露地表或处于地表条件下的时候，由于受空气中的氧和溶有氧、二氧化碳的水的作用，使处于还原态的离子变为氧化态，如 Fe^{2+}变为 Fe^{3+}，S^{2-}或$(S_2)^{2-}$变为 S^{6+}等，从而导致原矿物的破坏，并形成一些在氧化环境中稳定的矿物。例如低价氧化物变成高价氧化物或氢氧化物；硫化物变成硫酸盐等等。或者当氧化作用进行得不彻底时，使矿物的表面特征发生改变。凡矿物遭受氧化改变原有性质的作用称之为矿物的氧化。

导致矿物发生氧化的原因，有内因和外因两个方面：

内因主要是指矿物的化学成分。当矿物中含有还原态的变价元素时，在氧化的条件下，这些元素便由还原态（低价）变为氧化态（高价）。这种离子电价的改变，就引起离子半径、配位数以及键力的变化，最终导致矿物结构的改变或者瓦解。被解离的离子或存在于真溶液中或重新组合形成新的矿物。因此，含有变价元素是矿物被氧化的内在依据。

引起矿物氧化的外部因素主要是大气中的氧和溶解有氧与二氧化碳的水。

氧是强的氧之剂，游离状态的氧具有很高的电负性，它可以从低价的变价元素离子中夺得电子，变为负离子，而使低价的金属正离子变为高价的正离子，从而导致低价氧比物变为高价氧化物或氢氧化物，如自然铁（Fe）一磁铁矿 $(Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4)$一赤铁矿$(Fe^{3+}{}_2O_3)$一针铁矿－[FeO(OH)]等；或从负离子硫中夺得电子使硫化物分解或变为硫酸盐，如

$$2Fe[S_2](\text{黄铁矿或白铁矿})+7O_2+H_2O-2Fe[SO_4]\ +2H_2SO_4$$

这个反应中生成物硫酸亚铁乃不稳定，还可进一步与氧发生反应，

$$4Fe[SO_4]+2H_2SO_4+O_2-2Fe_2[SO_4]_3+2H_2O$$

这一反应中生成的铁的硫酸盐溶液还可起氧化剂的作用，参与对硫化物的氧化作用。

$$2Fe[S_2]+ Fe_2[SO_4]_3-3Fe[SO_4]+ 2S\downarrow$$

由此可见，氧除了自身作为氧化剂外，在与矿物反应中还可衍生出新的氧化剂，参与对矿物的氧化作用。

空气中二氧化碳的含量为 0.03％（体积％），但 CO_2 极易溶解于水，它在水中的含量大约为空气中含量的几百倍至几千倍。含碳酸的水对矿物的破坏比纯水要大得多，可促使一些矿物氧化分解。如

$$(Mg，Fe)_2[SiO_4]+ 2CO_2-2(Mg，Fe)[CO_3]+SiO_2$$

此外，矿物的氧化还与矿物的共生组合有关。自然界中，硫化物是最容易氧化的，但金属硫化物的氧化速度并不相同，有快有慢。金属硫化物自然氧化的敏感度，其快慢次序如下所列：

$$Fe[AsS] > Fe[S_2] > CuFeS_2 > ZnS \quad > \quad PbS \quad > \quad Cu_2S$$

毒砂　黄铁矿　黄铜矿　闪锌矿　方铅矿　　辉铜矿

据研究，当方铅矿、闪锌矿等与黄铁矿同时存在时，其氧化速度要提高 8—20 倍，若是单一的硫化物，则比较难氧化。

矿物的氧化是一种比较普遍的现象，其中金属硫化物、含变价元素的氧化物及含氧盐矿物表现最为显著。它不仅影响着矿物的稳定性和在水中的溶解度，而且矿物遭受氧化后，其表面性质常常发生改变，这对于矿物的鉴定和矿物的分选都有直接的影响。此外，在找矿工作中，研究氧化带的矿物特征，是寻找原生矿体的重要方法。

3．矿物与酸、碱的反应

矿物都具有一定的化学组成，测定矿物的化学成分是鉴定和研究矿物的重要方法之一。在用肉眼鉴定矿物时，为了区别物理性质相似的矿物，常可利用某种化学试剂与矿物反应，以确定某种元素的存在，常能使矿物鉴定工作取得满意的结果。另外在详细鉴定矿物的化学组成或从矿物中提取某种有用的组分时，都必须先将矿物溶解和分解，而使矿物溶解和分解所使用的溶剂或熔剂主要有酸和碱两种。或用酸将矿物晶格直接破坏，使其中的元素

在酸中形成自由离子或可溶性的络合物；或用碱将矿物在高温下熔融分解，使其中的元素转变成为可溶于酸的化合物，使测试工作或提取某种金属的工艺流程得以实现。此处，许多非金属矿物的抗酸、碱性能能直接影响它的实际应用价值。

不同的矿物与酸和碱的反应是不同的，以矿物的化学分类来说，大部分自然元素矿物易溶于硝酸，Au、Pt等可溶于王水。石墨、金刚石不溶子任何矿物酸。硝酸对硫化物的溶解也非常有效，而且差不多总是有游离的硫析出。

氧化物矿物大部可在盐酸中溶解。另外一些如钛、铬、锡等的氧化物则几乎不溶于任何矿物酸。只有用碱将其熔融分解。所有的碳酸盐矿物都能溶于酸，一般以盐酸的效果最好，并且副烈起泡，放出二氧化碳。对于地壳中分布最广的硅酸盐矿物来说，大部分易被氢氟酸分解，并生成硅氟酸(H_2SiF_6)，其中尤以钾、钠及钙的硅酸盐矿物反应最为强烈，一部分钙、锌、钍及稀土的硅酸盐矿物可在盐酸和硫酸中溶解，并析出胶状的二氧化硅($SiO_2 \cdot nH_2O$)；另外一些硅酸盐矿物，如电气石、黄玉、锆石、辉石族、角闪石族及绿柱石等矿物难溶或不溶于一般的矿物酸，对这些矿物通常是用苛性碱或碱金属碳酸盐在高温下熔融分解，然后再用适当的酸作成溶液。其它矿物不再一一列举，读者需要时可参考有关矿物化学方面的书籍。

六、矿物的形成与变化

前面几部分，分别叙述了矿物各方面的性质，并对它们之间的内在联系了一定的阐释，但与矿物在地壳中分布规律密切有关的形成条件问题还未作系统论述。为了获得对矿物的全面认识，本节就形成矿物的地质作用的特征、影响矿物形成的条件及其形成后的变化等问题，作必要的概述。

（一）形成矿物的地质作用

矿物是地质作用的产物，它的形成必然受一定地质作用过程所处的物理化学条件的控制，所以，矿物的成因通常是根据地质作用的类型来划分的。形成矿物的地质作用，根据作用的性质和能量来源的不同，一般可分为内生作用，外生作用和变质作用。

1．内生作用

内生作用一般系指与地壳深部岩浆活动有关的全部作用过程。形成矿物的物质和能量主要是来源于地球内部。物质来自于地壳和地幔，能量来源于放射性元素的蜕变能，地球的重力能、地幔及岩浆的热能等地球的内能。内生作用包括岩浆作用、伟晶作用、热液作用及火山作用等各种复杂的作用过程，除火山作用可达到地表外，其它各种作用都是在地壳内部，即在较高的温度和压力下发生并进行的。

岩浆是成分极为复杂的硅酸盐熔体，它主要由 O、Si、Fe、C、Mg、Na、K 等造岩元素组成，其中还含有少量的挥发分和重金属元素。在地壳运动过程中，岩浆常沿着一些深的断裂运移，随着温度、压力及其它物理化学条件的改变，岩浆中的各种组分便以不同的状态自熔融体中分离出来，形成各种矿物。按形成矿物时的物理化学条件不同，将内生作用进一步分为：

(1)岩浆作用：是指从岩浆熔体中结晶而形成矿物的作用。矿物是在高温(2000—800℃)，高压(数千至二万个大气压)下从岩浆中结晶出来的。参与这一作用的主要元素为造岩元素(K、Na、Ca、Mg、Al、Si 等)和铁族元素(Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 等)。岩浆主要是由离子构成的熔体，在这种熔体中存在着所谓的“群聚态组”，即由硅氧四面体聚合成为$(Si_xO_y)^{2-}$类型的硅氧络阴离子和由氧围绕金属阳离子组成配位氧合离子的复杂体系。当熔体的浓度和成分变化时，“群聚态组”会发生各种复杂的分解和结合，从而结晶出各种类型的硅酸盐矿物。铁族元素除参与形成部分硅酸盐矿物外，还可形成氧化物、硫化物和少量自然元素矿物。

岩浆作用中元素析出的顺序，主要受质量作用定律和能量状态的支配，一般按 Mg—Fe—Ca—Na—K 的顺序析出。故先形成的矿物为铁镁矿物（橄榄石、斜方辉石等）；中期形成的为含钙矿物（基性斜长石、单斜辉石、角闪石等），晚期形成的则主要是含钾和钠的矿物(酸性斜长石、钾长石、白云母等)；最后过剩的 SiO_2 形成石英。由于这些都是构成岩浆岩的主要矿物，所以统称它们为造岩矿物。

岩浆由于来源和成因的不同，成分上可有较大差异。一般按其中 SiO_2 含量的高低，将岩浆分为超基性的

(SiO_2<45%)、基性的(45—52%)、中性的(52—65%)和酸性的(65－75%)几种，而把一些特别富含 K_2O 和 Na_2O 的称为碱性岩浆。与这些岩浆相对应的岩石，即依次称为超基性岩、基性岩、中性岩、酸性岩和碱性岩。它们的主要矿物成分虽然都是硅酸盐矿物，但不同岩浆岩中的硅酸盐矿物在种类和数量上都存在着明显的差别，并各与一定的工业矿物相联系，如表 7—4 所列。

表 7－4　各类岩浆岩的矿物成分

岩石类型	主要组成矿物	有关的工业矿物
超基性岩	橄榄石，斜方辉石	铬铁矿，金刚石，铂族矿物
基性岩	斜方辉石，普通辉石，基性斜长石	镍黄铁矿，黄铜矿，铂族矿物，钛磁铁矿
中性岩	普通辉石，普通角闪石，黑云母，中性斜长石	黄铜矿
酸性岩	黑云母，白云母，酸性斜长石，正长石，石英	白云母，铌钽矿物，放射性及希土元素矿物
碱性岩	霞石，霓石，正长石，钠长石	稀有和放射性元素矿物

(2)伟晶作用：是指形成伟晶岩及与其有关矿物的作用。伟晶作用的温度一般认为约在 700—400℃之间，. 压力约介于 1000—3000 个 10^5Pa 之间。关于伟晶岩的成因，目前存在着不同的观点。一种是残余岩浆学说，认为伟晶岩是在岩浆侵入过程中，当主要结晶作用结束之后，剩余的富含 SiO_2、K_2O、Na_2O 和挥发性组分(F、C1、B、OH 等)及稀有、放射性元素(Li、Be、Cs、Rb、Nb、Ta、U、Th 等)的熔融体，在深成岩体的顶部形成由粗大矿物晶体组成的囊状或脉状岩体。一种是交代学说，认为伟晶岩是岩浆发展到一定阶段时，从岩浆中分泌出大量的气体溶液，与早已形成的矿物或矿物集合体发生交代作用和矿物的重结晶作用而形成的。另外一种观点认为伟晶岩是由花岗岩化作用所产生的气化－热液沿围岩裂隙进行结晶和交代作用而形成的。

伟晶作用中形成的矿物其最明显的特点是：结晶粗大、富含挥发分的矿物（如黄玉、电气石等）和稀有元素的矿物（如绿柱石、锂辉石等）显著富集，常可形成稀有元素、放射性元素的矿床和白云母等非金属矿床。

(3)气化一热液作用：是指从气水溶液到热水溶液的过程中形成矿物的作用。通常所说的气化一热液系指岩浆期后热液，它是由在岩浆侵入并冷却的过程中，从中分泌出来的以 H_2O 为主的含有许多金属元素的挥发性组分，随着温度的下降，从气水溶液跟转变而成热水溶液。当其沿裂隙向围岩运移渗透的过程中，还可从围岩中淋滤和溶解部分成矿物质，在适当条件下，所携带的金属元素等成矿物质发生沉淀而生成矿物。

除岩浆期后热液外，还有变质热液和地下水热液。前者主要是由沉积岩在变质作用过程中所释放出来的孔隙水以及矿物中的吸附水、结晶水和结构水等构成的，后者则主要是由地表下渗水渗透到地壳的深部受地热等影响而形成的，它们和岩浆期后热液一样，在沿岩石裂隙运移渗透的过程中，也可从围岩中淋滤或溶解部分成矿物质，在适当条件下沉淀形成矿物。

参与气化一热液作用的元素，主要有金属元素（Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Fe、Co、Ni 等）、半金属元素（As、Sb、Bi）和部分非金属元素（B、F、Cl、O 和 S 等）。气化一热液作用所形成的矿物以硫化物和氢氧化物为主，其次是各种含氧盐矿物。

热液作用的温度，一般在 400—50℃范围内。若为气化热液，其温度可高于 400℃。热液作用的压力，变化范围很大。按照形成矿物的温度，可将气化一热液作用划分为三个阶段：

气化一高温热液乍用：温度在 400—300℃之间，或有时高于 400℃，在这个阶段中主要形成由高电价、小半径的阳离于组成的氧化物和含氧盐矿物，如锡石、黑钨矿、铌钽铁矿和绿柱石、黄玉等，也可形成部分硫化物，如辉钼矿、辉铋矿、毒砂等。

中温热液作用：温度一般在 300—200℃之间。在这个阶段中，由于 H_2S 的离解度增大，热液中硫离子的浓度增加。常形成以 Cu、Pb、Zn 为主的硫化物矿物组合，如黄铜矿、方铅矿、闪锌矿黄铁矿等。一些分散元素(Ga、In、T1、Ge、Se、Te 等)　则以类质同象的方式进入硫化物的晶格中。此外，常常还有石英、方解石、萤石等矿物的形成。

低温热液作用：温度在 200—50℃之间。低温热液的来源很复杂，大部分热液不一定直接来自岩浆，地表下渗水和变质热液可能起了主要作用。主要形成的矿物是 As、Sb、Hg 等的硫化物（雌黄、雄黄、辉锑矿、辰砂等）和重晶石等硫酸盐矿物。

(4)火山作用：火山作用是岩浆作用的一种特殊形式，它总括了地下岩浆通过火山管道喷出地表的全过程。

这种作用的产物为各种类型的火山岩（包括熔岩和火山碎屑岩）。

火山熔岩是炽热岩浆在陆地或水下快速冷却而形成的岩石。在原生期，形成以高温、淬火、低压、高氧、缺少挥发分的矿物组合为特征。例如，石英都是高温相的β －石英；碱性长石都是高温相的透长石、正长石；含挥发分的矿物如白云母、电气石等都不出现，角闪石、黑云母虽见于斑晶或石基内但极不稳定，易变成辉石和磁铁矿的细粒集合体，并在矿物边缘常形成一不透明时所谓暗化边；高氧化矿物则有赤铁矿等。此外，在某些火山岩中，特别是酸性火山岩中常有火山玻璃出现。火山岩中由于挥发分逸出所造成的气孔，常被火山后期热液作用形成的一系列矿物如沸石、方解石、蛋白石等所充填，在火山喷气孔周围则常有经凝华作用形成的自然硫、雄黄、石盐等的产出。与火山作用有关的重要矿产有铁、铜等。值得指出的是，在个别情况下，火山作用还可以喷溢矿浆，例如智利的拉科铁矿，就认为是由贯入和溢出地表的铁矿浆结晶而成的。

2．外生作用

外生作用是指于地壳的表层，在较低的温度与压力下，主要在太阳能、H_2O、CO_2、O_2 和有机体等因素的影响下，形成矿物的各种地质作用，按其性质的不同，可分为风化作用和沉积作用。

(1)风化作用：是指出露于地表或近地表的矿物和岩石，在大气、水、生物等营力的影响下，所发生的化学分解和机械破碎作用的总称。它包括物理风化、化学风化和生物风化三种主要的作用过程。在风化作用过程中，可形成一系列稳定于地表条件的表生矿物。

地壳表层的物理化学特点是低温、低压、富含水、氧和二氧化碳，且生物活动强烈。在地壳深部形成的矿物和岩石一旦进入这种环境，由于物理化学条件的巨大变化，就要发生分解和破碎。其中一部分物质被地表水及地下水带走，成为沉积物的主要来源，另一部分则留在原地，或被搬运到距离不远的适当地方形成表生矿物堆积，其结果就导致了风化壳的形成。

矿物抵抗风化的能力是各不相同的，这主要决定于它们的内部结构和化学组成。一般具有层状结构、富含水及变价元素的高价氧化物和氢氧化物在地表最为稳定，因此，表生矿物主要是各种层状硅酸盐矿物、金属氧化物及氢氧化物。

例如长石族的矿物，这是地壳中分布最广的 K、Na、Ca 的铝硅酸盐矿物。在风化作用过程中，首先受各种酸，主要是碳酸的作用而分解，转变为 K、Na、Ca 等阳离子，并发生水化，在逐渐转变为水云母的同时，内部结构由架状变为层状。然后，水云母在酸性条件下继续分解，游离出部分 SiO_2 而形成高岭石（在碱性介质中形成蒙脱石）。最后，在湿热的气候条件下，高岭石进一步分解，使其中的 Al_2O_3 和 SiO_2 与羟基之间的联系破坏，形成氢氧化铝（即一般所称的铝土矿）和蛋白石。以钾长石为代表，其反应过程表示如下：

$$4K[AlSi_3O_8]+2CO_2+4H_2O-Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8+8SiO_2+2K_2CO_3$$

（正长石）　　（高岭石）

$$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8+2H_2O-4Al(OH)_3 + 4SiO_2$$（胶体）

（高岭石）　　（三水铝石）　（蛋白石）

金属硫化物一般在地表都很不稳定，它们在水和氧的作用下变为硫酸盐，其中溶解度大的被水大量带走。硫酸盐进一步在水和各种酸的作用，或与围岩发生作用，而形成难溶的氢氧化物或含氧盐等表生矿物。如金属硫化物矿床中的黄铜矿 $CuFeS_2$，在风化作用过程中的变化，用化学反应式可表示如下：

$$CuFeS_2+O_2-CuSO_4+FeSO_4$$

（黄铜矿）

$$2CuSO_4+CO_2+3H_2O \text{ —} Cu_2[CO_3](OH)_2+2H_2SO_4$$

（孔雀石）

或者 $2CuSO_4+2CaCO_3+2H_2O-Cu_2[CO_3](OH)_2+2CaSO_4+CO_2$

（孔雀石）

或　$3CuSO_4+2CO_2+4H_2O—Cu_3[CO_3]_2(OH)_2+3H_2SO_4$

（蓝铜矿）

$$4FeSO_4+2H_2SO_4+O_2 \text{ —} 2Fe_2[SO_4]_3+2H_2O$$

$$Fe_2[SO_4]_3+6H_2O—2Fe(OH)_3+3H_2SO_4$$

（针铁矿或纤铁矿）

在风化作用中，生物的活动对原生矿物的破坏和次生矿物的形成具有重要的影响。生物的作用实质上是一种由生物引起的化学风化作用。绿色植物的光合作用产生的 O_2，微生物的生理活动和有机体的分解能生成大量的 CO_2、H_2S 和有机酸等，它们直接参与矿物的氧化或还原反应，例如有细菌参加的黄铁矿的氧化还原反应可写成：

$$2Fe[S_2]+7.5O_2+H_2O \quad -Fe_2[SO_4]_3+H_2SO_4$$

氧化作用的结果产生了可溶的金属硫酸盐和硫酸，硫酸则进一步加速矿物的风化。自然界中，铁的生物氧化数量远远超过了化学氧化，许多风化成因的铁锰矿床和微生物作用有关。

但是，在自然界，物理风化、化学风化和生物风化三种作用不是彼此孤立的，而是相互联系、相互促进、相互影响的。单纯的物理风化，只能使矿物发生机械破碎而变成碎屑，不能导致新矿物的形成。而表生新矿物的形成则主要依赖于风化（包括生物化学风比）作用的进行。

(2)沉积作用：矿物和岩石在风化作用过程中遭受机械破碎和化学分解所产生的风化产物（主要有碎屑物质、泥质和溶解物质），除少部分残留在原地外，大部分都要被搬运走，并在新的地方沉积下来，形成另一种矿物或矿物组合。这种作用称为沉积作用。如果沉积物质来源于火山产物，则特称为火山沉积作用。

沉积作用主要发生在河流、湖泊及海洋中。根据沉积方式不同，分为机械沉积、化学沉积和生物化学沉积。

机械沉积：在风化条件下，物理和化学性质稳定的矿物，遭受机械破碎后所形成的碎屑，除残留原地的外，主要被流水、风等外营力搬运，由于水流速度或风速的降低，矿物按颗粒大小、比重高低发生分选沉积，在适宜的场所造成有用矿物的集中，形成各种砂矿。如砂金、金刚石、锡石、独居石等。在一般情况下则形成各种砂岩或砾岩。显然，机械沉积作用过程中，一般不形成新的矿物，主要是矿物的再沉积。

化学沉积：在风化作用中被分解的矿物，其成分中的可溶组分溶解于水成为真溶液，当它们进人内陆湖泊、封闭或半封闭的泻湖或海湾以后，如果处于干热的气候条件时，水分将不断蒸发，溶液浓度不断提高，当达到过饱和程度时，就发生结晶作用，形成卤化物、硫酸盐、硝酸盐、硼酸盐等一系列易溶盐类矿物，它们往往构成巨大的非金属矿床。另一些低溶解度的金属氧化物和氢氧化物，常可成为胶体溶液，当它们被搬运到湖泊及海盆内时，受到电解质的作用而发生凝聚、沉淀，形成铁、锰、铝、硅等胶体成因的氧化物或氢氧化物矿物。

生物、生物化学沉积：某些生物在其生活的过程中，可从周围介质中吸收有关元素和物质，组成它们的有机体和骨骼，当这些生物死亡后，其遗体可直接堆积起来形成矿物，如硅藻土、方解石（生物灰岩的主要矿物成分）等。此外，在生物的生理活动过程中，能产生大量的 CO_2、H_2S、NH_3 等气体，可影响沉积介质的酸碱度及氧化还原条件，并对有机体进行分解和合成作用，从而形成某些有机矿物和无机矿物。前者如琥珀、草酸钙石等，后音如磷灰石（磷块岩的主要矿物成分）等。另外，煤、石油、天然气的形成也直接与生物、生物化学沉积作用密切相关。

3．变质作用

变质作用是指在地表以下的一定深度内，早先形成的矿物和岩石，由于地壳变动和岩浆活动的影响，物理化学条件发生了变化，造成岩石结构改变或组分改组并形成一系列变质矿物的总称。

变质作用，按其发生的原因和物理化学条件的不同，分为接触变质作用和区域变质作用。

(1)接触变质：接触变质作用发生在岩浆侵入体与围岩的接触带上。按侵入体与围岩之间有无元素之间的交换，又分热变质和接触交代变质两种类型。

热变质：当岩浆侵入体与围岩接触时，围岩受岩浆高温的影响，而引起围岩中矿物重结晶或生成与围岩成分有关的另一些矿物。前者如石灰岩变成大理岩（方解石发生重结晶，颗粒变大），后者如泥质岩石中形成的红柱石、堇青石等富铝矿物。在这个作用过程中，基本上不发生侵入体与围岩之间的交代作用，或交代作用极其微弱。

接触交代变质：当岩浆侵入体与围岩接触时，侵入体中的某些组分与为岩发生化学反应，从而导致矿物的形成。它与热变质不同，在于有交代作用的发生，所形成矿物的种类随侵入体与围岩成分的不同而异。以中酸性侵入体与石灰岩的接触交代为例。此时，侵入体中富含挥发性组分的气体和溶液进入围岩，带入 SiO_2、Al_2O_3 等组分，使围岩中的 CaO 和 MgO 等组分被交代并将之带入到侵入体中，这样，在接触带附近的岩石就要发生成分和结构构造的变化，并形成一系列接触交代成因的矿物，如钙铝榴石、透辉石、符山石、方柱石、硅灰石等，它们组成了所谓的矽卡岩。在接触交代过程中，有时还可以形成铁（磁铁矿）、钨（白钨矿）、钼（辉钼矿）、铜（黄铜矿）、铅（方铅矿）、锌（闪锌矿）等的富集，并往往构成有工业意义的矽卡岩矿床。

(2)区域变质：在广大区域范围内，由于大规模的构造运动（地壳升降、褶皱和断裂），导致原有岩石和矿物所处的物理化学条件发生很大变化，这就必然使原来岩石中的矿物发生改组，形成在新环境下稳定的另一些矿物。矿物的成分与结构取决于原岩的化学组成和遭受变质作用的程度。如原岩的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 的粘土岩，经变质后，可能出现的矿物有：石英、红柱石、蓝晶石、矽线石、刚玉等。但具体出现什么矿物，须视变质条件而定。例如，Al_2SiO_5，的同质多象矿物红柱石、蓝晶石和矽线石，其中红柱石常形成于较高温度和较低的压力(中等以下)条件下；蓝晶石形成于低温高压的条件下；而矽线石则能在高温和压力范围较宽的条件下形成。此外，在定向压力起主要作用的地段中，有利于柱状（如角闪石）和片状（云母、绿泥石等）矿物的形成，在以静压力为主的地段中，加上温度的增高，可形成结构紧密、体积小、比重大、不含水和$(OH)^-$的矿物，如石榴石、矽线石等。

应当指出，地质作用是地壳发展变化过程各种因素的综合表现，上述内生、外生和变质作用，不是彼此孤立、截然分开的。例如，火山作用与内生作用和外生沉积作用都有关系；变质作用中的交代作用与内生气化一热液作用有密切联系；变质作用过程中产生的热液和从地表渗透到地下深处的热水与岩浆成因的热液实际上常常混在一起，也难以区分。因此，在分析形成矿物的地质作用时，应尽量收集各方面的资料，进行综合分析，作出合理的推断。

（二）矿物的形成条件

地壳中的化学元素结合成矿物都是在特定的地质作用中进行的，不同的地质作用其物理化学条件往往是不相同的，甚至同一地质作用过程的不同阶段其物理化学条件也有差异，在本节中将对矿物形成的主要物理化学条件及反映矿物形成条件的某些标志作简要概述。

1．矿物形成的条件

在地质作用中影响矿物形成的主要物理化学条件有：温度、压力、组分的浓度、介质的酸碱度（pH 值）和氧化还原电位（Eh 值）等。

(1)温度：温度是影响矿物形成的重要因素之一，它的作用在于决定质点动能的大小，质点相互结合形成矿物，只有当质点的动能降低到适应某种矿物的晶体结构时才能发生，所以每种矿物都有一定的结晶温度，并在一定的温度、压力范围内稳定。例如于 1 个大气压下，β —石英在温度低于 867℃时开始形成，并只在 867—573℃的范围内稳定；而α —石英则在 573℃时开始形成，低于 573℃的条件下稳定。又如高岭石可在地表常温下形成，并在温度较低的情况下稳定，约在 250℃左右则可与石英反应形成叶蜡石，其反应式如下：

$$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8+4\ SiO_2 \text{—} 2Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2+2H_2O$$

（高岭石）　（石英）　（叶蜡石）

随着温度以及压力的增高，叶蜡石又可转变为红柱石等富铝硅酸盐矿物。

(2)压力：地壳中的压力一般是随深度而增加的，在高压条件下出现的矿物往往在地壳深处形成，其特点是质点堆积紧密、矿物具较大的密度。例如金刚石形成于 30000×10^5Pa 压力条件下。对于矿物同质多象变体之间的转变，压力增高还将使转变温度上升，如在 10^5Pa 压力下，α —石英转变为β —石英的温度为 573℃，3000×10^5Pa 压力下为 644℃；9000×10^5Pa 压力下，则上升到 832℃。此外，在定向压力的作用下，有利于某些片状和柱状矿物的形成，并使这类矿物（云母、角闪石等）在岩石中呈定向排列。

(3)组分的浓度：矿物的形成只有在溶液浓度达到过饱和的状态，即结晶速度大于溶解速度时才能稳定形成。大部分表生及热掖中形成的矿物是在水溶液中进行的，条件是溶液必须达到饱和或过饱和。在岩浆分异结晶过程中，某种组分浓度的减小，就意味着与该组分相关的某些矿物消失。如基性岩浆分异的中后期，岩浆中 CaO 的浓度逐渐减小，K_2O 的浓度逐渐增大，因而普通角闪石$(Ca,Na)_{2\text{-}3}(Mg,Fe,A1)_5[Si_6(Si,A1)_2O_{22}](OH,F)_2$ 将逐渐消失，代之而形成的是黑云母 $K\{(Mg，Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH，F)_2\}$。

(4)介质的酸碱度(pH 值)：每种矿物都各自形成于一定的 pH 值的介质中。例如在水化学沉积作用中，赤铁矿形成时的介质 pH 值为 6.6—7.8，白云石形成时的 pH 值为 7—8。再如热液中的 ZnS，当介质为碱性时，形成闪锌矿；当介质为酸性时，则形成纤维锌矿。

(5)氧化还原电位(Eh 值)：当溶液中存在多种变价元素时，往往因彼此存在着电位差而有电子的转移，与此

同时出现氧化—还原作用。由于电子之得失而显示的电位称为氧化还原电位。氧化还原电位对含变价元素的矿物之形成影响很大。如当溶液中含有 Mn 和 Fe 时，由于 Mn 的 Eh 值(Mn^{2+}一 Mn^{4+}+2e，Eh=1.35 伏特)比 Fe 高 (Fe^{2+}—Fe^{3+}+e，Eh=0.75 伏特)，所以高价的 Mn 离子具有很强的氧化能力，这样当 Mn^{4+}和 Fe^{2+}相遇时，Fe^{2+}将被氧化为 Fe^{3+}，同时 Mn^{4+}还原为 Mn^{2+}。因此，溶液中有 Fe^{2+}存在的情况下，就难于形成软锰矿 MnO_2。又如 S 在不同的氧化还原介质中可以呈 S^{2-}、S^0及 S^{6+}等形式存在，则相应地分别形成硫化物、自然硫和硫酸盐类矿物。一般情况下，表生矿物中变价元素都以高价状态出现，在内生和变质作用所形成的矿物中，变价元素多以低价状态存在。

在地质作用中，矿物的形成通常是各种物理化学因素综合作用的结果。不过在不同的地质作用中，影响形戎矿物的各种物理化学条件可有主次之别。例如在岩浆和热液作用过程中，通常是温度和组分浓度起主要作用；在区域变质作用中，温度和压力起主导作用，而在外生作用中，pH 值和 Eh 值对矿物的形成则具有重要的意义。

2．反映矿物形成条件的标志

由于矿物是在一定地质作用中的一定物理化学条件下形成的，因此它们各方面的性质无不受到形成条件的影响。虽然人们不能直接观察到矿物形成时的具体条件，但借助于矿物的某些方面的特征去分析、推断它的形成条件，还是有可能的。

能反映矿物形成条件的标志很多，主要的有：

(1)矿物的标型特征：矿物的标型特征，是指不同地质时期和不同地质作用条件下，形成在不同地质体中的同一种矿物，在其成分、精细结构、晶形和物理性质等方面存在有一定的差异，若此种差异可作为成因标志者，就称为标型特征。

矿物的标型特征一般主要表现在矿物的晶形、物理性质、次要化学成分的种类和含量以及矿物的精细结构等方面。例如，产于花岗伟晶岩、锡石石英脉及锡石硫化物矿床中的锡石(SnO_2)，其晶体形态、物理性质以及次要成分的种类和含量都可作为不同成因的锡石的标型特征。通常一种矿物只要具有某一方面的标型特征时，就可作为该矿物的成因标志。如产于不同类型岩浆岩中的锆石，具有不同的形态特征：碱性岩、偏碱性花岗岩中的锆石，其晶体的锥面(111)很发育，柱面(110)或(100)不发育，晶体呈四方双锥或四方双锥与四方柱（不发育）的聚形，整个形态呈双锥状；酸性花岗岩中的锆石，其晶体的锥面与柱面均较发育，晶体形态呈锥柱状；而基性岩、中性岩及偏基性花岗岩中的锆石晶体，柱面较发育，锥面不发育，晶体形态呈柱状。

值得重视的是，目前对矿物结构上的标型特征的研究有了很大的进展，主要反映在如离子配布、多型性及有序度等精细结构方面。离子配布(或离子占位)方面，如对普通角闪石$(Ca,Na)_{2\text{-}3}(Mg,Fe,A1)_5[(Si_6(Si,A1)_2O_{22})(OH,F)_2$中四次配位的 A1 和六次配位的 A1 配布情况的研究表明：在压力近似的情况下，四次配位 Al 的含量随普通角闪石结晶温度的增高而增多；在温度近似的情况下，六次配位 A1 的含量随压力的增高而增多。在多型性方面，如对白云母多型的研究表明，3*T* 型多硅白云母是低温、高压变质作用的特征矿物。在有序度方面的研究更加深入广泛，如对长石，橄榄石，辉石等造岩矿物有序度的研究已成为确定岩石成因的重要依据之一。

(2)标型矿物：标型矿物是指只在某一特定的地质作用中形成的矿物。也就是说，标型矿物是指那些具有单一成因的矿物。因此，标型矿物本身就是成因上的标志。例如，蓝闪石、多硅白云母是低温高压变质作用的产物；霞石、白榴石是碱性火成岩的特征矿物；辉锑矿、辰砂是低温热液矿床的标志矿物等。有人把具有标型特征的矿物也称为标型矿物。

(3)矿物中的包裹体：矿物在生长过程中所捕获的被包裹在晶体内的外来物质，称为包裹体。矿物中的包裹体，其大小、形状不一；呈固、液和气态的都有。其中以原生的气液包裹体对于研究矿物形成时的物理化学条件最为重要。因为这种包裹体是与主矿物（即含有包裹体的矿物）。在同一个成矿溶液中同时形成的，它是被保存在主矿物中的形成主矿物时的溶液的珍贵样品。测定这种样品的均匀化温度（均变为气体或液体时的温度）、压力、含盐度、成分、pH 值和 Eh 值等，就可确定主矿物的形成条件。例如，包裹体由不均匀状态（同一包裹体内有二个或二个以上的物相）转变为均匀化时的状态可指示地质作用的类型，对包裹体进行加温时，若包裹体全部转变为液体时，表明矿物是由热液作用形成的，包裹体全部转变为气体时，表明矿物是在气化作用下形成的。当包裹体全部转变为熔体时，则说明矿物是在岩浆作用时形成的。

研究包裹体的方法很多，除加温法外，还有爆裂法、冷冻法以及其它一些测定包裹体成分的方法。关于这方面的知识，可参阅有关专著。

(4)矿物的共生组合：同一成因、同一成矿期或成矿阶段所形成的不同种矿物出现在一起的现象，称为矿物

共生。彼此共生的矿物，称为共生矿物。反映一定成因的一些共生矿物的组合，称为矿物的共生组合。如含金刚石的金伯利岩中，金刚石、橄榄石、金云母、铬透辉石及少量镁铬铁矿和镁铝榴石的组合，即为一矿物共生组合。

矿物的共生不是偶然的，它是由组成矿物的化学元素的性质和某一成矿过程（或阶段）中的物理化学条件所决定的。因之，各地质作用过程（或阶段）都有其特有的矿物共生组合。例如，铬铁矿经常与橄榄石、斜方辉石共生在一起是超基性岩特有的矿物共生组合，黄铜矿、方铅矿、闪锌矿和石英一起共生是中温热液成矿阶段常见的矿物共生组合等。在实际工作中，人们经常利用矿物的共生关系推断成矿地质作用的性质和从事找矿、矿物鉴定工作。例如，要找寻铬铁矿，就应该到主要由橄揽石、斜方辉石共生的超基性岩中去找，如果在这种岩石中，除主要矿物外，还发现有银白色、呈星散分布的金属矿物，那末就应该考虑到它是不是铂族矿物。由此可见，掌握各种地质作用中矿物的共生规律，对地质工作者是何等的重要。

应该指出的是，矿物之间除存在共生关系外，还经常存在有伴生的关系。所谓矿物的伴生，是指不同种属、不同成因的矿物共同出现于同空间范围内的现象。例如在含铜矿床的氧化带中，经常可以看到黄铜矿与孔雀石、蓝铜矿在一起。前者通常是在热液作用过程由形成的，而后两者则是典型的表生矿物（次生矿物），由于它们是属于不同地质作用过程的产物，所以其间的关系仅仅是一种伴生的关系。

上述矿物的共生和伴生都是就不同种矿物之间的关系而言的。如果在同一空间范围内，由同一地质作用的不同阶段形成的同种矿物，因彼此间在形成时间上有先有后，共间的先后关系称之为矿物的世代。并按其形成先后，最早的为第一世代，然后依次为第二世代，第三世代等，由于在不同成矿阶段中，形成矿物的介质成分和物理化学条件多少会有些差异，因而不同世代的矿物往往在形态、成分、某些物理性质及包裹体等方面也会显示出某些不同。例如我国某热液矿床中的萤石，可区分为三个不同的世代：第一世代的萤石为八面体和菱形十二面体的聚形，且两种单形发育程度相似，颜色为暗紫或烟紫色，发萤光，气液包裹体的均一化温度为 330℃；第二世代的萤石为菱形十二面体与八面体的聚形，但以前者发育为主，晶体中心为浅绿或浅紫色，边缘为暗紫色，具环带构造，包裹体均一化温度为 300—330℃；第三世代的萤石为立方体或立方体与菱形十二面体的聚形，立方体为主，浅绿色、白色或无色，包裹体的均一化温度为 300℃。分析、确定矿物的世代，可以有助于了解矿物形成过程的阶段性以及各成矿阶段矿物的共生关系。

（三）矿物的变化

矿物形成之后，在后继的地质作用过程中，当物理化学条件的变化超出该矿物的稳定范围时，矿物就会发生某种变化。矿物最常见的变化现象有：

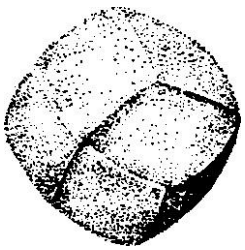


图 7－2　球状金刚石

1．溶蚀

矿物生成之后，受后继溶液的作用可发生部分溶解或全部溶解的现象，称为溶蚀。部分溶蚀的结果常常在晶面上留下溶蚀的迹象－蚀象，以致晶面变粗糙，光泽降低，角顶或晶棱变圆滑。如金刚石晶体被溶蚀之后常呈球状晶形（图 7—2），溶蚀后的矿物，当条件适宜时，又可重新生长并恢复原来的形状，这种作用称为再生。

2．交代

在地质作用过程中，已经形成的矿物与变化了的熔体或溶液发生反应，引起成分上的交换，使原矿物转变为其它矿物的现象，称为交代。如橄榄石被蛇纹石交代。交代作用通常沿矿物的边缘、裂隙或解理开始进行。如网环状蛇纹石，就是含硅酸的溶液沿橄榄石颗粒边缘和裂隙进行交代的结果。其中未被交代的部分称为交代残余。若交代作用强烈时，原矿物可全部被新形成的矿物所代替。

3．晶化和非晶质化

原已形成的非晶质矿物，在漫长的地质年代中逐渐变为结晶质，从而形成另一种矿物的现象，称为晶化或脱玻化。如蛋白石转变为石英；由火山喷发的岩浆，因快速冷却而形成的非晶质火山玻璃，经过漫长的地质年代，逐渐脱玻化成为长石、石英等结晶质矿物。

与晶化现象相反，一些原已形成的晶质矿物，因获得某种能量而使晶格遭受破坏，转变为非晶质矿物，称为变生非晶质化或玻璃化作用。例如含放射性元素的结晶质锆石，由于受放射性元素蜕变时放出的α －射线的作用，而变为非晶质的水锆石。

4．假象

一种矿物具有另一种矿物晶体形态的现象，称为假象。例如常可见到褐铁矿表现为黄铁矿的立方体晶形，此立方体晶形就是一种假象，称褐铁矿呈黄铁矿假象，或称假象褐铁矿。

按形成假象的原因不同，可将假象区分为交代假象，充填假象及副象三种。

当一种矿物交代另一种矿物后继承了被交代矿物的晶形时，称为交代假象。如绿泥石交代石榴石而具有菱形十二面的假象。

当原矿物溶解后遗留下具原矿物晶形的空洞，被别的矿物充填而形成的假象，称为充填假象。这种假象比较少见，且常不易与交代假象区别。

在同质多象转变过程中，如果原变体的晶形被保留下来，同样也就形成了假象，如α —石英具有β —石英的六方双锥假象等。由同质多象转变而形成的假象，特称之为副象。

矿物的变化方式是多种多样的，在矿物形成的过程中或形成之后，由于机械作用而引起的晶格破坏和机械变形也应属于矿物的变化这个范畴。矿物的形成和变化是物质运动的一种形式，具体的某个矿物只不过是物质在一定的物理化学条件下，在特定的空间和时间内处于暂时平衡状态的一种存在形式而已，它将随外界物理化学条件的不断变化而变化，通常，某些新矿物的形成过程往往也就是某些原有矿物遭受破坏和变化的过程。因此，对矿物各种变化现象的研究，不仅可以了解矿物形成的历史过程，而且可以提供有关矿物成因的某些信息。

第八章　矿物的形态

矿物的形态，包括矿物单体、连生体及集合体的形态。其中单体形态是研究的基础。　　不同的矿物常具有不同的晶形和形态特征，这是依据晶形和形态特征识别矿物的一个基本准则。另一方面，同一种矿物于不同的地质条件下，在其自身晶体结构限定的范围内又常常出现不同的结晶习性。因此，矿物的形态不仅是识别矿物的依据之一，同时也是探索矿物形成时所处地质条件的“向导”。

一、矿物单体的形态

在前述内容中，我们从晶体的对称出发，叙述了单形和聚形的问题，亦即一切晶体所可能具有的理想几何形态的问题。但在具体的每一种晶体上，其晶形除了不能超越这一可能性之外，各自还具有自己的特殊性。例如石盐，它属于等轴晶系 $3L^44L^36L^29PC$（m3m）对称型，该对称型可能有的七种单形，按理在石盐晶体上都应可能出现，但实际上，石盐晶体几乎总是呈立方体晶形，而其余的六种单形，有的很少出现，有的则从不出现。再如方解石虽然可能出现的单形是有限的，但其晶形却极其多种多样。依形成温度的不同，方解石的晶体可以呈现出如图 8 一 1 所示的各种形态。此外，在晶体生长过程中或在晶体长成后，总是不可避免地要受到外界复杂因素的种种影响，致使晶体不能按理想形态发育，从而不表现出理想晶体所应具有的全部特征。故此，对矿物单体的形态除按单形和聚形描述外，还应考察矿物单体的结晶习性和晶面特征。

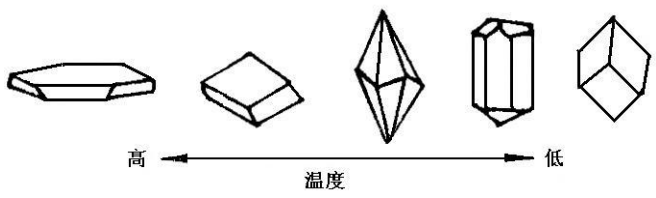


图 8－1　不同温度条件下形成的方解石晶体的形态

1．结晶习性

在相同的生长条件下，一定成分的同种矿物，总是有它自己的习见形态。矿物晶体的这种性质，就叫做该

矿物的结晶习性（简称晶习）。对矿物的结晶习性进行描述时，首先根据晶体的总的形态特征，即晶体在空间三个互相垂直的方向上发育的程度，将晶体归入三种基本类型中的某一种。然后再描述其发育的单形或晶体的总体形状。结晶习性的三种基本类型是：

一向延长：晶体沿一个方向特别发育，包括柱状、针状等。如柱状石英，针状水锰矿、金红石等。

二向延展：晶体沿两个方向特别发育，包括板状、片状等。前者如重晶石，后者如云母、石墨等。

三向等长：晶体沿三个方向大致相等发育，呈等轴状或粒状。如石榴石、黄铁矿等。

矿物晶体之所以具有结晶习性，主要是由它的内部结构和形成条件所决定的。

例如角闪石、辉石这类结构中具有链状络阴离子团的矿物，常沿着链的联结方向发育 成柱状或针状，云母、绿泥石一类结构中具有层状络阴离子团的矿物，常常平行结构层的方向形成片状或板状。此外，按布拉维法则，晶体上最发育的单形晶面都是对应于结构中质点密度较大的面网或行列的，前者如石盐的立方体｛100｝，后者如石榴石的菱形十二面体｛110｝。

关于结晶形态与形成条件的关系问题比较复杂，其中许多问题至今还不能得出满意的解释。这里仅以石盐为例概略地说明这方面的一些研究情况。在石盐结晶过程中，溶液中各组分的相对浓度对它的形态有着很大的影响。当溶液中正、负离子的浓度基本平衡时，由这两种离子共同组成的质点密度最大的（100）晶面发育，形成立方体晶体，但当溶液中正、负离子不均衡时，则由同种离子所组成的质点密度最大的（111）晶面发育，从而形成八面体晶体，如图 8-2 所示。

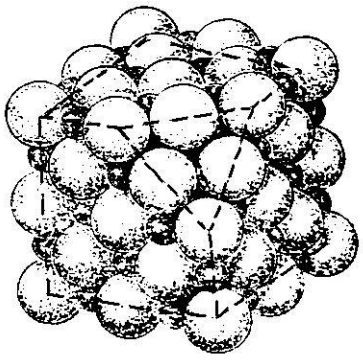


图 8－2　石盐晶体结构中的（100）和（111）面网

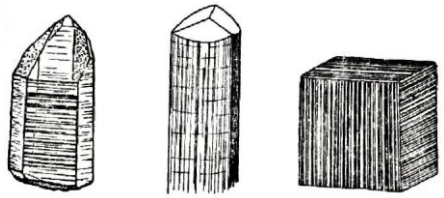
决定结晶习性的外部条件，除上述的组分浓度外，还有温度、压力及介质的酸碱度等。

总之，矿物晶体的实际外形是以晶体的内部结构为依据，以形成时的外部环境为条件的综合反映。晶体的内部结构决定着在晶体上可能出现的或出现几率最大的单形种类，形成条件则十分具体地确定了在可能出现的单形种类中实际形成的单形应是哪些。

2．晶面特征

实际矿物晶体的晶面，都不是理想的平面，常常出现这样或那样的花纹，即晶面花纹。晶面花纹对不同的矿物来说都有着各自的特色，因此，它可作为矿物的鉴定标志。

(1)晶面条纹：是指晶面上由一系列所谓的邻接面构成的直线状条纹。它是在晶体生长过程中，由相互邻接的两个单形的狭长晶面交替发育而形成的。例如石英柱面上的横纹，就是六方柱与菱面体晶面交替发育的结果；黄铁矿的晶面条纹则是由立方体与五角十二面体两种单形的晶面交替发育形成的。所以晶面条纹也称生长条纹或聚形条纹。



石英　　电气石　　黄铁矿

图 8－3　几种常见矿物的晶面条纹

在一个晶体上，同一单形的各晶面，只要有条纹出现，它的样式和分布状况总是相同的。因此，利用晶面条纹的特征，不仅可以鉴定矿物，而且还有助于作单形分析和对称分析。图 8—3 为几种常见矿物的晶面条纹。

在观察晶面的表面特征时，应该注意区分聚形条纹与双晶条纹。双晶条纹实际上是一系列聚片双晶的接合面与晶面或解理面的交线，因此，它不仅在某种晶面上可以见到，而且在某些方向的解理面上也清晰可见。然而，聚形条纹只出现在某种晶面上，在解理面上是看不到的。此外，双晶条纹粗细均匀，而聚形条纹一般粗细不均匀。

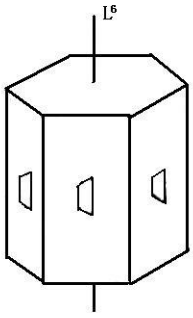


图 8－4　磷灰石晶面上的蚀象

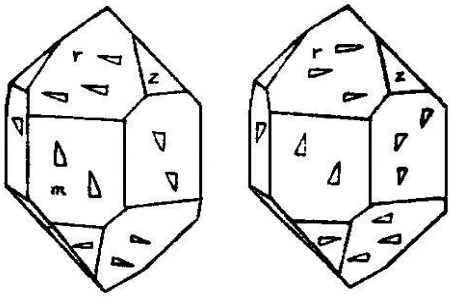


图 8－5　α -石英晶面上的蚀象

(2)蚀象：蚀象是晶面因受溶蚀而遗留下来的一种具一定形状的凹斑。蚀象的形状和分布主要受晶面内质点排列方式的控制，所以，不仅不同种类的晶体，其蚀象的形状和位向一般不同，就是同一晶体不同单形的晶面上，蚀象的形状和位向一般也是不相同的；反之，晶体上性质相同的晶面上的蚀象相同，而且同一晶体上属于一种单形的晶面其蚀象也必然相同。因此，蚀象也可用来鉴定矿物、分析单形和对称。图 8—4 和图 8—5 分别表示磷灰石和石英晶体上的蚀象。根据蚀象可以判断出，磷灰石的实际对称为 L^6PC；α —石英的对称为 L^33L^2，并且α —石英晶体上的蚀象还显示出石英的左形和右形。

二、矿物连生体的形态

天然矿物晶体，除以单体存在外，常常还彼此规则地连生在一起，形成各种所谓的连生体。按连生体中各个体间的方位关系，可分为双晶及平行连生等规则的连生体，其中最重要的是双晶，它对于某些矿物的鉴定和晶体的工业利用都有重要的意义。

1．双晶

双晶为同种晶体的规则连生，其中一个个体与另一个个体成镜象关系，或者是其中—个个体旋转 180°后，可与另一个个体重合或处于平行的方位，如图 8－6 的石膏双晶。从晶体结构上来说，构成双晶的两个个体之间，其结晶格子不平行、不连续（图 8－7）。

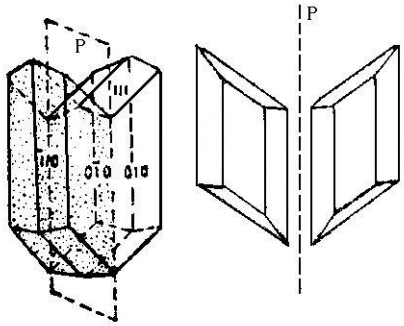


图 8－6　石膏双晶

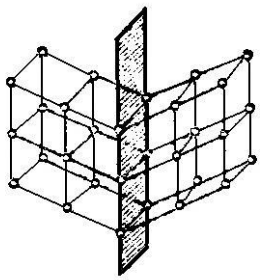


图 8－7　双晶的晶格

分析双晶的结合规律，与分析晶体的对称相似，也需借助一些假想的面、线（双晶要素）来进行。

(1)双晶要素：包括双晶面和双晶轴。

双晶面：是一个具有反映作用的假想平面，双晶的一个个体经过它的反映后即与另一个体重合或平行。图 8－6 中用虚线画出的平面 P 就是双晶面。双晶面必定平行于晶体的一个晶面（实际晶面或可能晶面），因此，它可用晶面符号来表示。如石膏的双晶面即平行于它的可能晶面（100）。但双晶面不可能是双晶个体上的对称面。这是因为，对于对称面来说，在它两侧的格子构造必定是彼此平行而连续的整体，但对双晶面来说，在它两侧的格子构造则必须是彼此不相平行的两个个体。这两者有本质的区别，所以，对称面与双晶面绝不可能在相互平行的条件下并存。

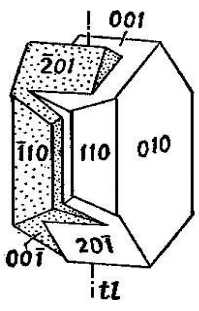


图 8－8　正长石的卡斯巴双晶

双晶轴：为一假想直线，双晶中的一个个体围绕此直线旋转 180°后，可与另一个体重合或平行。如图 8—6 中，使带阴影的个体围绕垂直于平面 P 的直线旋转 180°后，可与另一个不带阴影的个体处于平行的方位，垂直于 P 的直线就是双晶轴。双晶轴常与结晶轴

或奇次对称轴的方向一致，并与晶体的一个实际的或可能的晶面垂直，因此，常用与它垂直的晶面的晶面符号来表示，如图 8—6 中的双晶轴垂直于（100），故记作⊥（100）。与双晶面的情况相似，双晶轴绝不可能平行于单晶体上的偶次对称轴。

在一个双晶中，可以只有双晶面或双晶轴，但当构成双晶的单晶体有对称中心时，双晶轴和双晶面两者必然同时存在，而且互相垂直（见图 8—6）；在没有对称中心的单晶体构成的双晶中，两者可以不同时存在，或者虽然两者同时存在，但必不互相垂直。

在双晶的描述中，除应用上述的双晶面、双晶轴外，还经常提到双晶接合面。接合面为双晶各个体实际接触的界面，即共用面。接合面也可用与它平行的晶面之晶面符号来表示。按合面有时可与双晶面平行，如图 8－6 中的平面 P，既是双晶面，也是接合面；有时则不相重合，如正长石的卡斯巴双晶（图 8—8）。

(2)双晶的接合形式；根据双晶个体连生的方式，可将双晶分为两种基本类型：

接触双晶：图 8—6 就是这类双晶的典型代表。在这类双晶中，单体之间依某一平面（可能的或实际的晶而）相互接合，共接合面为一简单的平面。

贯穿双晶（穿插双晶）：图 8－8 是这类双晶的一种。在这类双晶中，连生着的两个个体之间，互相穿插，其接合面不是一个简单的平面。

(3)双晶律：用双晶要素及接合面来表示的双晶接合的规律性，就叫做双晶律。如石膏双晶的双晶律可表示为：双晶面和接合面∥（100）；正长石贯穿双晶的双晶律可表示为：双晶轴∥Z 轴，接合面以∥（010）为主。

有时，双晶律也可以赋予各种特殊的名称，有的以该双晶的特征矿物命名，如尖晶石　律、钠长石律等；有的以双晶形态命名，如石膏的燕尾双晶、锡石的膝状双晶等；有的以该双晶首次发现地的地名命名，如正长石的卡斯巴双晶（简称卡式双晶），石英的道芬双晶，巴西双晶等。

2．平行连生

同种晶体，彼此平行地连生在一起，连生体中的每个个体的相对应的晶面、晶棱或结晶轴等都是相互平行的，这种连生称为平行连生。它与双晶的本质区别在于相邻晶体的结晶格子是平行、连续的。因此，从晶体结构的角度来说，可以把平行连生体当作单晶体来看待。

三、矿物集合体的形态

同种矿物的许多个体聚集在一起的群体叫做矿物集合体。自然界的矿物大多是以集合体的形式出现的，对于结晶质矿物来说，其集合体形态主要取决于单体的形态和它们集合的方式。而对于胶体矿物来说，其集合体形态则依形成条件而定。

对矿物集合体作描述时，可分两种情况：

1．显晶集合体

用肉眼或放大镜可以分辨出各个矿物颗粒界限的集合体叫显晶集合休。在描述这类集合体时应注意矿物单体的形状、大小和集合方式。显晶集合体大体有以下几种：

由各方向发育大致相等的颗粒组成的，叫做粒状集合体。按颗粒大小，又可分为粗粒状（直径>5mm），中粒状（1—5mm）和细粒状（<1mm）集合体。如果单体呈片状，则按片的大小，分别叫做片状或鳞片状集合体。如果单体为一向延长的，则按其粗细及排列情况，分别叫做柱状集合体（图 8—9）、针状集合体（图 8—10）、纤维状集合体及放射状集合体（图 8－11）等等。如果一群发育完好的晶体，一端固着在一共同的基底上，而另一端向空间自由发育，则叫做晶簇（图 8—12）。

此外，有些用放大镜也难区分矿物颗粒界限的集合体，统称为块状集合体。

2．隐晶及胶态集合体

隐晶质集合体只能在显微镜的高倍镜下才能分辨出它的单体，而胶态集

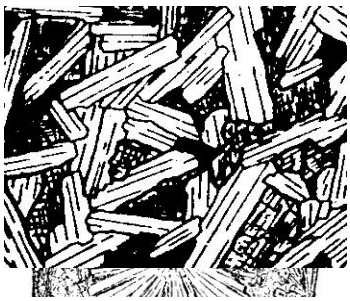


图 8－9　柱状集合体
（长石，陕西安康 1/10×）

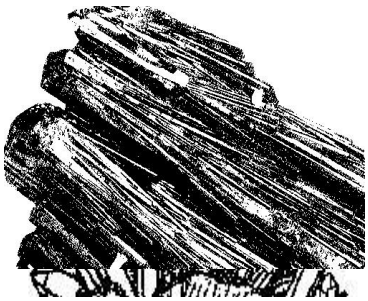


图 8－10　针状集合体
（黑柱石，新疆天山 1/7×）



图 8－11　放射状集合体
（红柱石，北京 1/2×）



图 8－12　晶簇状集合体
（石英，江西 1/3×）

合体因不存在什么单体，故笼统地称之集合体。

隐晶质集合体，可以由溶（熔）液直接凝结而成，也可以由胶体矿物老化而成。胶体由于表面张力的作用，常使集合体趋向于形成球状外貌，胶体老化后，常变成隐晶质或显晶质，其内部形成放射状或纤维状构造，按其外形和成因可分为：

(1) 分泌体：岩石中的球状或不规则形状的空洞，被胶体溶液从洞壁开始逐层地向中心渗透沉淀充填而成，中心经常留有空腔，有时其中还长有晶簇。由于溶液的周期性沉淀，常出现环带构造，大的叫晶腺（大于1cm），小的叫杏仁体（一般小于 1cm），前者如玛瑙（图 8 一 13），后者如火山岩中的杏仁体（图 8 一 14）。

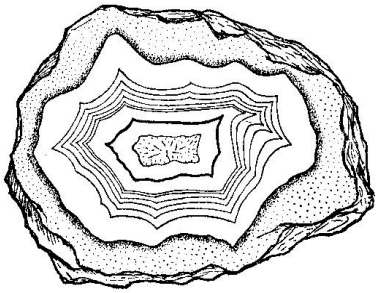


图 8－13 晶腺状集合体
（玛瑙，河北承德 1/3×）

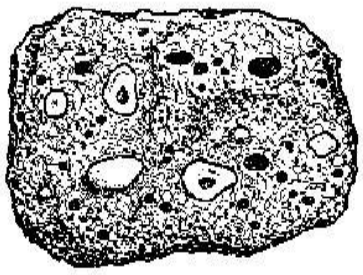


图 8－14 杏仁状集合体
（沸石，江苏扬州 1/2×）

(2)结核体：按其形成过程来说，结核体与分泌体不同，它是围绕某一核心自内向外发育而成的球体、凸镜状或瘤状的矿物集合体。结核的大小通常直径在 1cm 以上，多存在于沉积岩中，系胶体作用而成。内部常具同心层状构造，当胶体老化后，往往可以看到有细长的晶体从中心向外呈放射状排列，而具放射状构造，如黄铁矿结核（图 8—15）等。结核也可出现在疏松的沉积物中，如我国北方黄土中的钙质结核。

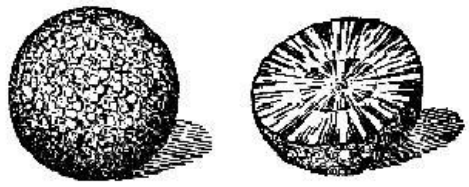


图 8－15 结核状集合体
（黄铁矿，福建泉州 2/3×）

(3)鲕状及豆状体：由许多形状如同鱼卵大小的球粒所组成的集合体，称为鲕状集合体（图 8—16），形状、大小如豆的称豆状集合体。它们通常为胶体溶液沉淀而成。胶体物质开始围绕悬浮状态的细沙、有机质碎屑或气泡等凝聚，当到一定大小时，便沉于水底，由于水体的流动，鲕粒还可在水下不断滚动而继续增大。两者都具有明显的同心层状构造。

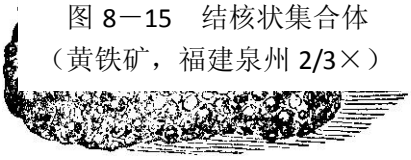


图 8－16 鲕状集合体
（赤铁矿，河北承德 1/2×）

(4)钟乳状体：由溶液或胶体失水而逐渐凝聚形成的集合体。将其形状与常见物体类比而给予不同的名称。如葡萄状（图 8 一 17），肾状（图 8—18），钟乳状（图 8—19）等。附着于洞穴顶部形成下垂的钟乳体称为石钟乳；而溶液滴到洞穴底部自下而上生长的称为石笋；石钟乳和石笋连接起来则称为石柱。它们均沿铅直方向生长，如若倾斜，则可据以推断地壳变动及其方向。

钟乳状体常具同心层状、放射状、致密状或结晶粒状构造，这是凝胶再结晶的结果。如果钟乳体表面园滑、带漆状或玻璃光泽者称为玻璃头。

此外，在描述矿物集合体时，还经常用到其它一些术语，例如，粉末状矿物集合体、土状集合体以及沉积在矿物或岩石表面的矿物薄膜称之为被膜状集合体，被膜较厚者又叫做皮壳，而由可溶性盐类形成的被膜特称为盐华等。

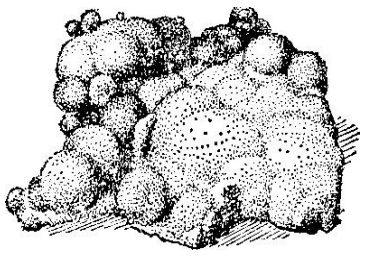


图 8－17 葡萄状集合体
（葡萄石，美 New jersey 原大）

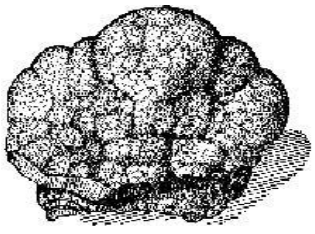


图 8－18 肾状集合体
（赤铁矿，英 Cumberland 1/2×）

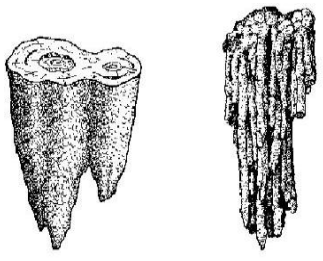


图 8－19 钟乳状集合体
（钟乳石，广西桂林 1/10×）

一定的矿物常呈现某种集合体形态，同时，某些集合体形态还常与一定的成因相联系。所以，矿物集合体的形态，一方面可作为鉴定矿物的依据之一，而且也可作为矿物的成因标志之一。

第九章　矿物的物理性质

矿物的物理性质是矿物学研究的一个重要方面。它不仅是鉴定矿物的主要依据，而且对许多矿物来说，它们之所以能直接为生产部门利用，正是由于具有这种或那种特殊物理性质的缘故（如金刚石的高硬度、石英的压电性、白云母的绝缘性等）。

矿物的物理性质本质上是由矿物的化学组成和内部结构决定的。组成和结构都不相同的矿物，它们的物理性质肯定是互不相同的，即使是组成相同但结构不同，或者结构类似但组成不同的矿物，它们的物理性质也必然存在有差异。这就是人们依据矿物的物理性质来鉴别矿物的根据。

矿物的物理性质，包括光学、力学、电学及磁学等方面的性质。本章涉及的内容，主要侧重于人们的五官能直接感觉到的那些性质。对于一个地质工作者来说，熟练地掌握这些性质的特征并了解影响矿物物理性质的各种因素是极为必要的。

一、矿物的光学性质

矿物的光学性质，是指矿物对自然光的反射、折射和吸收等所表现出来的各种性质。包括矿物的颜色、条痕、光泽和透明度。

1．颜色

矿物的颜色是矿物最明显、最直观的物理性质，对鉴定矿物具有重要的实际意义。矿物的颜色，主要是由于矿物吸收可见光后而产生的。光波被矿物吸收后，便使得其中某种原子的电子从基态跃迁到激发态，只要基态和激发态的能量差等于可见光的能量，矿物便显出颜色。所显现的颜色为被吸收色光的补色，它们之间的关系如表9—1 所示。如果矿物对各种波长的色光均匀吸收，视其吸收程度的不同，可以呈黑色或不同浓度的灰色，如果对各种波长的色光基本上都不吸收时，则为五色或白色。另外，当矿物对光波多次反射和散射时，由于光波之间发生的干涉，也可使矿物呈色。

表 9－1　吸收光的波长、颜色及其补色

吸收光		补色	吸收光		补色
波长 nm	颜色	（观察到的颜色）	波长 nm	颜色	（观察到的颜色）

400	紫	绿黄	530	黄绿	紫
425	深蓝	黄	550	橙黄	深蓝
450	蓝	橙	590	橙	蓝
490	蓝绿	红	640	红	蓝绿
510	绿	玫瑰	730	玫瑰	绿

矿物的颜色，根据产生的原因与矿物本身的关系，可分为自色、他色和假色三种。

(1)自色：即矿物自身所固有的颜色，对同一种矿物来说，一般是比较固定的，如黄铜矿的铜黄色，孔雀石的翠绿色，磁铁矿的铁黑色等。，

矿物自色的产生，主要与矿物的化学组成和晶体结构有关。大部是由于组成矿物的原子或离子受可见光能量的激发，发生电子跃迁或转移造成的。但对于各种矿物来说，其呈色机理又有不同，主要有以下四种情况：

①电子内部跃迁：这是含过渡金属元素和镧系、锕系元素的矿物呈色的基本方式，过渡金属元素（包括镧系、锕系元素）具有未填满的外电子层（*d* 或 *f*）结构，它们在晶体结沟中受配位体的作用，原来属于同一能级的 *d* 轨道或 *f* 轨道将发生能级分裂，分裂后的能级之间的能量差，一般在可见光区段内。于是，当自然光射到矿物上时，因受光的激发，就会引起这些 *d* 电子或 *f* 电子由低能级向高能级跃迁。在这个过程中，电子吸牧某种波长的色光，从而使矿物呈现出被吸收光颜色的补色。呈色的深浅则与电子发生跃迁的几率有关。由于电子的这种跃迁是发生在过渡元素离子的 *d* 轨道或 *f* 轨道内部，故称之为电子内部跃迁或内电子跃迁。显然，由此引起的呈色，都以矿物内部存在过渡元素离子为条件，所以通常又将能使矿物呈色的这些离子称为色素离子。主要的色素离子有：Ti、V，Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 以及 U、Tr 等元素的离子。

②离子间的电子转移：在晶体结构中，相邻离子间因受高能量紫外线的诱发，可使离子之间发生电子转移。在这种过程中所产生的紫外区吸收带可扩展到可见光区域，形成带色的透射光使矿物呈色。在同一矿物的晶体结构中，当有两种或两种以上价态的同种元素的离子共存时，电子转移的这种过程最容易发生，如普通辉石、普通角闪石、黑云母的红棕色，就是由于 Fe^{2+}－Fe^{3+}之间电子的转移所引起的。很明显，这种过程实质上是光化学的氧化一还原反应。

③带隙跃迁：许多硫化物、砷化物矿物的颜色，常常是由于矿物晶体受光照射时，电子吸收光子从价带跃迁到导带而造成的。例如 CdS（硫镉矿）的黄色，就是由于吸收波长较短的蓝色和紫色光促使电子从价带跃迁到导带而产生的。

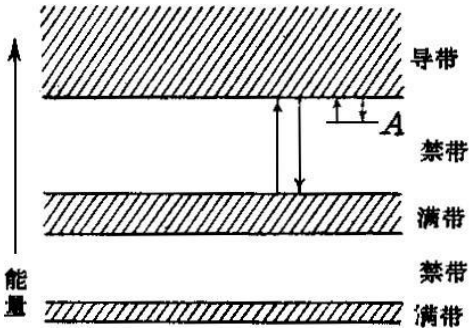


图 9－1　能带的示意图

④色心：根据原子结构模型，自由原子中的每个电手，都位于一定的能级上，各能级相互分立而不相连续。但在晶体结构中，由于原子间的距离很小，每一个原子的外层电子都与邻近原子中的电子发生强烈的相互作用，结果使得原来分立的各电子能级，各自分裂为一组能级，这些能级之间的能量差很小，它们分布在具有一定宽度的能量范围内，构成能带(图 9—1)。完全被电子所占据的能带称为满带，部分占据的称为导带，相邻能带之间的能量范围称为禁带。在一般透明矿物晶体中，原子内部禁带的宽度，即它的能量差，要比可见光所具有的能量大，因此，在正常情况下，可见光不足以激发电子，使它们向较高的能带跃迁。但是，当晶体结构中有色心存在时，这种电子跃迁过程便可以发生，从而引起矿物对可见光的选择性吸收，并产生颜色。色心是能够吸收可见光的一种晶格缺陷。

矿物中当某种元素的含量过剩或因存在杂质离子以及晶格的机械变形等，均可形成色心。例如 NaCl 晶体中，当 Na 过剩，也即 C1 缺位时，对整个晶格来讲空位就成了一个带正电荷的中心，它能捕获附近 Na 原子中的电子，发生相应的电子转移，并吸收蓝一深蓝色的色光而呈现黄棕色。此外，象方解石等矿物，受应力发生变形，产生晶格缺陷，也会引起色心的形成。大部分碱金属和碱土金属的化合物的呈色现象，主要与色心的存在有关。

引起矿物呈色的原因是极其复杂的，其中最普遍最主要的是色素离子和色心的存在。矿物的自色因其主要由内部因素所决定，所以它对鉴定矿物具有重要的意义。

(2)他色：是指矿物因含外来带色杂质（一般与色素离子有关）而引起的一种颜色。显然，他色的具体颜色

将随机械混入物（杂质）的不同而异，因而通常是不固定的。但是，机械混入物的成分，有时也与矿物本身的结构和成因有关，对某些矿物可以是相对比较固定的。因此，他色也可作为鉴定某些矿物的辅助依据。

(3)假色：是指由某些物理因素所引起的呈色现象，而且这种物理过程的发生，不是直接由矿物本身所固有的成分或结构所决定的。例如，黄铜矿表面因氧化薄膜所引起的锖色（蓝紫混杂的斑驳色彩）。假色只对个别矿物如黄铜矿等具有鉴定意义。

矿物的颜色多种多样，在描述矿物的颇色时，通常所采用的原则是简明、通俗、力求确切，合乎这个原则的方法之一是选择最常见的物体作比喻。如铅灰、铁黑、天蓝、樱红、乳白等，当矿物的色彩是由多种色调构成时便采用双重命名法，如黄绿、橙黄等。如系同一种颜色，但在色调上有深浅、浓淡之分时，则在色别之前加上适当的形容词，如深蓝、暗绿、虾红等。

1．条痕（粉末色）

条痕是矿物在条痕板（粗白瓷板）上擦划后留下的痕迹（实际是矿物的粉末）的颜色。由于它消除了假色，减低了他色，因而比矿物颗粒的颜色更为固定，故可用来鉴定旷物。如黄铜矿与黄铁矿，外表颜色近似，但黄铜矿的条痕颜色为带绿的黑色。而黄铁矿的条痕为黑色，据此，可以区别它们。另外，同种矿物，有时可出现不同的颜色。如块状赤铁矿，有的为黑色，有的为红色，但它们的条痕都是樱红色（或鲜猪肝色），条痕对不透明矿物的鉴定很重要，而透明矿物的条痕大都是白、灰白等浅色，因此，对这类矿物来讲，条痕则失去了鉴定矿物的意义。

3．光泽

矿物的光泽是指矿物表面对可见光的反射能力。对大多数矿物来说，它们光泽的强弱主要由反射光的光量来决定，但对于那些具有狭带隙半导体及自然金属矿物，它们的光泽除反映反射光量之外，尚有因电子从导带向价带跃迁时所发射的可见光的光量。矿物的光泽，通常根据反射光由强到弱的次序，可分为：

(1)金属光泽：如黄铁矿、方铅矿的光泽，犹如一般的金属磨光面那样的光泽。

(2)半金属光泽：如磁铁矿的光泽，如同一般未经磨光的金属表面的那种光泽。

(3)金刚光泽：如金刚石、闪锌矿的光泽，象钻石金刚石所呈现的那种光泽。

(4)玻璃光泽：如石英、方解石的光泽，象普通平板玻璃所呈现的那种光泽。

此外，由于反射光受到矿物的颜色，表面平坦程度及集合方式等的影响，常常呈现出一些特殊的变异光泽，主要有：

油脂光泽：颜色浅，具有玻璃光泽或金刚光泽的矿物，在它的不平坦断面上所呈现的如同油脂面上见到的那种光泽。如石英，晶面为玻璃光泽，断口为油脂光泽。

树脂光泽：颜色黄一黄褐、具金刚光泽的矿物，如闪锌矿、雄黄等，在它们的不平坦面上，可以见到象松香等树脂平面所呈现的那样的光泽。

丝绢光泽：在透明、具玻璃光泽且个体细小呈纤维状集合体或解理完全的矿物，如石棉、纤维石膏等，具有象蚕丝或丝织品那样的光泽。

珍珠光泽：解理发育的浅色透明矿物，如白云母、滑石等，在它们的解理面上所看到的那种象贝壳凹面上呈现的那种柔和而多彩的光泽。

矿物的光泽，主要决定于矿物所具有的化学键的性质。具有金属键的矿物，一般呈现金属或半金属光泽，具有共价键或离子键的矿物，一般呈现金刚光泽或玻璃光泽。矿物的表面的平坦程度及矿物的集合体方式等，对矿物的光泽也有一定的影响。因此，矿物的光泽也是矿物的重要鉴定特征。

4．透明度

矿物允许可见光透过的程度，称为矿物的透明度。它取决于矿物对光的吸收率和矿物的薄厚等因素。金属矿物吸收率高，一般都不透明，非金属矿物吸收率低，一般都是透明的。在观察矿物的透明度时，为了消除厚度的影响，通常是隔着矿物的破碎刃边（或薄片）观察光源—侧的物体。根据所见物体的清晰程度，可将矿物的透明度大体分为透明、半透明和不透明三种。

(1)透明：矿物能允许绝大部分的透射光透过，隔着这种矿物的薄片可以清晰地看到位于其另一侧的物体的轮廓细节，这样的矿物称为透明矿物。如石英、长石、方解石等。

(2)半透明：矿物可允许部分透射光透过，隔着这种矿物的薄片能够看到另一侧有物体存在，但分辨不清轮

廓，这样的矿物称为半透明矿物。如辰砂、雄黄等。

(3)不透明：矿物基本上不允许可见光透过，这样的矿物为不透明矿物，如磁铁矿、方铅矿、石墨等。

矿物的颜色、条痕、光泽和透明度，都是可见光作用于矿物时所表现的性质，它们之间是彼此关联的，掌握其间的关系，将有助于对上述各项性质作出正确的判断。其关系如表 9—2

表 9－2　矿物的颜色、条痕、光泽和透明度的相互关系

颜色	无色或白色	浅（彩）色	深色	金属色
条痕	无色或白色	无色或白色	浅色或彩色	深色或金属色
光泽	玻璃	金刚	半金属	金属
透明度	透明	半透明		不透明

二、矿物的力学性质

矿物的力学性质，是指矿物在外力作用下表现出来的各种物理性质，计有：解理、裂理（裂开）、断口、硬度、延展性、弹性和脆性等。其中以解理和硬度对矿物的鉴定最有意义。

1．解理、裂理和断口

(1)解理：矿物晶体在外力作用下，沿着一定的结晶学方向破裂成一系列光滑平面的性质，叫做解理。裂成的光滑平面，叫解理面。

根据得到解理的难易，解理片的厚薄，解理面的大小及平整光滑程度，将解理分成五级：

极完全解理：极易获得解理，解理面大而平坦，极光滑，解理面极薄，如云母、石墨等的解理。

完全解理；易获得解理，常裂成规则的解理块，解理面较大，光滑而平坦，如方解石、方铅矿等的解理。

中等解理；较易得到解理，但解理面不大，平坦和光滑程度也较差，碎块上既有解理面又有断口，如普通辉石等矿物的解理。

不完全解理：较难得到解理，解现面小且不光滑平坦，碎块上主要是断口，如磷灰石、绿柱石等的解理。

极不完全解理：很难得到解理，仅在显微镜下偶而可见零星的解理缝，如石英的｛$10\bar{1}1$｝菱面体解理。一般谓之没有解理。

只有结晶质矿物才具有解理。解理面的方向和获得解理的难易程度，严格地受晶体结构控制。解理常垂直面网间结合力较弱的方向发生。它反映了晶体结构中不同方向上面网间结合力的差异性。

解理通常发生在面网密度大的面网之间，或电性中和的面网（原子面），两层同号离子相邻的面网以及键力较弱的面网之间。这是由于上述面网间的结合力均较弱的缘故。

实际矿物解理的产生，有的仅由某一种因素起主导作用，而有的则几种因素共同起作用，所以，在说明某种矿物解理产生的原因时，应该把上述各种因素进行综合分析，方能得到合理的解释。例如，金刚石的｛111｝解理，是由于在金刚石结构中，面网密度大的面网为｛111｝、｛110｝和{100}，这些面网之间 C—C 的距离分别是：在｛111｝之间为 0.154nm 与 0.051nm；在｛110｝之间为 0.126nm；在｛100｝之间为 0.089nm。其中以{111}面网间的距离最大，故金刚石之解理沿｛l11｝面网发生，如图 9—2 所示。又如闪锌矿(ZnS)，虽然在它的晶格中垂直[111]方向上的面网间距最大（为 0.236nm），但闪锌矿的解理不平行｛111｝，而却沿｛110｝发生，这是因为在垂直[111]方向上锌离子的面网与硫离子的面网相间成层，相邻面网为异号离子，吸引力大；而｛110｝面网间距虽较短（0.19nm），但每层面网内同时分布有锌、硫两种离子电性中和，面网之间连结力较弱，在这种情况下，几何因素退居次要地位，而静电因素则起主导作用，故垂直[1l0]方向出现{110}解理，见图 9—3。此外，在具有层状、链状结构的矿物中，由于层间或链间的键力通常较层内，链内的键力为弱，故这类矿物的解理总是沿着层或链的方向发生，如石墨的{0001}解理、云母的{001}解理，单斜辉石或角闪石的{110}解理等。

由于解理总是平行于晶体结构中的面网发生的，所以，如果晶体中平行于某种面网有解理存在的话，那么，与该面网构成对称重复的其它方向的面网也应该同样存在性质相同的解理，因此，晶体上的解理面，可以用单形符号来表示。如方铅矿平行于｛100｝的解理，就代表平行于（100）、（010）和（001）三个方向上的解理，由对称关系可知，这三个方向上的解理性质是完全相同的，它们应属同一种解理。

不同种的矿物，其解理特征不同，有的无解理；有的有一组解理；而有的则可有发育程度不同的几组解理。如正交晶系的重晶石之三组解理：其中平行{001}的一组为完全解理；平行{210}的为一组中等解理；平行{010}

的为一组不完全解理。

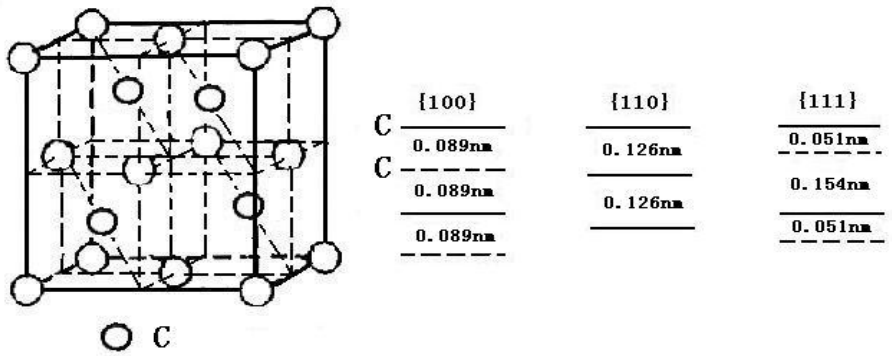


图 9—2　金刚石中的解理

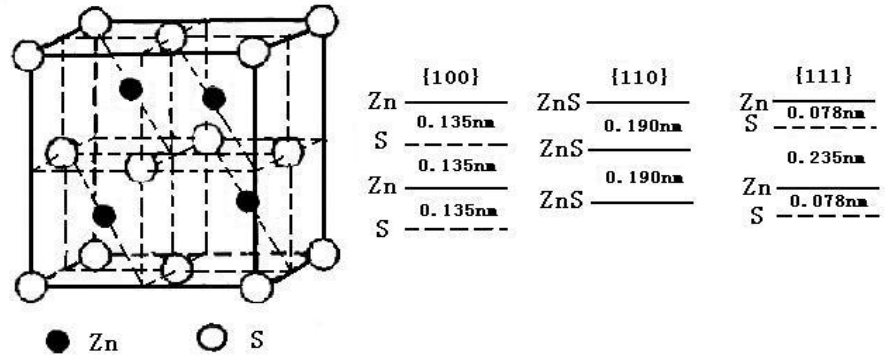


图 9—3　闪锌矿中的解理

解理是结晶质矿物的一种稳定的物理性质，它不因外界因素的影响而改变。因此。它是鉴定矿物的重要依据之一。

(2)裂理：矿物受外力作用。有时可沿一一定的结晶学方向裂成平面的性质，称为裂理或裂开。

与解理的成因不同，裂开通常是沿着双晶结合而特别是聚片双晶的结合面发生，或因晶格中某一定方向的面网间存在它种物质的夹层而造成定向破裂。前者如刚玉的｛$10\bar{1}1$｝裂理；后者如磁铁矿的｛111｝裂理，显然，裂理只出现在同种矿物的某些个体上，对鉴定矿物只有辅助意义。

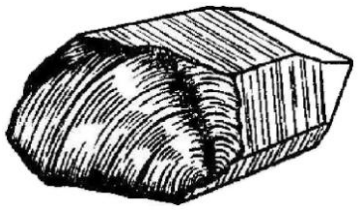


图 9—4　石英的贝壳状断口

（3）断口：具极不完全解理的矿物，尤其是没有解理的晶质和非晶质矿物，它们受外力打击后，都会发生无一定方向的破裂，其破裂面就是断口。这些矿物的断口，常各自有着固定的形状，因此也能作为鉴定矿物的辅助依据。

根据断口的形状特征，断口可分为：

贝壳状断口：呈椭圆形的光滑曲面，并具同心圆纹，和贝壳相似。如石英（图 9—4）和一些非晶质矿物断口。

锯齿状断口：呈尖锐锯齿状，如自然铜的断口。

纤维状断口：呈纤维丝状，如石棉的断口。

参差状断口：呈参差不平的形状，如磷灰石的断口。大多数矿物具此断口。

平坦状断口：断面平坦，如块状高岭石的断口。

2．硬度

矿物的硬度是指矿物抵抗刻划、压入或研磨能力的大小。它是矿物物理性质中比较固定的性质之一，因而也是矿物的一个重要鉴定特征。

在矿物的肉眼鉴定工作中，通常用刻划的方法，来测定被鉴定矿物的硬度。度量时，用由下列十种矿物（表 9—3）的硬度构成的摩氏硬度计作为硬度等级的标准。其它矿物的硬度是于摩氏硬度计中的标准矿物互相刻划，相比较来确定的。例如，黄铁矿，它能轻微刻伤正长石，但不能刻伤石英，而本身却能被石英所刻伤，因此，黄

铁矿的摩氏硬度为 6—6．5。矿物学中一般所列的硬度都是摩氏硬度。

表 9－3　摩氏硬度计

矿物名称	摩氏硬度	矿物名称	摩氏硬度
滑石	1	正长石	6
石膏	2	石英	7
方解石	3	黄玉	8
萤石	4	刚玉	9
磷灰石	5	金刚石	10

在野外工作中，用摩氏硬度计中的矿物作为比较标准有时不够方便，因此，常借用指甲（硬度>2）、铜具（3）、小刀（5 一 5.5）、瓷器碎片（6—6.5）等代替标准硬度的矿物来帮助测定被鉴定矿物的硬度。

在测矿物硬度时，必须在纯净、新鲜的单个矿物晶体（晶粒）上进行。刻划时，用力要缓而均匀，力戒刻掘，如有打滑感，表明被刻矿物的硬度大；若有阻涩感，表明被刻矿物的硬度小。

摩氏硬度是一种相对硬度，应用时极其方便，但较粗略。因此在对矿物作详细研究时，常需测定矿物的绝对硬度，通常采用的绝对硬度值是维克用压入方法测定的，称为维氏硬度(V．H．N)。

矿物硬度的大小，主要决定于晶体结构中联结质点间的键力强弱。键力强，矿物抵抗外力作用的强度就大，相应地矿物的硬度就高。具典型共价键的矿物，硬度最高；具分子键的矿物，硬度最低，具金属键的矿物，硬度一般也是比较低的，具有离子键的矿物，在结构类型相同时，其硬度的高低，主要取决于组成矿物的离子的电价和离子间距。矿物的硬度随离子间距的减小或离子电价的增高而增高。如萤石 CaF_2 和方钍石 ThO_2，它们的阴、阳离子间的距离相近（分别为 0.243nm 和 0.242nm），但由于 Th^{4+}与 O^{2-}的电价比 Ca^{2+}和 F^-的电价高，故方钍石的硬度（6.5）高于萤石的硬度（4）又如方解石 $Ca[CO_3]$和菱镁矿 $Mg[CO_3]$，它们的阴、阳离子的电价都相同，但由于 Mg^{2+}的半径（0.066nm）小于 Ca^{2+}的半径（0.108nm），因而菱镁矿的硬度（4.5）大于方解石的硬度（3）。此外，在离子的电价和半径相近的情况下，堆积密度越高（即阳离子配位数越高）的矿物，其硬度越大。如方解石和文石，成分相同，但方解石的密度为 2.72（Ca^{2+}的配位数为 6），文石的密度为 2.95（Ca^{2+}的配位数为 9），与此相应，方解石的硬度为 3，而文石的硬度为 4。最后还有，在矿物晶体结构中如有$(OH)^-$或 H_2O 水分子存在时，矿物的硬度就会显著降低，例如硬石膏 $Ca[SO_4]$的硬度为 3—3.5，而石膏 $Ca(H_2O)_2[SO_4]$的硬度为 2。

矿物的硬度，不仅不同矿物有所不同，即使在同一矿物晶体的不同方位上，也有差异，蓝晶石是最突出的例子，在它的(100)晶面上，平行于晶体延长方向的硬度为 4.5，而垂直于晶体延长方向的硬度则为 6.5—7。显然，这是晶体各向异性的一种表现。所有矿物的硬度部应该是随方向而异的。只不过一般不明显罢了。

3．其它力学性质

脆性：是指矿物受外力作用时易破碎的性质。大多数离子晶格的矿物具此种性质，如石盐、方解石等。

延展性：是指矿物在锤击或拉伸下，容易成为薄片或细丝的性质。这是具金属晶格矿物的一种特性。如自然金等。

弹性：是指矿物在外力作用下发生弯曲形变，当外力解除后又恢复原状的性质。如云母、石棉等。

挠性：是指矿物受外力作用发生弯曲形变，当外力作用取消后不能恢复原状的性质。如滑石、绿泥石等。

三、矿物的其它物理性质

1．比重

矿物的比重是指矿物（纯净的单矿物）的重量与 4℃时同体积水的重量之比。其数值与密度的数值相同。

矿物比重的变化范围很大，可从小于 1（如琥珀）到 23（铂族矿物）。据统计，大多数矿物的比重在 2—3.5 之间。卤化物和含氧盐类矿物普遍较轻，而氧化物、硫化物及自然金属矿物通常具有较大的比重。

矿物的比重主要取决于它的化学组成和晶体结构。

(1)成分的影响：当矿物晶体结构类型相同而化学组成不同时，其比重主要决定于所含元素的原子量及其原子或离子的半径。一般说来，矿物的比重随所含元素的原子量的增加而增大，随原子或离子半径的增大而减小。表 9—4 列出了几种碳酸盐矿物的比重与元素原子量和阳离子半径的关系。从表中还可以看出，当离子半径增加

的幅度小于原子量增加的幅度时，矿物的比重主要受原子量增加的影响，如菱镁矿、菱铁矿和菱锌矿之间的关系；当离子半径增加的幅度远大于原子量增加的幅度时，则离子半径对比重的影响起了主导作用，致使方解石的比重小于菱铁矿。

表 9－4　在晶体结构类型相同的情况下，比重与原子量和半径的关系

矿　物	化学式	金属元素的原子量	阳离子的半径（nm）	比重
方解石	$Ca[CO_3]$	40.1	1.08	2.71
菱镁矿	$Mg[CO_3]$	24.3	0.80	3.00
菱铁矿	$Fe[CO_3]$	55.9	0.86	3.96
菱锌矿	$Zn[CO_3]$	65.4	0.83	4.13

(2)结构的影响：在原子量和原子或离子半径相同或相近的情况下，晶体结构越紧密的矿物其比重也越大。这在同质多象变体间表现最为明显，如文石的比重（2.95）就高于方解石的比重（2.71）这是由于 Ca^{2+}的配位数在文石中为 9，而在方解石中为 6，即文石的结构较方解石紧密之故。

矿物的比重不仅对鉴定矿物有实际意义，而且对矿物的分离和选矿工作也起着重要的作用。在矿物的肉眼鉴定工作中，常凭经验用手掂着估计矿物的轻重时，将矿物的比重分为三级：轻的－比重 2.5 以下；中等的－比重 2.5－4 之间，重的—比重在 4 以上。在矿物的重砂分析工作中，是以常用重液—三溴甲烷的比重 2.9 为界，把比重大于 2.9 的矿物称为重矿物，比最小于 2.9 的称为轻矿物。

在实验室里测定矿物比重的方法很多，常用的有：比重瓶法，重液法及体积法等。

2．磁性

矿物的磁性是指矿物可被外磁场吸引或排斥的性质。矿物在外磁场的作用下所表现的性质是不相同的，有的矿物可被普通的磁铁吸起，如磁铁矿、磁黄铁矿等，这些矿物通常称为磁性矿物或铁磁性矿物；有的不能被普通磁铁吸起，但能被强的电磁铁吸起，如赤铁矿、黑云母等。这类矿物一般称为电磁性矿物；而有些矿物则能被磁场所排斥，如自然铋、黄铁矿等，这类矿物称之为逆磁性扩物或抗磁性矿物。在矿物的手标本鉴定中，通常只使用普通的磁铁来测试矿物的磁性，能被普通磁铁吸引的，称为磁性矿物，不为普通磁铁吸引的则统称为“无磁性”矿物。

矿物的磁性，主要是由于组成矿物的原子或离子的未成对电子的自旋磁矩产生的。因此，组成矿物的原子或离子，具有的未成对电子越多，矿物的磁性就越强，反之则弱或不显示磁性。一般来说，由惰性气体型离子和铜型离子组成的矿物，因这些离子具有饱和的外电子层构型，所以一般不显磁性；而由过渡型离子组成的矿物，因这类离子具有未填满的外电子层结构，这就为不成对电子的出现提供了条件，有可能显示磁性。实际上，所有具铁磁性和电磁性的矿物，部是含有过渡型离子的矿物。但是，这并不是说所有含过渡型离子的矿物都具有铁磁性或电磁性。这是因为，过渡型离子在晶体结构中要受到配位场的作用，随配位场的效应不同电子的自旋状态有高自旋和低自旋之分。例如 Fe^{2+}，在八面体场中，其 3d 轨道上的电子呈高自旋状态时，此时有 4 个自旋平行的未配对电子，就会使矿物显示铁磁性或电磁性，如磁黄铁矿、黑云母等，当其 3*d* 轨道上的电子呈低自旋状态时，此时电子都是自旋成对的，矿物就不显磁性或显示逆磁性，如黄铁矿、毒砂等。

矿物的磁性，对于鉴定矿物、分离矿物、选矿及磁法找矿都具有重要的意义。

3．导电性和荷电性

导电性，矿物对电流的传导能力，称为矿物的导电性。矿物的导电能力差别很大，有些矿物几乎完全不导电，如石棉、云母等，是绝缘体；有些极易导电，如自然金属矿物和某些金属硫化物，是电的良导体；某些矿物当温度增高时导电性增强，温度降低时具绝缘体性质，导电性介于导体与绝缘体之间的叫做半导体，如闪锌矿等。

矿物的导电性主要取决于化学键的性质，具金属键的矿物因其结构中有自由电子存在，所以导电性强；具离子键或共价键矿物结构中一般不存在自由电子，所以导电性弱或不导电。

荷电性：矿物在外部能量作用下，能激起矿物晶体表面荷电的性质，称为矿物的荷电性。具有荷电性的矿物，其导电性极弱或不具导电性。荷电性可分为：

(1)压电性：是指某些矿物晶体，当受到定向压力或张力作用时，能激起晶体表面荷电的现象。如α －石英（属 $L^3 3L^2$—32 对称型），如图 9—5 所示那样，垂直晶体的一个 L^2 切下一块晶片，在平行于该 L^2 的方向对晶片施加压力时，晶片的两个侧面上就出现数量相等而符号相反的电荷；如果以张力代替压力时，则电荷变号。这是由于当晶体受应力作用时，引起晶格变形，使晶体总的电偶极矩发生改变，从而激起晶体表面荷电。矿物的压电性只发生在无对称中心、具有极性轴的各晶类矿物中。

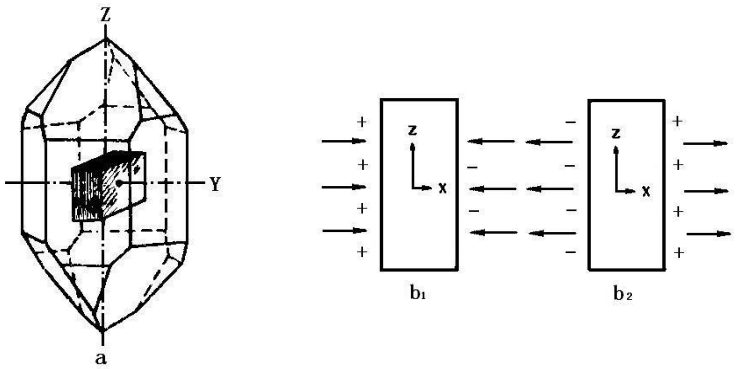


图 9－5　压电石英的切片方向（a）及压电效应（b）

(2)热电性：是指某些矿物晶体，当受热或冷却时，能激起矿物晶体表面荷电的现象。例如，当加热电气石晶体（属 $L^3 3P$ 一3m对称型）时，在晶体的 L^3 两端，就出现数量相等符号相反的电荷（图 9—6），矿物的热电性主要存在于无对称中心、具有极轴的电介质矿物晶体中。

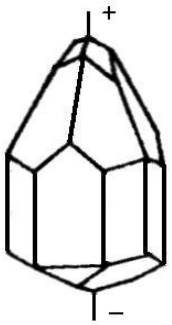


图 9－6　电气石受热荷电

显然，矿物的荷电性可以帮助人们确定晶体的真实对称。此外，荷电性在现代科学技术中也有广泛的应用。

4．发光性

矿物受到外界能量的激发时，能发出可见光的性质，称为矿物的发光性。

能激发矿物发光的因素很多，如加热、摩擦以及阴极射线、紫外线、X 射线等的照射，都可使某些矿物发出一定颜色的可见光。例如萤石、磷灰石等矿物在加热时，即可出现热发光现象。

矿物发光的实质是，矿物晶体结构中的质点受外界能量的激发，发生电子跃迁，当电子由激发态回到基态的过程中，便将吸收的部分能量以可见光的形式释放出来。随着波长的不同，发光时间的长短而决定了发出光的颜色和性质。按发光的性质不同，发光性分为：

萤光：矿物在受外界能量激发时发光，激发源撤除后发光立即停止的叫萤光。如金刚石、白钨矿等在紫外光照射下的发光现象。

磷光：矿物在受外界能量激发时发光，激发源撤除后仍能继续发光一段时间的叫磷光。如磷灰石的热发光等。

矿物的发光性对一些矿物的鉴定、找矿和选矿都具有很大的实际意义。值得指出的是，近年来热发光技术在地质学中得到广泛地应用，如地质年龄测定、地层对比、岩相古地理及地质温度计等方面的研究和应用。特别是在石油地质方面，利用某些矿物或岩石的热发光效应进行地层对比、岩相古地理分析及碳酸盐岩的相对年龄测定等早已引起人们的重视，和其它方法配合应用，可取得满意的结果。

有些矿物对人体的五官能引起特殊的感觉，如滑石、叶蜡石有滑腻感；硝石有冷感；含砷矿物以锤击之有蒜臭；石盐有咸味，等等。矿物的这些性质也都可以用来鉴定物。

此外，含放射性元素矿物的放射性，也具有重要的实际意义。放射性元素（U、Th、Ra 等）能自发地从原子核内部放射出粒子或射线，同时释放出能量。由于放射性蜕变过程是持续不断的进行，因此，它们的化学组成也是随时间而变的。同位素有稳定同位素和放射性同位素之分，对于稳定同位素，就目前的测试技术水平而言，在大部分元素中，各同位素的比值基本上是固定的。可以通过测定半衰期，对其研究和利用。

第十一章　鉴定和研究矿物的主要方法

矿物的鉴定和研究方法是多种多样的。不同的方法常常从不同的角度直接或间接地揭示矿物的特征。为了比较全面准确地进行矿物的鉴定和研究，常常需要采用多种方法综合研究，才能获得对矿物的全面认识，得出准确的结论。但是对大多数前人已详细研究过的矿物需要鉴定时，对鉴定方法应进行慎重的选择，针对工作目的和要求，能用简单设备解决的，就不必动用复杂的精密设备；能用一种或两种方法的分析数据就能说明或确定的问题，就不要用更多的设备或花费较大的费用来说明同一性质的问题。只有这样，才能节约开支，提高工作效率，符合勤俭节约的原则。

下面将扼要地介绍几种鉴定、研究矿物的方法。

一、鉴定和研究矿物的化学方法

这类方法包括简易化学分析和化学全分析：

(1)简易化学分析法：所谓简易化学分析，就是以少数几种药品，通过简便的试验操作，能迅速定性地检验出样品（待定矿物）所含的主要化学成分，达到鉴定矿物的目的。常用的有斑点法、显微化学分析法及珠球反应等。

斑点法：这一方法是将少量待定矿物的粉末溶于溶剂（水或酸）中，使矿物中的元素呈离子状态，然后加微量试剂于溶液中，根据反应的颜色来确定元素的种类。这一试验可在白瓷板、玻璃板或滤纸上进行。此法对金属硫化物及氧化物的效果较好。现以试黄铁矿中是否含 Ni 为例，说明斑点法的具体作法。

将少许矿粉置玻璃板上，加一滴 HNO_3 并加热蒸干，如此反复几次，以便溶解进行完全，稍冷后加一滴氨水使溶液呈碱性，并用滤纸吸取，再在滤纸上加一滴 2%的二甲基乙二醛肟酒精溶液（镍试剂），若出现粉红色斑点（二甲基乙二醛镍），表明矿物中确有 Ni 的存在。因此该矿物应为含镍黄铁矿。

显微化学分析法：该法也是先将矿物制成溶液，从中吸取一滴置载玻片上，然后加适当的试剂，在显微镜下观察反应沉淀物的晶形和颜色等特征，即可鉴定出矿物所含的元素。

这方法用来区别相似矿物是很有效的，例如呈致密块状的白钨矿 $Ca[WO_4]$ 与重晶石 $Ba[SO_4]$ 相似，此时只要在前者的溶液中滴一滴 $1:3H_2SO_4$ 如果出现石膏结晶（无色透明，常有燕尾双晶），表明要鉴定的矿物为白钨矿而不是重晶石。

珠球反应：这是测定变价金属元素的一种灵敏而简易的方法。测定时将固定在玻璃棒上的铂丝之前端弯成一直径约为一毫米的小圆圈，然后放人氧化焰中加热。清污后趁热粘上硼砂（或磷盐），再放入氧化焰中煅烧，如此反复几次，直到硼砂熔成无色透明的小球为止。此时即可将灼热的珠球粘上疑为含某种变价元素的矿物粉末（注意!一定要少），然后将珠球先后分别送入氧化焰及还原焰中煅烧，使所含元素发生氧化、还原反应，借反应后得

到的高价态和低价态离子的颜色来判定为何种元素。例如在氧比焰中珠球为红紫色，放入还原焰中煅烧一段时间后变为无色时，表明所试样品应为含锰矿物，具体矿物的名称可根据其它特征确定之。

(2)化学全分析：化学全分析包括定性和定量的系统化学分析。进行这一分析时需要较为繁多的设备和标准试剂，需要较纯（98％以上）和较多的样品，需要较高的技术和较长的时间。因此，这一方法是很不经济的，除非在研究矿物新种和亚种的详细成分、组成可变矿物的成分变化规律以及矿床的工业评价时才采用。通常在使用这一方法之前，必须进行光谱分析，得出分析结果以备参考。

二、鉴定和研究矿物的物理方法

这类方法是以物理学的原理为基础，借助各种仪器，以鉴定和研究矿物的各种性质。 主要有：

(1)偏光显微镜（Polariscope）和反光显微镜（Reflecting microscope）鉴定法（Optical microscope 简称：OM）：这是根据晶体的均一性和异向性，并利用晶体的光学性质而制定的一种鉴定、研究矿物的方法，也是岩石学、矿床学经常使用的一种晶体光学方法。应用这种方法时，须将矿物、岩石或矿石磨制成薄片或光片，在透射光（Transmitted light）或反射光（Reflected light）下借显微镜以观察和测定矿物的晶形、解理和各项光学性质（颜色、多色性、反射率，折射率、双折射、轴性、消光角以及光性符号等）。

透射偏光显微镜用以观察和测定透明矿物（非金属矿物）。在装有费氏台的偏光镜下，还可用来研究类质同象系列矿物的成分变化规律以及矿物在空间的排列方位与构造变动之间的关系。借此可以绘制出岩组图，用以解决地质构造问题。反光显微镜（也称矿相显微镜）主要用以观察和测定不透明矿物（金属矿物），并研究矿物相的相互关系以及其它特征，借以确定矿石矿物成分、矿石结构、构造及矿床成因方面的问题。

(2)电子显微镜研究法（Electronic microscopy）：这是一种适宜于研究一微米以下的微粒矿物的方法，尤以研究粒度小于 5 微米的具有高分散度的粘土矿物最为有效。可基本分为扫描电子显微镜（Scanning electron microscope 简称：SEM）和透射电子显微镜（Transmission electron microscope 简称：TEM）两种方法。

粘土类矿物由于颗粒极细（一般 2μm 左右），常呈分散状态，研究用的样品需用悬浮法进行制备，待干燥后，置于具有超高放大倍数的电子显微镜下，在真空中使通过聚焦系统的电子光束照射样品，可在荧光屏上显出放大数十万倍甚至百万倍的矿物图象，据此以研究 各种细分散矿物的晶形轮廓、晶面特征、连晶形态等，用此来区别矿物和研究它们的成因。

此外，超高压电子显微镜发出的强力电子束能透过矿物晶体，这就使得人们长期以来梦寐以求的直接观察晶体结构和晶体缺陷的愿望得到实现。

(3)X 射线分析（X-ray diffractogram 简称：XRD）：这一方法是基于 X 射线的波长与结晶矿物内部质点间的距离相近，属于同一个数量级(Å)，当 X 射线进入矿物晶体后可以产生衍射。由于每一种矿物都有自己独特的化学组成和晶体结构，其衍射图样也各有其独特的特征。对这种图样进行分析计算，就可以鉴定结晶矿物的相（每个矿物种就是一个相），并确定它内部原子（或离子）间的距离和排列方式。因此，X 射线分析已成为研究晶体结构和进行物相分析的最有效方法。

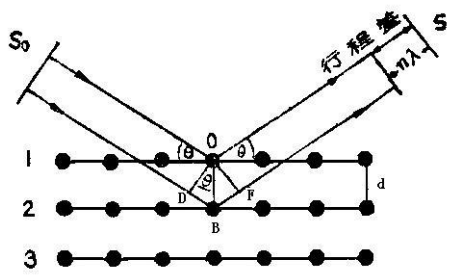


图 11－1 面网对 X 射线的衍射

X 射线在晶体中的衍射，从形式上可以看成是面网对 X 射线的“反射”，并遵循布拉格方程。图 11—1 中各点代表晶体结构中相当的原子（或离子），1、2、3 是一组平行的面网，面网间距为 *d*，设原始 X 射线 S_0（波长为λ）沿着与面网成θ角（衍射角）的方向射入，并在 S_1 方向产生反射线（实质上是衍射线）。根据光波的干涉原理可知，只有光程差(Δ)等于波长的整数倍时，光波才能相互叠加而增强；而在其余的情况下则减弱，直至抵消殆尽，由图 11—1 可以行出，相邻面网在 S_1 方向上衍射的 X 射线的光程差为 $DB+BF=2d\sin\theta$，既然在 S_1 方向产生衍射，则光程差必然等于波长的整数倍，即 $n\lambda=2d\sin\theta$，这一方程称为布拉格方程。式中 n ＝1、2、3 等整数，称为反射的级次。

设有符号为 hkl 的一组面网，其面网间距为 d_{hkl}，由于面网间距为 *d* 的面网的 *n* 级反射等于面网为 d / n 的一级反射，即 $d_{hkl}=d/n$，则上述布拉格方程可改写为：

$$d_{hkl}=\frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad (11-1)$$

若 X 射线的波长λ 为已知，衍射角 2θ 可以用试验方法确定，则面网间距 d_{hkl} 可由上式求出。

应用 X 射线鉴定和研究矿物，有两种方法：一是单晶法，即利用 X 射线的衍射效应来则定晶体的晶胞参数、空间群以及各个原子（或离子）在晶胞内具体位置的一种方法，通常称为 X 射线结构分析。这种方法因需严格挑选单晶，在应用时受到一定限制。另一种是多晶体法，即通称的粉末法，粉末法是德拜与雪莱在 1916 年发明的，故也叫德拜—雪莱法，这种图象称为粉末图或德拜图。其特点是样品用量少，且不损坏样品，由于这种方法不需要选择单晶，只要有少量($1mm^3$)结晶粉末即可。因此在矿物学研究特别是在矿物鉴定中应用最为广泛（图 11－2）。

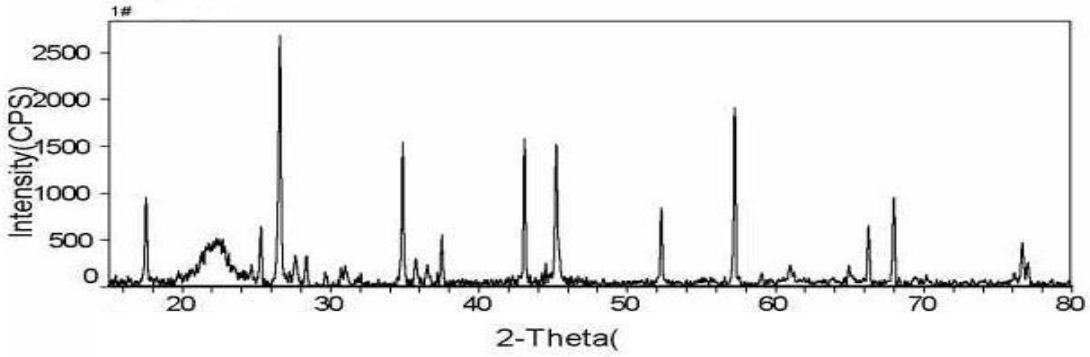


图 11－2　陕西某地粘土的 x-衍射图

目前，由于技术的进步，X 射线衍射仪可按程序自动进行面网间距 d 值计算、得出衍射强度和卡片对比等工作，对于物相的定性与定量分析来说，X 射线衍射仪是一种既能大大提高工作效率而又能确保鉴定质量的好方法。

(4)光谱分析（Spectrochemical analysis）：这种方法的理论基础是，各种化学元素在受到高温光源（电弧或电火花）激发时，都能发射出它们各自的特征谱线，经棱镜或光栅分光测定后，既可根据样品所出现的特征谱线进行定性分析，也可按谱线的强度进行定量分析。这一方法是目前测定矿物化学成分时普遍采用的一种分析手段。其主要优点是样品用量少（数毫克），能迅速准确地测定矿物中的金属阳离子，特别是对于稀有元素也能获得良好的结果。缺点是仪器复杂昂贵，并需较好的工作条件。

(5)电子探针分析（Electron probemicroanalysis 简称：EPMA）：这是一种最适用于测定微小矿物和包体成分的定性、定量以及稀有元素、贵金属元素赋存状态的方法。其测定元素的范围由从原子序数为 5 的硼直到 92 的铀仪器主要由探针、自动记录系统及真空泵等部分组成，探针部分相当于一个 X 射线管，即由阴极发出来的高达 35—50KV 的高速电子流经电磁透镜聚焦成极细小（最小可达 0.3μm）的电子束—探针，直接打到作为阳极的样品上，此时，由样品内所含元素发生的初级 X 射线（包括连续谱和特征谱），经衍射晶体分光后，由多道记数管同时测定若干元素的特征 X 射线的强度，并用内标法或外标法算出元素含量。

(6) 红外吸收光谱（Infrared absorption spectrum）：简称红外光谱，是在红外线的照射下引起分子中振动能级（电偶极矩）的跃迁而产生的一种吸收光谱。由于被吸收的特征频率取决于组成物质的原子量、键力以及分子中原子分布的几何特点，即取决于物质的化学组成及内部结构，因此每一种矿物都有自己的特征吸收谱，包括谱带位置、谱带数目、带宽及吸收强度等。

红外光谱分析结果通常是以波数作横坐标，以透射百分率或吸收百分率作纵坐标作图，，波数是频率的单位，以 cm^{-1} 表示，其数值等于波长的倒数。

红外吸收光谱分析样品一般需要 1.5mg，最常使用的制样方法是压片法，即把试样与 kBr 一起研细，压成小圆片，然后放在仪器内测试。

目前红外吸收光谱分析在矿物学研究中已成为一种重要的手段。根据光谱中吸收峰的位置和形状可以推断未知矿物的结构，是 X 射线衍射分析的重要辅助方法，依照特征峰的吸收强度来测定混入物中各组分的含量。此外，红外光谱分析对考察矿物中水的存在形式、络阴离子团、类质同象混入物的细微变化和矿物相变等方面都是

一种有效的手段。

三、鉴定和研究矿物的物理－化学方法

当前用于矿物鉴定、研究方面最主要的物理－化学方法有热分析、极谱分析及电渗析等。其中，热分析是一种较为普遍的方法，几乎适用于各类矿物，特别是对粘土矿物、碳酸盐、硫酸盐及氢氧化物的鉴定最为有效。

热分析法是根据矿物在不同温度下所发生的脱水、分解、氧化、同质多象转变等热效应特征，来鉴定和研究矿物的一种方法。它包括热重分析和差热分析。

(1)热重分析（Differential thermogravimetric analysis 简称：DTGA）：是测定矿物在加热过程中的重量变化来研究矿物的一种方法。由于大多数矿物在加热时因脱水而失去一部分重量，故又称失重分析或脱水试验。用热天平来测定矿物在不同温度下所失去的重量而获得热重曲线（图 11—3）。曲线的形式决定于水在矿物中的赋存形式和在晶体结构中的存在位置。不同的含水矿物具有不同的脱水曲线。

这一方法只限于鉴定、研究含水矿物。

(2)差热分析（Differential theronal analysis 简称：DTA）：矿物在连续地加热过程中，伴随物理—化学变化而产生吸热或放热效应。不同的矿物出现热效应时的温度和热效应的强度是互不相同的，而对同种矿物来说，只要实验条件相同，则总是基本固定的。因此，只要准确地测定了热效应出现时的温度和热效应的强度，并和已知资料进行对比，就能对矿物作出定性和定量的分析。

差热分析法的具体工作过程是，将试样粉末与中性体（在加热过程中不产生热效应的物质，通常用煅烧过的$A1_2O_3$）粉末分别装入样品容器，然后同时送入一高温炉中加热。

由于中性体是不发生任何热效应的物质，所以在加热过程中，当试样发生吸热或放热效应时，其温度将低于或高于中性体。此时，插在它们中间的一对反接的热电偶（铂－铑－铂热电偶）将把两者之间的温度差转换成温差电动势，并借光电反射检流计或电子电位差计记录成差热曲线（图 11 一 3）。

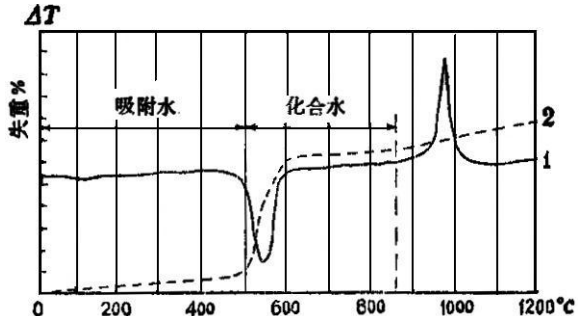


图 11－3　高岭石是差热曲线（1）和脱水曲线（2）

图 11 一 3 中的实线曲线为高岭石的差热曲线，其横坐标表示加热温度(℃)，纵坐标表示发生热效应时样品与中性体的温度差(Δ T)。高岭石的差热曲线特点是：在 580℃时，由于结构水$(OH)^-$的失去和晶格的破坏而出现一个大的吸热谷，980℃时，因新结晶成γ —Al_2O_3，而显出一个尖锐的放热峰。

差热分析的优点是样品用量少（100—200mg），分析用时间短（90 分钟以下），而且设备简单，可以自行装置。缺点是许多矿物的热效应数据近似，尤其当混合样品不能分离时，就会互相干扰，从而使鉴定工作复杂化。为了排除这种干扰，应与其它方法（特别是 X 射线分析）配合使用。

一般的对非专业鉴定人员而言，主要是根据工作的目的、要求和具体条件、正确地选择适当而有效的测试方法（见表 11－1），按送样要求进行加工，并正确地使用测试结果。

以上介绍的是目前最常使用的方法，其它方法还很多，如中子活化分析、核磁共振、顺磁共振、穆斯堡尔效应等，需要时可查阅专门资料。

分析目的	采用的方法	说明
外表特征简易分析	肉眼鉴定法	分析结果较粗略

表 11－1　分析目的与分析方法之间的联系

物相与结构分析	1.比重的测定－比重瓶法、重液悬浮法、有机液体介质称量法、显微比重法、X 射线测定法等 2.透明矿物的光性测定－偏光显微镜法 3.不透明矿物的光性测定－反光显微镜 4.电子显微镜－SEM 和 TEM 5.X 射线衍射分析（XRD） 6.热分析－热重分析和差热分析	根据需要有选择的测定
化学成分测定	1.粉末研磨法 2.斑点试验法 3.显微化学分析法 4.染色法 5.合理分析（化学物相分析） 6.极谱分析 7.光谱化学分析 8.激光显微光谱分析 9.原子吸收光谱分析 10.X 射线荧光光谱分析 11.电子探针 X 衍射显微分析 12.中子活化分析	有定性、半定量、定量三种类型
成分和结构分析	波谱分析－ 1.红外吸收光谱 2.核磁共振 3.电子自旋共振 4.穆斯堡尔效应	用于化学成分及结构的测定
包裹体的测定	1.均一法 2.爆裂法 3.冷冻法	测定包裹体形成温度、成分、pH 值等物化性质
稳定同位素的测定	1.质谱分析 2.离子探针质谱显微分析	研究 H、C、O、S、Sr 等同位素

第三篇　矿　物　各　论

第十二章　矿物的分类和命名

每一种矿物都各自有其相对固定的化学组成和内部结构，并从而各自呈现出一定的形态特征以及物理和化学性质。人们正是根据各种矿物的这些特点来区分和识别它们的，并相应地给予它们以不同的名称。但另一方面，各种矿物之间并不是彼此孤立的，它们之间经常由于在化学组成上或内部结构上有着某些类同之处，因而表现出相似的共同特征。所以，为了揭示两、三千种矿物之间的相互联系及其内在的规律性，以便进一步掌握各种矿物的共性和个性，就有必要对矿物进行合理的科学分类。而每一个矿物种就是分类的基本单位，同时也是命名的对象。

第一节　矿物种及其名称

矿物种是指具有相同的化学组成和内部结构的一种矿物。人们给予每一种矿物的名称，就是矿物的种名。如金刚石、闪锌矿、磁铁矿、方解石、正长石等都是矿物的种名。人们研究每一种矿物所取得的各方面的科学资料，是发展矿物学理论的基础。在本章以后的各章中，我们将对两百余种常见的矿物分别进行讲述。

在矿物学中划分矿物种时，对于同质多象变体而言，不同的变体虽然化学组成相同，但它们的晶体结构有明显的差别，因而应区别为不同的矿物种。例如金刚石和石墨即是两个不同的矿物种。但对于不同的多型变体，尽管有时可能属于不同的晶系，但因它们在晶体结构上和一系列性质上的差异都很小，因而仍把它们看成是同一个矿物种。例如属于六方晶系的 2*H* 型石墨与三方晶系的 3*R* 型石墨即是。

对于类质同象系列，特别是完全类质同象系列而言，它们的化学组成可以从一个端员组份连续递变到另一个

端员组份，而两个端员组份则具有互异的化学组成。所以，通常都将一个类质同象系列按其两种端员组份比例的不同范围而划分为几个不同的矿物种。例如 $Mn[WO_4]$—$Fe[WO_4]$系列一般划分为钨锰矿、黑钨矿、钨铁矿三个矿物种。但是，划分时的界限完全是人为决定的，因而在不同的类质同象系列中可有不同的划分标准，例如在斜长石系列中就不是划分成三个而是划分成钠长石、更长石、……等六个不同的矿物种。有时甚至对于同一类质同象系列，不同的作者所作的划分标准也可能不同。

应当指出，同种矿物的化学组成和内部结构必须相同，但也允许在一定限度的范围内有所差异。例如纯的闪锌矿其化学组成应为 ZnS，但实际上闪锌矿经常可以含有数量不等、但不超过矿物总重量 26%的 Fe。如果 Fe 的重量百分数不超过 10%，一般仍将其作为闪锌矿来看待，当超过 10%时，则作为闪锌矿的亚种来处理，并将其称为铁闪锌矿。

所谓亚种(亦称变种或异种)是指：同属于一个种的矿物但在化学组成的次要组份上或者在形态、物理性质等外部特征上有某种较明显的变异者。上述铁闪锌矿即是一例。此外，还可举出一些例子，如石英中的无色透明的晶体称为水晶（亚种），含赤铁矿或云母的细鳞片包裹体而呈褐红和黄色闪光的称为砂金石（亚种），含隐晶质并具有不同颜色的带状构造或花纹的称为玛瑙。

此外，在矿物学中，还有许多名称，如长石、斜长石、云母、角闪石等，它们并不是矿物种的名称，而是包括了若干个类似的矿物种的统称。因此，在了解矿物种或亚种的时候，一定要注意它们之间的区别。

第二节　矿物的分类

根据统计资料，迄今为止，已知的矿物种以及亚种约有 3300 多种。如何把数以千计的矿物种进行科学的分类，这是长期以来矿物学研究工作的重要课题之一。在矿物学发展过程中，虽然不少的矿物学家们从不同的研究目的出发，以不同的观点提出了不同的分类方案，但所遵循的体系已经基本建立，并得到公认。关于分类体系的级序如下：

大类
　类
　　(亚类)
　　族
　　(亚族)
　　种
　　(亚种)

从各家不同分类方案的内容中可以看出，大类、类和亚类的划分基本上相同，都是依据矿物的化学成分和化合物类型来划分的；各自最显著的特色主要反映在族的划分上。而这些族的划分特点则是与矿物学的发展有着密切的联系。现将主要分类方案的简况介绍如下：

(1)根据化学成分的分类方案：这种分类方案是以大量矿物成分的化学分析资料为基础而作出的。早在 1837 年，D．丹纳所提出的矿物分类就是根据组成矿物的化合物类型来划分的。1944～1946 年 Ch．柏拉契等人所编著的《丹纳系统矿物学》中的分类，虽然按化合物的键型作了分类，但实质上仍然是以化学组成的类型作为分类的依据。而在族的划分上也是以化合物类型为特征的。由于化学成分是组成矿物的物质基础，并为各家采用作为大类和类的划分依据，因而这种分类方案有其重要的意义。

(2)根据晶体化学的分类方案：自 1912 年 x-射线应用于矿物的晶体结构研究以来，积累了大量的矿物晶体结构资料，在此基础上，就出现了矿物的晶体化学分类的方案。1960 年以来，苏联科学院陆续编著出版的《矿物手册》，就是以晶体化学作为分类基础的。凡同一类(或亚类)中具有相同晶体结构类型的矿物即归为一个族。由于晶体化学有可能把矿物的化学成分与其内部结构联系起来，因此，从阐明这二者与矿物的形态、物理性质等之间的关系而言，这种分类方案就显得十分合理。

(3)根据地球化学的分类方案：这是以地球化学中元素共生组合的资料为基础而出现的一种分类方案。1968 年 H.柯斯托夫所著的《矿物学》即采用地球化学的分类方案。他将地球化学上性质相似的一组元素的类似化合物矿物作为一个矿物族。由于地球化学在阐述某些矿物共生组合规律和地球化学特征上有其独特之处，因而这种

分类方案也有其一定的意义。

除了上述三种矿物分类方案以外，在矿物学分类的历史上，还有过以研究矿物晶体形态为目的的形态分类方案，以研究矿物成因为目的的成因分类方案等；此外，还有以鉴定矿物为目的而主要依据各种物理性质的分类。

第三节　本教材的矿物分类

本教材采用一般通用的以晶体化学为基础的分类，既考虑到矿物的化学组成的特点，也考虑到晶体结构的特点。这有利于阐明各种矿物本身及相互间的内在规律性的联系，是比较适合于教学之用的分类方案。

本分类方案首先根据化学组成的基本类型，将矿物分为五个大类。大类以下，根据阴离子(包括络阴离子)的种类分为类以及亚类。类以及亚类以下，一般即为族。

矿物族的概念一般是指化学组成类似并且晶体结构类型相同的一组矿物。但是为了便于说明某些矿物种之间的联系，有时我们也把某些同质多象变体或者化学成分上近似但结构类型有一定差异的一组矿物，归之于同一个族。前者如石英族，后者如针铁矿—纤铁矿族。但有时为便于讲述，还将族再分为亚族。族(或亚族)以下，一般即为种。

矿物种是对矿物进行具体阐述的基本单位。在种以下有时我们列出了亚种，有时则未将所阐述矿物的所有亚种一律列出，具体情况视需要而定。

最后，需要说明的是，有些矿物类，如硒化物、碲化物、锑化物、铋化物、溴化物、碘化物、碘酸盐等等，以及有机化合物大类的矿物，由于在自然界罕见，同时在本教材中对于它们所属的矿物种也未进行具体的阐述，因此在本教材的分类中，都未予列入。

现将本教材所用分类(族和种从略)列出如下：

第一大类　自然元素

第二大类　硫化物及其类似化合物

　第一类　单硫化物及其类似化合物

　第二类　对硫化物及其类似化合物

　第三类　含硫盐

第三大类　卤素化合物

　第一类　氟化物

　第二类　氯化物

第四大类　氧化物和氢氧化物

　第一类　简单氧化物

　第二类　复杂氧化物

　第三类　氢氧化物

第五大类　含氧盐

　第一类　硝酸盐

　第二类　碳酸盐

　第三类　硫酸盐

　第四类　铬酸盐

　第五类　钨酸盐和钼酸盐

　第六类　磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐

　第七类　硅酸盐

　　第一亚类　岛状结构硅酸盐

　　第二亚类　环状结构硅酸盐

　　第三亚类　链状结构硅酸盐

　　第四亚类　层状结构硅酸盐

　　第五亚类　架状结构硅酸盐

第八类　硼酸盐

第一亚类　岛状结构硼酸盐

第二亚类　环状结构硼酸盐

第三亚类　链状结构硼酸盐

第四亚类　层状结构硼酸盐

第五亚类　架状结构硼酸盐

第四节　矿物的命名

人类在长期的生产斗争和科学实验中，接触并使用了种种不同的矿物，为了区别和认识这些不同的矿物，对每种矿物都曾给予了一定的名称。在这方面，我国有着悠久的历史。如水晶、雄黄等，就是二千多年以前我国人民所创造的矿物名称。在我国现在所用的矿物名称中、还沿用了某些我国古代矿物名称的字尾，如“石”、“矿”、“玉”、“晶”、“砂”、“华”,“矾”等。一般是非金属矿物名称用“石”，如滑石、方解石；金属矿物名称用“矿”，如方铅矿、黄铜矿；可作为宝石的矿物名称用“玉”，如刚玉、硬玉；呈透明晶体的矿物名称用“晶”，如水晶、黄晶；经常以细小颗粒出现的矿物名称用“砂”，如硼砂、辰砂；在地表附近形成且呈松散状的矿物名称用“华”，如钴华、镍华；易溶于水的矿物名称用“矾”，如胆矾、明矾。

至于每个矿物种的具体命名，一般是以该矿物的化学成分，物理性质，形态特点，或结合两种特点而命名的，此外还有一些是以该矿物的首先发现地或人名而命名的。这种情况可从下列举例中见到：

(1)以化学成分命名的：如自然金、硼砂。这两种矿物分别以金和硼作为主要成分。

(2)以物理性质命名的：如电气石、橄榄石。前者具有显著的热电性；后者的颜色呈橄榄绿色。

(3)以形态特点命名的：如方柱石、石榴子石。前者的晶形常呈四方柱状：后者常呈四角三八面体或菱形十二面体的粒状集合体而状如一团石榴子。

(4)结合两种特点命名的：如方铅矿。既表明其常呈立方体的形态并具立方体解理，又表明以铅为其主要成分。

(5)以地名命名的：如香花石。是以该矿物的发现地点(香花岭)而命名的。

(6)以人名命名的：如章氏硼镁石(按英文名称 Hungtsaoite 转译可称为鸿钊石)，是纪念我国地质学前辈章鸿钊而命名的。

我国目前在矿物学中所用的大量矿物名称，其来源不一。有些是沿用我国固有的名称，如辰砂、水晶、雄黄等，有的是由我国学者首创命名的名称，如香花石、包头矿等；有些是借用日文中的汉字名称，如绿帘石、天河石、冰长石等，更多的是历年来我国矿物学工作者各自从不同的外文矿物名称转译而来的。

由于现代矿物学研究的发展，某些名称已不尽适用，同时，由于其他种种原因，在译名中还存在着某些混乱和不当之处。这些给矿物学的学习和研究均带来不便，甚至可能造成错误。因此对于我国当前使用的矿物名称似应进行一次整理工作。

本教材所用的矿物名称，绝大部分是沿用已久的名称，少数为改用的已被接受的名称。

第十三章 矿 物 论 述

第一大类 自 然 元 素

第一节 概 述

在自然界中已知有 20 种左右金属和半金属元素呈单质形式独立出现，而非金属元素中主要以碳和硫呈固态自然元素矿物。金属元素之所以能呈单质出现，是与它们的电离势有关。因为电离势较大的元素，它们较难失去电子，如 Au、Pt 等，往往呈自然元素状态存在。

目前已知自然元素矿物近 90 种，这是因为某些元素可形成两种或两种以上同质多象变体。例如碳有金刚石和石墨两种同质多象变体，硫有三种同质多象变体，而另一系列的元素可以形成类质同象混合晶体和金属互化物，前者如银金矿(Au，Ag)、钯铂矿(Pt，Pd)；后者如锑钯矿 Pd_3Sb、砷铜矿 Cu_3As。因而自然元素矿物的数目就大于其组成元素种类的数目。

自然元素物占地壳总重量不足 0.1%，并且在地壳中的分布是很不平均的,其中的某些可以有显著的富集，甚至形成矿床(铂、金、硫、金刚石、石墨)。

(1)化学成分：组成自然元素矿物的元素，在金属元素中以铂族和金为最主要，其次是铜和银，而铅、锡、锌等只是在极少见情况下偶而产出。铁、钴、镍往往成类质同象混入于其他金属元素中，它们呈单质形式独立出现的主要见于铁陨石中。由于元素类型相同和半径上的近似，这些金属元素可成类质同像混合晶体出现，例如(Ag，Au)、(Pt，Fe)、(Pt，Ir)、(Os，Ir)、(Pt，Pd)、(Fe，Ni，Co)等等。

半金属元素砷、锑、铋，其中非金属性以砷最强，锑次之，铋最弱。这些元素的化学性质虽有某些共同点，却不出现在一起，只在某些情况下砷和锑构成金属互化物 AsSb。

在非金属元素中碳和硫呈固态形式出现，至于性质与硫近似的硒和碲，只是在极少见情况下出现，通常成类质同象混入于自然硫中。

(2)晶体化学特征：按元素的原子间联结力来说，金属元素具典型金属键。它们的结构类型有铜型(原子成立方最紧密堆积，配位数为 12)、锇型(原子成六方最紧密堆积，配位数为 12)、铁(a—Fe)型(原子按立方体心式紧密堆积，配位数为 8)。半金属元素则由金属键逐步向多键性转变(既有金属键亦有共价键)，其结构类型为砷型(在形式上可视为由立方面心格子沿三次轴发生畸变而呈略现层状的菱面体格子)。非金属元素中金刚石具共价键，结构类型为金刚石型；自然硫具分子键，呈分子结构型；石墨具层状结构，层内为共价键—金属键，层与层之间为分子键。

(3)物理性质：由于金属、半金属和非金属自然元素的原子性质、晶体结构类型和键性不同，它们的物理性质存在着很大的差异。

金属自然元素的物理性质表现为：金属色、反射力强而不透明、金属光泽、强延展性、导电性和导热性、硬度低(锇、铱例外)、无解理、比重大。

半金属元素中金属性较强者，其物理性质趋向于接近金属自然元素。但由于晶格中存在不同的键性，产生{0001}的解理。随着铋、锑、砷三元素非金属性的增加，晶格畸变的程度和键性的变化愈大，而解理的完好程度也愈显著。同时随着非金属性的增加，从铋至砷硬度趋向于加大，脆性趋向于增高，金属光泽则趋向于减弱，比重趋向于降低。

非金属元素矿物中的金刚石和石墨，虽然成分相同，但由于它们的结构类型和键性差异极大，因而物理性质很不相同。金刚石具共价键，表现无色透明、金刚光泽、硬度大、不导电；石墨具多键性，层状结构中层内表现部分金属键，因而能导电，层间为分子键而出现完全的解理。此外，硬度低、半金属光泽、黑色而不透明。

自然硫为分子键，表现为导电导热性极弱、硬度低、比重小、性脆、熔点低并易升华。

(4)成因：自然元素矿物在成因上是很不相同的。铂族元素与基性、超基性岩浆有成因上的联系，见于岩浆矿床中。金、半金属元素往往为热液成因的，而铜和银除了热液成因的以外，更主要的见于硫化物矿床氧化带，系含铜或含银硫化物氧化后所形成的硫酸铜. 或硫酸银溶液被其他硫酸盐或硫化物所还原。例如 $Ag_2SO_4+2FeSO_4 \rightarrow 2Ag+Fe_2(SO_4)_3$。金刚石在成因上与超基性岩有关，石墨的形成主要是变质作用的结果。自然硫则以火山作用及生物化学作用形成的最为主要。

(5)分类： 1．铂族：自然铂
2．铜族：自然铜、自然银、自然金
3．砷族：自然铋
4．硫族：自然硫
5．碳族：金刚石、石墨

第二节　　分　述

一、硫　族

在自然界中的硫，具有三个同质多象变体，即α －硫，β －硫和γ －硫。此外，还有成胶体（非晶质？）的硫，自然条件下只有正交晶系α －硫才是稳定的，温度高于 95.6℃，α －硫转变为单斜晶系的β －硫，但当温度降低时仍恢复为α －硫。γ －硫结晶成单斜晶系，但α －硫转变为单斜晶系，但在常温压下是不稳定的，而转变为α －硫。

自然硫 Sulphur　　*a*－S

[化学组成] 自然硫的成分有时是相当纯净的。火山作用成因的硫往往含有少量 Se、As、Te，有时 Se 的含量达 5%，则称为硒硫。由生物化学作用沉积的自然硫则夹杂有泥质、有机质和地沥青等混入物。

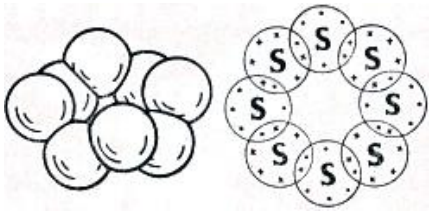


图 13－1　硫的八原子环构成硫分子

[晶体参数和结构] 正交晶系。对称型 $3L^2 3PC$。a_o=1.0437nm；b_o=1.2845nm；c_o=2.4369 nm。自然硫具分子结构型。晶体结构中硫分子由八个原子组成，原子上下交替排列，构成环形(图 13—1)。因而硫分子通常以 S_8 表示。单位晶胞由 16 个硫分子所组成，彼此之间以微弱的分子键结合。

[形态] 晶形常呈双锥状或厚板状，由菱方双锥、菱方柱、板面等组成。通常呈块状、粉末状。

[物理性质] 带有各种不同色调的黄色。晶面呈金刚光泽，而断面显油脂光泽。贝状断口。硬度 1～2。性脆，解理不完全。比重 2.05～2.08。

[成因和产状] 自然硫见于地壳的最上部分和其表部。其形成有着不同的途径。最主要的是由生物化学作用形成的和火山成因的自然硫矿床。此外，在硫化物矿床氧化带下部，由金属硫化物，主要是由黄铁矿分解而成。

在某些沉积层中由石膏分解而成，例如一些盐丘顶部的石膏，由硫细菌作用而被分解，形成自然硫。

［鉴定特征］ 自然硫以其颜色、光泽、低硬度、性脆和易熔为其特征。

［主要用途］ 主要用来制造硫酸。硫还可以作为着色剂用于玻璃，可产生金黄色和琥珀色，可与硫化镉一起用于生产硒宝石红玻璃。

二、碳　　族

包括物理性质截然不同的碳的两个同质多象变体：金刚石和石墨。

金刚石　Diamond　C

［化学组成］ 金刚石中 C^{12} / C^{13} 的比值在 89.24 到 89.78 之间，亦即碳同位素比值的变动范围很小。在金刚石中几乎总是含有 Si、A1、Ca、Mg 和 Mn，经常发现有 Na、Ba、B、Fe、Cr、Ti 等元素。在某些晶体的外缘部分，即所谓有壳的晶体部分，Fe、Ti 等元素杂质的含量显著增高。氮的含量可在很宽的范围内变动。氮在金刚石结构中组成各种缺陷中心，这些中心有些要引起顺磁共振。此外，金刚石的半导体性质与 N、B、Al 的含量有关。

［晶体参数和结构］ 等轴晶系。对称型 $3L^4 4L^3 6L^2$ 9PC。a_0=0.356nm。金刚石的晶体结构(详见第六章金刚石)表现于碳原子位于立方晶胞的八个角顶和六个面中心，并在其八个小立方格的半数中心相间地分布着四个碳原子，每个碳原子都与周围四个碳原子相连接，并且每两个相邻碳原子之间的距离均相等(0.154 nm)。金刚石结构中碳原子形成四个共价键，键角 109° 28′ 16″ 。有人认为金刚石属 $3L_i^4 4L^3 6P$ 对称型。其依据是，在金刚石中有时发现有四面体的晶形。但这种论点却遭到一些人的反对，他们认为金刚石出现四面体晶形是由八面体中四个相应的晶面延伸而成，其顶角都被八面体中另四个不大的晶面不同程度地钝化，而带有尖锐顶角的典型四面体还未见到过。

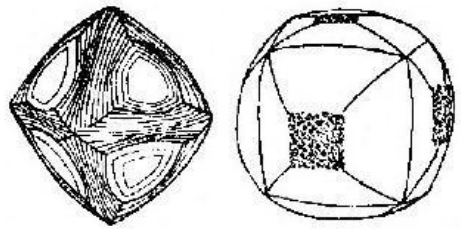


图 13－2　金刚石的晶形

此外，还确定金刚石有六方晶系 2*H* 型的多型现象，并赋于它一个名称——六方金刚石。它系陨石撞击地表时所形成。

［形态］ 晶形呈八面体、菱形十二面体，较少呈立方体。依(111)成双晶。晶面常弯曲，晶形轮廓则常呈浑圆状(图 13—2)。晶体一般都不大。我国江苏新沂地区所发现的一颗金刚石，呈八面体形，粒径 16 毫米至 24 毫米，为我国目前所发现的最大的金刚石晶体。自然界中金刚石大多数呈圆粒状或碎粒产出。

［物理性质］ 无色透明或带有蓝、黄、褐和黑色。标准金刚光泽。折光率 N=2.40~2.48。具强色散性。硬度 10。性脆。平行｛111｝解理中等。比重 3.50～3.52。

依据其成分和某些物理性质(发光性、光导性、红外光谱等方面)的不同，金刚石分为 I 型和Ⅱ型。I 型金刚石成分中含元素氮混入物，对波长短于 300nm 的紫外线呈不透明。在 4～5 和 8～10μ 波长范围内吸收红外线。在紫外光照射后能发淡紫色磷光。Ⅱ型金刚石不含氮。对紫外线呈透明。只在 4—5μ 波长范围内吸收红外线。不发光。自然界金刚石绝大部分为 I 型。由于Ⅱ型具有较理想的物理性质，目前均趋向于合成Ⅱ型金刚石。

［成因和产状］ 金刚石是岩浆作用的产物，见于超基性岩的金伯利岩(即角砾云母橄榄岩)中。金刚石结晶发生于高温高压下，它是岩浆中最早的结晶产物之一。与金刚石共生的矿物有橄榄石、镁铝榴石、铬透辉石等。

当含金刚石的岩石遭受风化后，可以形成金刚石砂矿。

［鉴定特征］ 极高的硬度，标准金刚光泽，晶形轮廓常呈浑圆状，显磷光。

［主要用途］ 随着科学技术的迅速发展，金刚石的用途越来越广泛而重要，例如用作高硬切割材料、原子能工业上的高温半导体、国防工业上的红外光谱仪等尖端产品的原料。

石墨　Graphite　C

［化学组成］ 成分纯净者极少，往往含各种杂质。

［晶体参数和结构］ 石墨在自然界有两种不同的多型。六方晶系 2*H* 型，对称型 L^6 $6L^2 7PC$。a_0 = 0.246nm，c_0=0.670nm；三方晶系 3*R* 型，对称型 $L^3 3L^2 3PC$，a_o =0.246nm，c_0 =1.004nm。但后一种多型较少见。石墨的晶体结构(见第六章石墨)表现于碳原子成层排列。每一层中的碳原子按六方环状排列，每个碳原子与相邻的三个

碳原子之间的距离均相等(0.142nm)；而上下两层中的碳原子之间的距离比同一层内的碳原子之间的距离要大得多(0.342nm)。2*H* 型石墨，其层状结构的特点是第三层与第一层完全重复，而 3*R* 型石墨，其层状结构的特点则是第四层才与第一层重复。两者的比较见第六章石墨。石墨是一种多键型的晶体，它不象金刚石那样只具单一的共价键，它在层内主要为共价键，但也表现部分的金属键，这是因为每一碳原子最外层有四个电子，除去已用于形成层内共价键的三个外，尚多余一个，此电子可以在层内移动，类似金属中的自由电子，而层与层之间则为分子键。

如果将金刚石的｛111｝面网方向处于水平置位；则可以发现它与石墨有着相似的六方环所组成的面网，所不同的是构成六方环的碳原子不位于同一平面上，而是其中三个碳原子较其他三个碳原子的位置稍高。

［形态］ 单体呈片状或板状，但完整的却极少见。通常为鳞片状、块状或土状集合体。

［物理性质］ 颜色和条痕均为黑色。半金属光泽，隐晶质的则暗淡。硬度 1~2。平行{0001}解理极完全。薄片具挠性。有滑感，易污手。比重 2.21～2.26。具导电性。

［成因和产状］ 石墨往往在高温下形成。见于各种成分的岩浆岩中。岩浆成因的石墨除少量从岩浆熔融体中析出外，往往与岩浆对碳酸盐岩石或沥青质岩石的同化作用有关。

接触变质成因的石墨，见于侵入体与碳酸盐岩石的接触带，由碳酸盐岩石分解的结果。

分布最广的是沉积变质成因的，系富含有机质或碳质的沉积岩受区域变质作用而成。另外，由于强烈的区域变质发生围岩重熔和注入等作用，使部分层状石墨发生转移成为各种脉状体。

［鉴定特征］ 黑色，硬度低，比重小，有滑感。如果将硫酸铜、溶液润、湿锌粒、在石墨上，则可析出金属铜的斑点，在与石墨相似的辉钼矿上则无此种反应。

［主要用途］ 石墨由于其熔点高（3700℃）、抗腐蚀、不溶于酸等特性，是自然界最好是耐火材料。用于制作冶炼用的高温坩埚，新型陶瓷热压烧结的模具，具滑感，作为机械工业的润滑剂，在解决导弹和电弧炉所遇到的超高温问题方面，有十分突出的作用；石墨导电性良好，又可制作电极等。高碳石墨可做原子能反应堆中的中子减速剂及供国防工业应用。此外，利用石墨可人工合成纳米碳管，目前，我国纳米碳管的研究处于世界较领先地位，纳米碳管是明显具有层状结构的单个石墨晶片构成的六角网络，并卷曲成直径为纳米量级的碳管，可分为单层管和多层管，一般直径在几到几十纳米，是典型的一维材料。这种纳米碳管由于引人注目的物理性质，如高强度、特异的电子输送性能而成为科学家们研究的热点。石墨还可以制成 C_{60} 团簇，纯的 C_{60} 团簇固体是绝缘体，用碱金属掺杂后成为导体，适当的掺杂成分可以使它成为超导体，因此 C_{60} 成为人们研究的又一个新领域。

第二大类　硫化物及其类似化合物

第一节　概　述

硫化物及其类似化合物包括一系列金属元素与硫、硒、碲、砷等相化合的化合物，因此除硫化物外，还有硒化物(如硒铜矿 Cu_2Se)、碲化物(如碲金矿 AuTe)、砷化物(如红镍矿 NiAs)。至于锑化物(红锑镍矿 NiSb)和铋化物(等轴钯铋矿 $PdBi_2$)，其矿物种数仅只一，二种而已。

硫化物及其类似化合物的矿物种数有 350 种左右，而其中硫化物就占 2 / 3 以上。

它们只占地壳总重量的 0.15%，其中铁的硫化物却占去了绝大部分，其余元素的硫化物及其类似化合物只相当于地壳总重量的 0.001%。虽然它们的分布量是如此有限，但它们却可以富集成具有工业意义的有色金属和稀有分散元素矿床。

(1)化学成分：与硫组成化合物的最主要元素为铁、钴、镍、钼、铜、铅、锌、银、汞、镉、铋、锑、砷等，而镓、铟、铊等元素，主要以类质同象混入物形式存在于其他硫化物中。

与硒成化合物的元素主要为铜、银、铅、汞、铋、钴、镍等。此外，硒本身往往成为硫的类质同象混入物，出现于硫化物中。

与碲成化合物的元素主要是铜、银、金、铅、铋、镍、铂、钯等。

与砷成化合物的元素有铁、钴、镍、铂。

以上列举的组成硫化物及其类似化合物的阳离子部分的元素，几乎都属于周期表上长周期的中部，属于铜型离子和接近铜型离子的过渡型离子。它们与硫、硒、碲等具有显著的亲和力，所形成的化合物几乎都不溶于水。

作为阴离子部分的硫、硒、碲、砷等，往往具有不同的价态：S^{2-}（方铅矿 PbS)、S^{2-}_2(黄铁矿 FeS_2)，Se^{2-}(硒铅矿 PbSe)、Se^{2}_2(硒镍矿 $NiSe_2$)，Te^{2-}（碲铅矿 PbTe)、Te^{2-}_2（斜方碲铁矿 $FeTe_2$)，As^{3-}（红镍矿 NiAs)、As^{2-}_2（砷铂矿 $PtAs_2$)、As_4^{4-}（方钴矿 $Co_4[As_4]_3$)、As_2^{2-}（斜方砷铁矿 $FeAs_2$)。此外，还存在一系列复杂的络阴离子，如$[AsS_3]^{3-}$、$[SbS_3]^{3-}$等等。

(2)晶体化学特征：硫化物及其类似化合物应属离子化合物，但它们却以一系列性质上的特点区别于标准离子晶格的晶体。这种状态是由硫化物及其类似化合物成分中元素的电负性所决定的。由于它们之间电负性相差很小，在这种情况下，当吸引电子的能力近似，价电子近于共用，则其键型向共价键过渡，如 ZnS、HgS、CdS、AsS 等；当排斥电子的能力相似，价电子类似自由电子，则其键型向金属键过渡,如 PbS、$CuFeS_2$、NiAs、$PtAs_2$ 等。所以在硫化物及其类似化合物晶格中键型明显带有过渡性，分别向共价键和金属键过度。

在硫化物及其类似化合物中,阳离子的配位多面体以八面体和四面体为主。属于八面体配位结构的有方铅矿、磁黄铁矿、红镍矿、黄铁矿等，而属于四面体配位结构的有闪锌矿、纤锌矿、黄铜矿等。此外，还有其他的配位数。在结构类型上还有链状、层状等，前者如辉锑矿、辉铋矿，后者如辉钼矿、铜蓝、雌黄。

硫化物及其类似化合物中的类质同象，往往取决于结构中离子的配位数。例如闪锌矿 ZnS 中的 Zn 和 Fe，在高温时可以充分互相置换，因为高温时，Fe^{2+}趋向于 4 次配位，因而能置换 Zn。但当温度降低时，$Fe^{2+,}$ 的配位数增大为 6，FeS 逐渐游离出来，形成细分散相磁黄铁矿于闪锌矿中。

(3)物理性质：硫化物及其类似化合物的物理性质是由其成分、结构及其键力特征所决定的。

趋向金属键过渡的硫化物，具金属光泽、金属色、不透明、导电性。

趋向共价键过渡的硫化物，具金刚光泽、半透明、不导电。

在硫化物、硒化物和碲化物中，矿物的金属性由硫化物至碲化物逐渐增强。如方铅矿 PbS、硒铅矿 PbSe、碲铅矿 PbTe，其反射率依次增高，从 42.4%、50.4%至 63.2%。

硫化物及其类似化合物的硬度比较低，一般在 2～4 之间。其中具层状结构的硫化物，其硬度甚至降低到 1～2 之间。具对阴离子 S_2^{2-}、Se_2^{2-}、Te_2^{2-}、As_2^{2-}、$(As—S)^{3-}$等对硫化物及其类似化合物，如黄铁矿—白铁矿族、辉

砷钴矿—毒砂族、方钴矿族的矿物，其硬度增高至 5～6.5 左右。

这一大类矿物的比重一般在 4 以上。

(4)成因:硫化物及其类似化合物的形成温度范围是相当大的。岩浆成因的硫化物系由岩浆熔离作用发生的。在高温高压下，在基性、超基性岩浆中可溶解一部分硫化物熔体，但当温度下降时，硫化物的溶解度迅速降低，原来的硫化物—硅酸盐岩浆则分解为两种互不溶解的熔体，如基性、超基性岩中的铜镍硫化物即为这种作用形成的。

绝大部分的硫化物及其类似化合物却与热液过程紧密联系,因为它们的绝大部分都聚集于热液成因金属矿床中。就是在接触交代作用成因的夕卡岩中，硫化物的富集亦是晚期热液阶段的产物。

此外，某些硫化物系沉积成因的，因为在某些地层中具有工业价值的铜、铅、锌、镍等硫化物，其分布有一定的层位。它们形成于有硫化氢存在的还原条件下。

在风化过程中，硫化物是很不稳定的，它们几乎全部氧化、分解，最初形成易溶于水的硫酸盐(唯有硫酸铅不溶于水，成铅矾产出)，然后形成氧化物(如赤铜矿)、氢氧化物(如针铁矿)、碳酸盐(如孔雀石)和其他含氧盐矿物，组成了硫化物矿床氧化带的特有矿物成分。

如果当硫酸盐溶液(主要是硫酸铜、偶而为硫酸银溶液)下渗至氧化带的深部(地下水面附近)，在氧不足的还原条件下，硫酸铜、硫酸银溶液就与原生硫化物相作用，形成次生的铜或银的硫化物(次生辉铜矿、螺状硫银矿、铜蓝)。

(5)分类：按硫化物及其类似化合物的阴离子类型，相应地分为：

单硫化物及其类似化合物

1．辉银矿族：辉银矿、螺状硫银矿
2．辉铜矿族：辉铜矿
3．斑铜矿族：斑铜矿
4．闪锌矿—纤锌矿族：闪锌矿、纤锌矿、硫镉矿
5．黄铜矿族：黄铜矿、黝锡矿
6．方铅矿族：方铅矿
7．辰砂族：辰砂
8．磁黄铁矿族：磁黄铁矿、红镍矿
9．镍黄铁矿族：镍黄铁矿
10．硫钴矿族：硫钴矿
11．辉锑矿族：辉锑矿、辉铋矿
12．雄黄族：雄黄
13．雌黄族：雌黄
14．辉钼矿族：辉钼矿
15．铜蓝族：铜蓝

对硫化物及其类似化合物

1．黄铁矿—白铁矿族：黄铁矿、白铁矿
2．辉砷钴矿—毒砂族：辉砷钴矿、毒砂
3．方钴矿族：方钴矿、砷钴矿、砷镍矿

含硫盐

1．硫砷银矿族：硫砷银矿、硫锑银矿
2．硫锑铅矿族：硫锑铅矿、脆硫锑铅矿
3．黝铜矿族：黝铜矿、砷黝铜矿

第二节　单硫化物及其类似化合物分述

属于这类化合物，其成分中阴离子为 S^{2-}、Se^{2-}、Te^{2-}等简单阴离子。但个别矿物族，如铜蓝族，其成分中除

简单阴离子外，尚有对阴离子如 S_2^{2-} 的存在，因而从阴离子而言，可视为单硫化物与对硫化物之间的过渡矿物族。

在结构类型上，辉锑矿族属链状结构，雌黄族、辉钼矿族、铜蓝族属层状结构，雄黄族属分子结构型，其他各族均属配位结构。

一、闪锌矿—纤锌矿族

本族化合物属 *AX* 型。包括结晶成等轴晶系、结构属闪锌矿型的硫化物及其类似化合物，以及结晶成六方晶系、结构属纤锌矿型的硫化物及其类似化合物。

ZnS 有等轴的*β* —ZnS 变体(闪锌矿)和六方或三方的 *α*—ZnS 变体(纤锌矿)，其中纤锌矿还包括一系列的多型。

虽然根据实验，从等轴的*β* —ZnS 变体转变为六方的 *α*—ZnS 变体发生在较高的温度下，从而认为闪锌矿是 ZnS 的低温相，纤锌矿是 ZnS 的高温相。但是，在自然界条件下，纤锌矿往往形成于低温条件下。这可能与氧的活度增高(ZnO 具纤锌矿型结构，置换 ZnS 中硫的少量氧能稳定纤锌矿的结构)以及酸性介质(pH 值小)有关。

由于本族包括较多矿物，根据上述情况，可相应地分为闪锌矿亚族和纤锌矿亚族。前者包括闪锌矿、方硒锌矿 ZnSe、方硫镉矿 CdS 等；后者包括纤锌矿、硫镉矿 CdS、镉硒矿 CdSe 等。

这里仅描述闪锌矿、纤锌矿、硫镉矿三种。

闪锌矿 Sphalerite ZnS

[化学组成] Zn 67.1%，S 32.9%。通常含有各种类质同象混入物，其中 In、Ti、Ag、Ga、Ge 则以 $Me^{+}+Me^{3+}$—2Zn 形式置换。实验证明 ZnS 和 MnS 或 CdS 可成连续类质同象系列。至于闪锌矿中 Mn 和 Cd 的有限含量则与这些元素在成矿介质中的不足有关。

闪锌矿的成分与其形成条件之间的关系是复杂的。一般而言，较高温度下形成的闪锌矿，其成分中 Fe 和 Mn 的含量增高。压力则降低 Fe 的含量(因为 Fe^{2+}在闪锌矿中，其配位数为 4，在磁黄铁矿中，其配位数为 6，压力的增高扩大了后者的稳定范围)。硫的活度增高同样降低 Fe 在闪锌矿中的含量，这可用下列反应式表示：

$$2(Zn_{0.5}Fe_{0.5})S+S—ZnS + FeS_2$$

介质 pH 值的增高可使闪锌矿中 Fe 的含量减低，这已由实验证明(pH 值增高降低了 Fe 的活度)。闪锌矿富含铁的亚种，称为铁闪锌矿(Fe >8～10%)和黑闪锌矿(Fe 可达 26%)。

[晶体参数和结构] 等轴晶系。对称型 $3L_i^4 4L^3\ 6P$。a_o=0.53985nm(纯闪锌矿)。晶体结构(参见第六章闪锌矿)表现于硫离子按立方最紧密堆积，锌离子充填于半数的四面体空隙中，每个锌离子被四个硫离子包围形成四面体配位。阴阳离子的配位数均为 4。各个四面体恒具同一方位。反映在形态上，闪锌矿常呈四面体晶形。

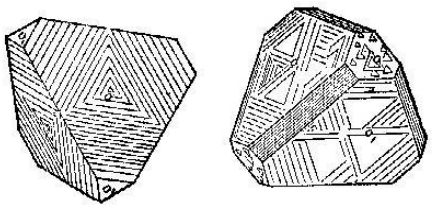


图 13－3 闪锌矿晶形

[形态] 晶形常呈四面体(图 13—3)，正形和负形往往在光泽和蚀象上有所不同。有时呈菱形十二面体(通常为低温下形成)。依(112)成双晶，双晶轴平行[111]有时成聚片双晶。常见呈粒状块体，偶而呈隐晶质的肾状形态。

[物理性质] 由于含铁量的不同直接影响闪锌矿的颜色、条痕色、光泽和透明度。当含铁量增多时，颜色由浅变深，从浅黄、棕褐直至黑色(铁闪锌矿和黑闪锌矿)；条痕由白色至褐色；光泽由松脂光泽至半金属光泽；从透明至半透明。硬度 3.5～4。解理平行｛110｝完全。比重 3.9～4.1，随含 Fe 量的增加而降低。

[成因和产状] 闪锌矿常见于各种热液成因矿床中，是分布最广的含锌矿物。在高温热液矿床中闪锌矿成分中通常富含 Fe、In、Se 和 Sn；在中低温热液矿床中则含 Cd，Ga，Ge 和 Tl。在前者情况下铁闪锌矿与毒砂、磁黄铁矿，有时与黄铜矿、方黄铜矿等共生；在后者情况下闪锌矿往往与方铅矿共生，有时还出现各种硫盐矿物，如硫锑铅矿等。

此外，闪锌矿还有表生沉积成因的。

在氧化带，闪锌矿氧化成易溶于水的硫酸锌，并往往随地表水而运移，在适当地点形成菱锌矿 Zn[CO_3]等次生矿物。

在变质作用下，闪锌矿不稳定，而转变为红锌矿 ZnO、锌铁尖晶石 $ZnFe_2O_4$ 等矿物。

［鉴定特征］ 菱形十二面体完全解理、光泽以及经常与方铅矿密切共生。

［主要用途］ 提炼锌的量重要的矿物原料。其成分中所含镉、铟、锗、镓、铊等一系列稀散元素可综合利用。闪锌矿的单晶用作紫外半激体激光材料。

纤锌矿 Wurtzite ZnS

［化学组成］ 成分同闪锌矿。不过 Fe 最大含量未超过 8%。常含较多的 Cd(1～3.7%)。

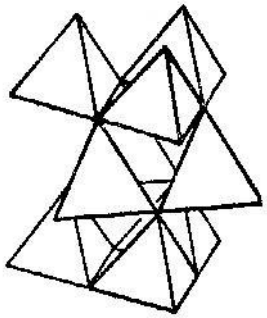


图 13－4 纤锌矿配位结构

［晶体参数和结构］ 六方晶系。对称型 $L^6 6P$。a_o=0.382nm，c_o=0.625nm。纤锌矿的晶体结构(参见第六章纤锌矿及图 13—4)表现于硫离子按六方最紧密堆积，锌离子充填半数四面体空隙。每个锌离子被四个硫离子包围形成四面体配位。阴阳离子的配位数均为 4。

纤锌矿，除六方晶系 2*H* 型外，还有 4*H*、6*H*、8*H*、10*H* 以及三方晶系 3*R*、9*R*、12*R*、15*R*、21*R* 等多型存在。

［形态］ 单晶体呈尖锥状、偶而呈板状。其上下两端由不同晶面组成。

［物理性质］ 颜色视铁的含量而变化，由浅色至棕色或棕黑色。条痕白色至褐色。树脂光泽。硬度 3.5—4。解理平行{$10\bar{1}0$}中等。比重 4.0—4.1。

［成因和产状］ 纤锌矿在自然界中分布远不如闪锌矿普遍。它通常从酸性溶液中析出，偶而见于某些热液矿床中。

［鉴定特征］ 致密块状的纤锌矿在外表特征上与闪锌矿相似。惟在显微镜下由于其光性非均质可与闪锌矿相区别。

［主要用途］ 个别矿床中纤锌矿有大量积聚则具实际意义。

二、黄 铜 矿 族

本族化合物包括黄铜矿、黝锡矿等矿物。

在自然界发现黄铜矿和黝锡矿均具有二种同质多象变体:低温四方晶系和高温等轴晶系变体。二者转变温度，黄铜矿是 550℃；黝锡矿是 420℃。高温变体其阳离子在结构中呈无序分布，具闪锌矿型结构。低温四方晶系变体，阳离子在结构中呈有序分布，因而与高温变体比较，其对称性则降低。

三、方 铅 矿 族

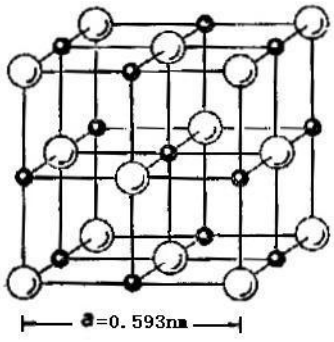


图 13－5 方铅矿晶体结构

方铅矿 Galena PbS

［化学组成］ Pb 86.6，S 13.4。成分中常含 Ag、Bi、Sb、Se 等。在 350℃以上时硫银铋矿 $AgBiS_2$ 具有与方铅矿完全相似的等轴晶系的晶体结构，两者可形成固溶体；但随着温度的降低，当低于 210℃时，硫银铋矿便转变为正交晶系变体，从方铅矿中离溶出来。Se 以类质同象置换 S；存在着 PbS—PbSe 完全类质同象系列。

［晶体参数和结构］ 等轴晶系。对称型 $3L^4\ 4L^3 6L^2 9PC$。a_o=0.593nm。晶体结构属 NaCl 型(图 13—5)，表现于硫离子按立方最紧密堆积，而铅离子充填于所有八面体空隙中，阴阳离子的配位数均为 6。

［形态］ 常呈立方体晶形，有时以八面体与立方体聚形出现。通常成粒状、致密块状集合体。

［物理性质］ 铅灰色。条痕灰黑色。金属光泽。硬度 2—3。解理平行{100}极完全。含 Bi 的亚种，则见有平行{111}裂理纹。比重 7.4—7.6。具弱导电性和良检波性。

［成因和产状］ 方铅矿是自然界分布最广的含铅矿物。形成于不同温度的热液过程，其中以中温热液过程为最主要，经常与闪锌矿一起形成铅锌硫化物矿床。

在大多数铅锌矿床中，方铅矿、闪锌矿经常与黄铁矿、黄铜矿、黝铜矿等矿物共生。非金属矿物有石英、萤

石、碳酸盐矿物、重晶石等。此外，方铅矿还有表生沉积成因的。

在氧化带，方铅矿不稳定，转变为铅矾、白铅矿等一系列次生矿物。

［鉴定特征］ 铅灰色，金属光泽，立方体完全解理，比重大。加 KI 及 $KHSO_4$ 与矿物一起研磨后显黄色。

［主要用途］ 提炼铅的最重要的矿物原料。而 Ag、Bi，有时 Se 可作为副产品。在陶瓷釉中作为熔剂可适量代替 PbO。

四、磁黄铁矿族

本族化合物属 *AX* 型。主要矿物为磁黄铁矿和红镍矿。晶体结构属红镍矿 NiAs 型。

磁黄铁矿的成分近似于 FeS，一般用 $Fe_{1-x}S$ 表示。它有二个同质多象变体：高温六方晶系变体（$L^6 6L^2 7PC$。a_0=0.343nm，c_0=0.569nm）和低温单斜晶系变体（L^2PC。a_o=0.595nm，b_o=0.343nm，c_o=0.569nm，β =90° 24′ ）。高温六方磁黄铁矿的成分相当于 FeS～Fe_7S_8 之间高温固溶体。单斜磁黄铁矿成分为 Fe_7S_8，它稳定于 225℃以下。

此外，低温磁黄铁矿除单斜磁黄铁矿外，还存在一系列其他超结构类型，如 $2A5C$（Fe_9S_{10} 六方晶系），$2A11C$（$Fe_{10}S_{11}$ 正交晶系），$2A6C$（$Fe_{11}S_{12}$ 六方晶系）……等等。（其中 *A*、*C* 系指最简单红镍矿型基本晶胞棱长）。不同超结构类型的产生是由于结构中铁离子缺位的有序排列所引起的。

目前有人认为磁黄铁矿的化学式应以 Fe_nS_{n+1}，代替 $Fe_{1-x}S$ 较为确切些。因为根据穆斯堡尔谱表明磁黄铁矿中不存在 Fe^{3+}，并不如先前认为的以 $3Fe^{2+}$—口 $2Fe^{3+}$的置换方式，使结构中铁离子缺位，而是由于结构中部分 S^{2-}被 S_2^{2-}代替而出现硫离子缺位所致。

属于本族矿物的还有陨硫铁 FeS、硒铁矿 FeSe、六方硒钴矿 CoSe、红锑镍矿 NiSb 等，不过它们在自然界是极为稀见的。

第三节　对硫化物及其类似化合物分述

属于这类化合物，与上一节所描述的单硫化物及其类似化合物的不同，在于其成分中存在着 S_2^{2-}、Se_2^{2-}、Te_2^{2-}、As_2^{2-}、$(As\text{-}S)^{3-}$、$(Sb\text{-}S)^{3-}$等对阴离子。因此，它们相应地称为对硫化物、对硒化物、对碲化物、对砷化物、硫砷化物和硫锑化物。

与这些对阴离子结合的阳离子，主要是 Fe、Co、Ni、Pt 等过渡型离子，而基本上缺乏在单硫化物中所常见的 Cu、Pb、Zn 等铜型离子。作为惟一例外的是 1972 年发现的属黄铁矿型结构的方硒铜矿 $CuSe_2$。

本类化合物的晶体结构，是由哑铃状对阴离子往往近似于按立方最紧密堆积而成。但由于对阴离子的存在，与单硫化物的相同结构的矿物比较，则降低了对称性。例如黄铁矿与单硫化物中的方铅矿均属 NaCl（PbS）型，但方铅矿（$3L^4 4L^3 6L^2 9PC$）的对称性却高于黄铁矿（$4L^3 3L^2 3PC$）。

本类化合物与单硫化物及其类似化合物相比较，其硬度显著增大，一般在 5—6.5 之间。这是对阴离子本身之间具有强烈的共价键，而使其间的距离大为缩短所致，例如对硫离子中 S-S 之距离（0.205nm）小于二倍硫离子半径之距离（0.35nm），因而相应地使金属阳离子与这些对阴离子之间的距离亦缩短，使晶体结构趋向于紧密；缺乏解理或解理不完全，这是对阴离子成哑铃状在结构中较均匀配置，使各方向键力比较相近所造成；弱电性，这是对阴离子本身呈现明显的共价键所致。

一、黄铁矿—白铁矿族

本族化合物属 AX_2 型。其中 FeS_2、$CoSe_2$、$NiSe_2$ 均具二种同质多象变体。等轴晶系变体，其结构属黄铁矿型；正交晶系变体，其结构属白铁矿型。由于这二者都包括一系列矿物，因而本族化合物则相应地分为黄铁矿亚族和白铁矿亚族。

黄铁矿亚族主要包括 Fe、Co、Ni 对硫化物，Co、Ni 对硒化物和 Pt 对砷化物，如黄铁矿 FeS_2、方硫铁镍矿（Fe，Ni）S_2、方硫镍矿 NiS_2、方硫钴矿 CoS_2、硒镍矿 $NiSe_2$ 、硬硒钴矿 $CoSe_2$、砷铂矿 $PtAs_2$ 等。

本亚族中，Fe、Co、Ni 可成广泛类质同象，尤以 FeS_2—NiS_2 系列，随着矿物成分中 Ni 含量的增高，a_o 值

趋向增大，而比重趋向降低(图 15-24)。对于 FeS_2—CoS_2 系列亦完全具有类似的情况。此外，在对硫化物与对硒化物之间，部分硫被硒类质同象置换，如方硫镍矿的含硒亚种 Ni(S，Se)$_2$，其成分中 S∶Se ≈ 4∶1。

白铁矿亚族主要包括 Fe、Co、Ni 对硒化物及对砷化物，如斜方硒铁矿 $FeSe_2$、白硒钴矿 $CoSe_2$、斜方硒镍矿 $NiSe_2$、斜方砷铁矿 $FeAs_2$、斜方砷钴矿(Co，Fe)As_2、斜方砷镍矿 $NiAs_2$、作为对碲化物的唯一代表是斜方碲铁矿 $FeTe_2$。

在白铁矿亚族中，Fe、Co、Ni 的对硒化物彼此间常形成类质同象，而 Fe、Co、Ni 的对砷化物则以 Fe 与 Co 成广泛类质同象置换，而 Ni 与 Fe 或 Co，其类质同象置换却往往是有限的。

在黄铁矿—白铁矿族中，仅描述黄铁矿矿物。

黄铁矿 Pyrite FeS_2

[化学组成] Fe 46.55，S 53.45。混入物有 Co、Ni、As、Sb、Cu、Au、Ag 等。其中 Co、Ni 等往往系类质同象混入物。

[晶体参数和结构] 等轴晶系。对称型 $4L^3 3L^2 3PC$。a_0=0.54176nm。晶体结构(图 13—6)与方铅矿相似，即哑铃状对硫离子代替了方铅矿结构中简单硫离子的位置，铁离子代替了铅离子的位置。但由于哑铃状对硫离子的伸长方向在结构中交错配置，使各方向键力相近，因而黄铁矿缺乏解理，而且硬度显著增大。

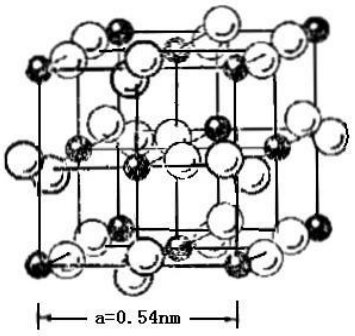


图 13－6 黄铁矿晶体结构

[形态] 晶形常呈立方体、五角十二面体，较少呈八面体(图 13—7)。在立方体晶面上常能见到晶面条纹，这种条纹的方向在两相邻晶面上相互垂直，和所属对称型相符合。双晶主要依(110)和(111)而成。集合体常呈致密块状、散染粒状。

[物理性质] 浅黄铜色，表面带有黄褐的锖色。条痕绿黑色。金属光泽。硬度 6—6.5。性脆。比重 5。断口参差状。

[成因和产状] 黄铁矿是地壳中分布最广的硫化物，形成于各种不同地质条件下。成分中富含 Ni 的黄铁矿见于铜镍硫化物岩浆矿床；成分中含 Co 的黄铁矿则常见于接触交代矿床；在多金属热液矿床中，黄铁矿成分中 Cu、Zn、Pb、Ag 等含量有所增高；与火山作用有关的矿床中，黄铁矿成分中 As、Se 含量有所增多。黄铁矿含量最大的矿床是产于火山岩系中的含铜黄铁矿层，矿石中黄铁矿是最主要的矿物成分，含量可达 70 一 90%，其次为黄铜矿，并有少量闪锌矿等其他硫化物，其成因目前多数人认为是由火山沉积和火山热液作用所形成。

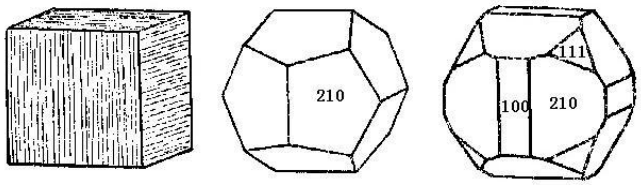


图 13－7 黄铁矿的晶形

沉积岩、沉积矿石和煤层外生成因的黄铁矿见于中，往往成结核状和团块状。

此外，在一些热液矿床和热泉沉积中，常见被膜状、粉末状的 FeS_2 的胶状物质，称为胶黄铁矿。

在氧化带，黄铁矿易于分解而形成各种铁的硫酸盐和氢氧化物。铁的硫酸盐中以黄钾铁矾为最常见；铁的氢氧化物则为褐铁矿，后者有时按黄铁矿形成假象。

[鉴定特征] 以其晶形、晶面条纹、颜色、硬度等特征可用与其相似的黄铜矿、磁黄铁矿相区别。

[主要用途] 制取硫酸的主要原料，也可用以提炼硫磺。含金或钴、镍的黄铁矿应注意综合利用。黄铁矿可将硫引进硒宝石红玻璃中，同时也是生产硫酸和硫酸亚铁的原料，主要应用于琥珀玻璃着色，以及作树脂结合磨具和闸衬的填充剂。

第三大类　卤素化合物

第一节　概　　述

卤素化合物为金属元素阳离子与卤族元素(氟、氯、溴、碘)阴离子相互化合的化合　　物。卤素化合物矿的种数约在 120 种左右。其中主要是氟化物和氯化物，而溴化物和碘化　　物则极为少见。

(1)化学成分：组成卤素化合物的阳离子主要是属于惰性气体型离子的钾、钠、钙、　　镁、铝等元素，它们组成自然界常见的矿物。还有部分是属于铜型离子的银、铜、铅、汞等元素所组成的卤素化合物(如碘银矿 AgI、羟铜铅矿 $Pb_2CuGl_2(OH)_4$、汞膏 HgCl)，它们在自然界则极为少见，只有在特殊的地质条件下才能形成。此外，某些卤素化合物常具有$(OH)^-$附加阴离子或 H_2O 分子。

(2)晶体化学特征：在卤素化合物中，它们的阴离子 F^-、Cl^-、Br^-、I^-，在周期表上同属Ⅶ_B 族，有其相似的性质。但这些阴离子的半径的大小(nm)却不相同：

F^-	Cl^-	Br^-	I^-
0.125	0.172	0.188	0.213

正是由于这些离子半径大小的不同，就显著影响着化合物形成时对阳离子的选择。氟离子半径最小，它主要与半径较小的阳离子 Ca^{2+}、Mg^{2+}等组成稳定的化合物，并且大都不溶于水；而氯、溴、碘的离子半径较大，它们总是与半径较大的阳离子 K^+、Na^+等形成易溶于水的化合物。

在晶体结构中，由于阳离子性质的不同，结构中所存在的键型也就不同。轻金属的卤素化合物中，如石盐表现为典型离子键；而在重金属的卤化物中，如角银矿则存在着共价键。

(3)物理性质：卤素化合物的物理性质是和它们的组成成分与晶体结构有密切的关　　系。在惰性气体型离子所组成的典型离子键的矿物中，所表现出的物理性质，一般为透明　　无色、玻璃光泽、比重小、导电性差。其中氯化物、溴化物和碘化物均易溶于水。而在铜型离子所组成的、存在有共价键的矿物中，则一般为浅色、透明度降低、金刚光泽、比重增大、导电性增强，并具延展性。

氟化物的硬度一般比氯化物、溴化物和碘化物为高。其中氟镁石 MgF_2 的硬度为 5，是本大类矿物中最大的硬度。这是因为 Mg^{2+}和 F^-的离子半径在卤素化合物的阳离子和阴　　离子中均为较小，同时 Mg^{2+}的电价又较高，形成了坚强的结合力所致。金属和碱土金属　　的氯化物，如石盐、角银矿等的硬度最低，为 1.5～2。

(4)成因：卤素化合物主要形成于热液和风化过程中，在热液过程中往往形成大量的萤石，却没有发现有氯化物、溴化物等的沉淀，这是因为它的溶解度较氟化物为大的缘故。

在风化过程中，氯具有很好的迁移能力，它往往与钠、钾等组成溶于水的化合物，而在干涸的含盐盆地中，形成相应化合物的沉淀和聚积。但氟化物在含盐的沉积岩中却较少出现。

铜型离子(银、铜、汞等)所组成的卤化物只见于干热地区金属硫化物矿床的氧化带中，系由含这些元素的硫化物经氧化后与下渗的含卤族元素的地面水反应而成。

(5)分类：本大类的矿物，按下列分类进行讲述：

氟化物

1．萤石族：萤石

2．冰晶石族：冰晶石

氯化物

1．石盐族：石盐、钾盐

2．光卤石族：光卤石

3．角银矿族：角银矿

第二节　氟化物分述

氟化物在自然界的分布量不多，与氟组成化合物的元素种类约 15 种左右，形成的矿物种类约 25 种左右。其中以钙起着独特的作用，形成较为常见的萤石。

一、萤　石　族

本族矿物是简单的氟化物。我们仅述其中的主要矿物萤石。

萤石　Fluorite　CaF_2

[化学组成]：Ca 51.33；F 48.67。—其中 Ca 可以为 Y、Ce 和其它稀土元素所置换，含量可达(Y，Ce)：Ca＝1:6。F 可以为 Cl 所置换。

[晶体参数和结构]　等轴晶系。对称型 $3L^44L^36L^29PC$。a_o＝0.5452nm

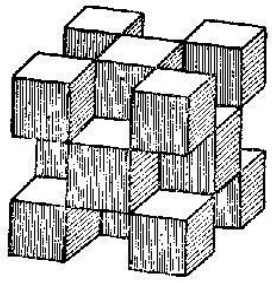


图 13－8　萤石的晶体结构

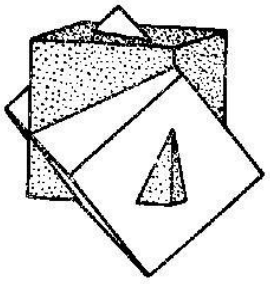


图 13－9　萤石的双晶

萤石的晶体结构(参见第六章萤石)相当于钙离子成立方最紧密堆积，而氟离子位于所有四面　体空隙位置上。阴阳离子的配位数分别为 4 和 8。以配位立方体形式表示(图 13—8)，则氟离子位于每一立方体的角顶，钙离子位于立方体的中心。在萤石晶体结构中{111}面网的面网间距虽非最大，但在这个方向上存着互相毗邻的同号离子层，由于静电斥力起着主要作用，导致萤石有平行八面体{111}的完全解理。

[形态]　萤石常呈立方体{100}、八面体{111}、菱形十二面体{110}的单形及其聚形。在立方体面上有时出现镶嵌式花纹。双晶常见，由两个立方体相互贯穿而成(图 13—9)。双晶面(111)。集合体为粒状或块状。高温形成的萤石多为八面体。

[物理性质]　萤石的颜色是多种多样的。晶体生长的实验表明，萤石颜色与其生长过程中温度的变化有密切关系：当晶体生长时，如温度高于熔点很多，而降温速度很快或突然断电，生成萤石多为紫红色；如降温十分缓慢则为无色。如生长时温度勉强达到熔点而降温，多为绿色、蓝色。萤石颜色不仅与晶体生长时的温度变化有关，也常因含有其他离子而呈色。自然界的萤石在含有 Nd^{3+}时，即为紫红色。此外，无色透明的晶体，可因金属钙蒸气的作用或带有自由电子的阴极射线的作用而出现紫色，这又可能与结构中存在中性原子有关。其它的物理性质是：玻璃光泽。硬度 4。性脆。解理平行{111}完全。比重 3.18。显萤光性。

[亚种]　含钇的萤石称为钇萤石。其化学组成为(Ca，Y)$F_{2\sim3}$。即当 Y^{3+}置换 Ga^{2+}时，要导人一个额外的 F^-以补偿晶体中电荷的不平衡。钇的含量常在 10%以上。钇萤石的光学性质类似于一般萤石，但其硬度较高，解理不发育。机械性能远比一般萤石优良，更适于制造光学镜头和仪器窗口。

[成因和产状]　萤石大部形成于热液过程中，有时形成巨大的聚集并作为独立矿床出现。有时也大量出现于铅锌硫化物矿床中。而沉积成因者则很少。

[鉴定特征]　立方体晶形。八面体完全解理，加热时通常劈裂或爆裂。

[主要用途]　冶金工业中用作熔剂。化学工业中用作制取氢氟酸等。无色透明者用作光学材料。在搪瓷中作为乳浊剂和助熔剂，在玻璃中作乳浊剂，在陶瓷中作为辅助熔剂。

二、冰　晶　石　族

本族矿物系复杂氟化物。我们仅述其中主要矿物冰晶石。

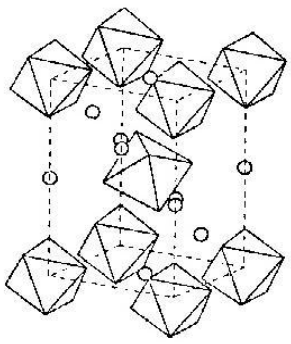


图 13－10　冰晶石晶体结构

冰晶石　Cryolite　Na_3AlF_6

[化学组成]　Na 32.86，Al 12.85，F 54.29。有时含混人物 Fe。

[晶体参数和结构]　属单斜晶系。对称型为 L^2PC。a_o=0.546nm，b_o=0.560nm，c_0＝0.780nm，β=90°11′。当温度达 560℃时转变为等轴晶系。

冰晶石的晶体结构(图 13—10)是由九个 A1—F_6 八面体和十个 Na 原子所构成。

九个 Al-F_6 八面体位于菱方柱的角顶和中心。四个 Na 原子位于柱棱的中点，两个 Na 原子位于底轴面的中心，两个 Na 原子位于两个柱面中线的 1 / 4 处，而两个 Na 原子位于另两个柱面中线的 3 / 4 处。

［形态］ 当底轴面{001}和菱方柱{110}发育近于相等时，则呈假立方体形外貌(图 13－11)。双晶常为复杂的聚片双晶，接合面一般为(110)，有时为(001)或($\bar{1}$01)。通常成块状或粒状。

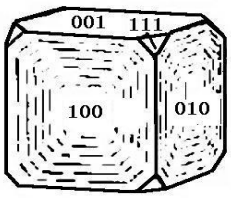


图 13－11 冰晶石晶形

［物理性质］ 一般为无色至白色，常染为淡红、淡黄或褐色。玻璃至油脂光泽。硬度 2~3。无解理。参差状断口。比重 2.97。溶于水。

［成因和产状］ 冰晶石的矿床极为稀少。主要见于花岗一伟晶岩脉内。以单斜形式存在的商用冰晶石，仅在格陵兰岛有发现。

［鉴定特征］ 假立方体晶形。硬度低。无解理。细粒者需用光性测定和 x 射线粉末法进行鉴定。

［主要用途］ 作为电解法提取铝土矿中铝的熔剂。在硅酸盐工业中大量使用，认为是玻璃和珐琅配料中最稳定的氟化物，在生产中起乳浊剂和助熔剂的作用，在陶瓷方面的应用，可作为砂轮填充剂和焊条助熔剂，及陶瓷生产中的矿化剂。釉和坩锅的特种成分，牙科粘合剂的矿化成分。

第三节 氯化物分述

在自然界与氯组成化合物的元素约 16 种左右，其中以钠、钾和镁为最主要，其次为重金属元素中的铜、银和铅等。所形成的矿物种类，却远比氟化物为多，约达 60~70 种。

一、石盐族

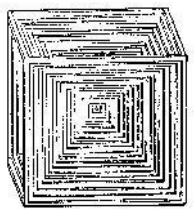
本族中的主要矿物为石盐和钾盐，它们的晶体结构同属氯化钠型，是许多 *AX* 型化合物的典型结构。同时，钠和钾在化学元素周期表上又同属 IA 族，它们有些化学性质相同，因而在石盐和钾盐这两个矿物之间有着不少相似的性质。但是由于 Na^+(0.110nm)和 K^+(0.146nm)的半径相差过大，不能形成连续的类质同象系列。

石盐 Halite NaCl

［化学组成］ Na 39.4，C1 60.6。常含卤水、气泡、泥质和有机质等机械混入物。

［晶体参数和结构］ 等轴晶系。对称型 $3L^44L^36L^29PC$。a_o=0.5628nm。晶体结构见第六章石盐。

［形态］ 单晶体呈立方体形。湖盐中形成的晶体，在{100}面常有漏斗状阶梯凹陷，特称漏斗晶体(Hopper Crystals)，见图 13—12。我国西北湖盐中的有些石盐，盐粒如珠，特称珍珠盐。集合体常成块状、球状或疏松状盐华。


图 13－12 石盐的漏斗晶

［物理性质］ 纯净者透明无色，结构中存在中性钠原子时呈蓝色。机械混入物则使石盐出现各种颜色：灰色(泥质细点)、黄色(氢氧化铁)、红色(氧化铁)和黑褐色(有机质)。玻璃光泽，风化面现油脂光泽。硬度 2。性脆。解理平行｛100｝完全。次贝状断口。比重 2.1～2.2。易溶于水，味咸。焰色浓黄。具低导热性和顺磁性。

［成因和产状］ 石盐主要形成于干涸盐湖中。按其产状，有出现于沉积岩层中成致密块状的岩盐层；有出现于气候干热地区封闭水盆地的盐湖。沙漠地带盐泽中的石盐则成粉末状或土状皮壳。此外，少量的石盐系火山喷发作用的产物，与其他氯化物一起出现于火山口附近。

［鉴定特征］ 立方体完全解理，易溶于水带咸味。

［主要用途］ 作为食料和防腐剂。是制取金属钠、盐酸和其他多种化学产品的原料。常用于生产某些陶器和炻器所需的盐釉。

钾盐 Sylvine KCl

［化学组成］ K 52.5，C1 47.5。Br 和微量 Rb、Cs 以类质同象方式置换 C1 和 K。常含液态和气态的包裹体和 Fe_2O_3 等。

［晶体参数和结构］ 等轴晶系。对称型 $3L^44L^36L^29PC$。a_o＝0.6278nm。氯化钠型结构。

［形态］单晶体呈立方体形，或立方体与八面体的聚形。双晶常见，依(111)成双晶。集合体为致密块状。

［物理性质］ 纯净者无色透明。由于存在细微气态包裹体而呈白色，存在 Fe_2O_3 混入物而呈红色。玻璃光泽。

硬度 2。脆性比石盐小。解理平行{100}完全。参差状断口。比重 1.97～1.99。易溶于水，味咸且涩。

［成因和产状］ 钾盐的成因与石盐极为相似，但其数量远比石盐为少。这是由于氯化钾的溶解度较大，并为地表植物大量吸收。因而钾和钠的克拉克值虽然近似，但进入海水中的钾却远比钠为少。

［鉴定特征］ 与石盐颇为相似，但以紫色火焰与石盐(浓黄)相区别。

［主要用途］ 用于制造钾肥和化学工业中的钾的化合物。也可用于搪瓷中作为钛珐琅的絮凝剂，但对搪瓷面的光泽有不利的影响。

二、光卤石族

本族矿物包括含结晶水的氯化物，其中以光卤石为主要。

光卤石 Carnallite $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$

［化学组成］ Mg 8.7，K 14.1，C1 38.3。Br 和 Rb、Cs、T1、NH_4 以类质同象方式置换 C1 和 K 而存在。Fe^{2+} 可以置换 Mg^{2+}。

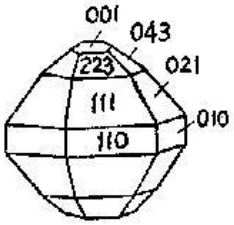


图 13－13 光卤石的晶形

［晶体参数和结构］ 正交晶系。对称型 $3L^2 3PC$。

a_o＝0.954nm，b_o＝ 1.602nm，c_o＝2.252 nm。晶体结构尚未十分清楚。

［形态］ 单晶体极少见。当｛110｝和{010}发育相近时，则呈假六方双锥形(图 13—13)。通常成致密块状或粒状集合体。

［物理性质］ 纯净者无色至白色，含 Fe_2O_3 者显红色。新鲜面玻璃光泽，在空气中很快出现油脂光泽。硬度 2～3。性脆。无解理。在空气中极易潮解。易溶于水，味辛咸。具强萤光性。

［成因和产状］ 是富含镁、钾盐湖蒸发岩中最后形成的矿物之一，因而出现于岩层的上部，并与石盐、钾盐等共生。

［鉴定特征］ 以其在空气中极易潮解、具强萤光性和无解理与石盐、钾盐相区别

［主要用途］ 用于制造钾肥和提取金属镁。

三、角银矿族

本族矿物包括银的氯化物和溴化物，二者之间存在着完全类质同象关系。阴离子以 Cl 为主者称角银矿，以 Br 为主者称溴银矿 AgBr，其中间成员称氯溴银矿 Ag(Cl，Br)。它们的晶体结构虽然与石盐族相似，但其键型则不相同。石盐族矿物属离子键，而本族矿物则属共价键。此外，银和钠、钾的地球化学特性有别，银集中于热液作用过程而成硫化物出现，所以银的氯化物和溴化物只见于干热地区含银硫化物矿床的氧化带中。

此处仅述角银矿。

角银矿 Cerargyrite AgCl

［化学组成］ Ag 75.3，C1 24.7。类质同象混入物有 Hg 和 Br。

［晶体参数和结构］ 等轴晶系。对称型 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$。a_o＝0.5547nm。晶体结构属氯化钠型。

［形态］ 单晶体呈立方体形。极少见。通常成皮壳状或角质状块体。

［物理性质］ 新鲜者无色，或微带黄色。一经在日光中暴露即变为暗色，直至紫褐色。新鲜晶体具金刚光泽，而角质状块体则具蜡状光泽。硬度 1.5～2。具塑性和柔性。无解理。重 5.55。

［成因和产状］ 产于干热地区银的硫化物矿床氧化带中，系含银矿物氧化后与下渗含氯的地下水作用而成。

［鉴定特征］ 以其角状外貌、柔性和颜色作为鉴定特征。

［主要用途］ 大量产出者可作为提炼银的矿物原料。同时在陶瓷工业中也可作为制备黄色釉、洒金紫和银色光泽彩料。

第四大类　氧化物和氢氧化物

第一节　　概　述

氧化物和氢氧化物是一系列金属和非金属元素阳离子与氧阴离子或氢氧阴离子化合的化合物，其中包括含水的氧化物。这类矿物的种数约在 200 种左右。氧是地壳中分布量最多的元素，按重量约占地壳总重量的 47%，这和石英、磁铁矿、赤铁矿等氧化物在地壳中的广泛出现是有密切关系的。

⑴化学成分：组成本大类矿物的阴离子是 O^{2-} 和 $(OH)^-$，而与 O^{2-} 和 $(OH)^-$ 化合的阳离子的元素则达 40 种左右。最主要的有硅、铝、铁、锰、钛、铬、铌、钽、锡、铀等，其中除锡、铀外，都是属于惰性气体型离子和靠近惰性气体型离子一边的过渡型离子。至于某些属于铜型离子的元素如铜、铅、锑、铋等的氧化物，往往是这些元素的硫化物经过氧化后所形成的次生产物。此外，在少数氧化物中还含有水分子。

⑵晶体化学特征：在本大类矿物的晶体结构中，阴离子 O^{2-} 和 $(OH)^-$ 具有几乎相同的离子半径，它们分别为 0.132nm 和 0.133nm。在晶体结构中，它们一般按立方或六方最紧密堆积，而阳离子则充填于其四面体或八面体的空隙中，因此阳离子的配位数主要是 4 和 6。但是由于氧化物在成分上和结构上复杂化所引起的配位数的变化，也并非罕见。如赤铜矿中铜离子的配位数为 2。属于萤石型结构的晶质铀矿中铀离子的配位数为 8，钙钛矿中钙离子的配位数则为 12。不仅如此，即使同样的阳离子在不同的结构中，其配位数仍然是有变化的。如方钙石 CaO 中钙的配位数为 6，而在上述的钙钛矿中则为 12。

至于氧化物和氢氧化物晶体的键型，一般以离子键为主。如刚玉、方镁石 MgO 等。但是，由于金属离子性质和结构类型的不同，也会出现其它种类的键型，如方锑矿 Sb_2O_3 属于共价键，而具层状结构的氢氧化物水镁石，其层内为离子键，层间为分子键。

⑶物理性质：在本大类矿物的物理性质方面，以硬度最为突出，一般均在 5.5 以上，而石英、尖晶石、刚玉依次为 7、8、9，达到了仅次于金刚石的各级硬度。从成分上比较类似的氧化铝和氢氧化铝的矿物来看，不难看出，$(OH)^-$ 离子的参加导致晶体结构的改变，从而引起了硬度的变化

其次，在比重方面，从统计资料来看，硬度的递增一般是伴随着比重的递增。而比重的递增，一方面是由于阳离子原子量的增大所致。从下列尖晶石型的每种矿物中可以清楚地看出，尽管晶胞增大，而比重仍然增大。另一方面，金红石、板钛矿、锐钛矿三个矿物，它们是成分相同的三个同质多象变体，而结构上的微小差别，仍然

在比重上反映出了差别，依次为 4.23、4.14、3.90。

此外，在光学性质方面，阳离子的类型起着显著的作用。镁、铝、硅等惰性气体型离子组成的氧化物和氢氧化物，通常呈浅色或无色，半透明至透明，以玻璃光泽为主。而铁、锰、铬等过渡型离子则呈深色或暗色，不透明至微透明，表现出半金属光泽或金属光泽，并且磁性增高。

(4)成因：在本大类的矿物中，氧化物可以形成于各种地质作用之中。磁铁矿、铬铁矿等作为岩浆成因的矿物出现于基性和超基性岩中；铌铁矿和钽铁矿往往是与酸性岩浆有关的伟晶岩中的矿物；磁铁矿、赤铁矿等在火山沉积作用和热液作用中形成巨大的铁矿；由铁、铜、锑等的硫化物在风化作用中通过氧化而形成相应的氧化物；区域变质作用中则往往将氢氧化物或含水氧化物转变为无水氧化物。至于氢氧化物，虽然绝大部分形成于风化作用和沉积作用，但其中水镁石、羟锰矿 $Mn(OH)_2$ 等矿物却是典型的热液作用的产物。

某些变价元素如铁，在不同的氧化—还原条件下，易于相互转变为不同价次的氧化物。如在自然条件下，当氧的浓度增大时，磁铁矿可转变成赤铁矿，在仍然保持磁铁矿的晶形时，则称假象赤铁矿。如情况相反，当氧的浓度减小时，赤铁矿可以还原为磁铁矿，并保持其原来形状，这种磁铁矿特称为穆磁铁矿。从而作为氧化或还原条件的依据。

(5)分类：本大类的矿物，将按下列分类进行讲述：

简单氧化物

1．赤铜矿族：赤铜矿

2．刚玉族：刚玉、赤铁矿。

3．金红石族：金红石、板钛矿、锐钛矿、锡石、软锰矿。

4．晶质铀矿族：晶质铀矿、方钍石。

5．石英族：α—石英、β —石英、β_2—鳞石英、β —方石英、蛋白石。

复杂氧化物

1．钛铁矿族：钛铁矿

2．钙钛矿族：钙钛矿

3．尖晶石族：尖晶石、磁铁矿、铬铁矿

4．金绿宝石族：金绿宝石

5．褐钇铌矿族：褐钇铌矿

6．铌铁矿族：铌铁矿、钽铁矿

7．铌钇矿族：铌钇矿

8．易解石族：易解石

9．黑稀金矿族：黑稀金矿、复稀金矿

10．烧绿石族：烧绿石、细晶石

氢氧化物

1．水镁石族：水镁石

2．三水铝石—一水铝石族：三水铝石、一水硬铝石、一水软铝石

3．纤铁矿—针铁矿族：纤铁矿、针铁矿

4．水锰矿族：水锰矿

5．硬锰矿族：硬锰矿

第二节　简单氧化物分述

简单氧化物是由一种金属阳离子与氧化合而成的化合物。由于阳离子价次的不同，可以组成 A_2X、AX、A_2X_3、AX_2 型的化合物。这类矿物的晶体结构比较简单，只有石英族矿物较为复杂。

一、赤铜矿族

赤铜矿 Cuprite　Cu_2O

［化学组成］ 含 Cu 88.82。常含自然铜机械混合物。

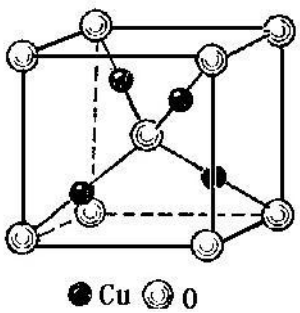


图 13－14　赤铜矿晶体结构

［晶体参数和结构］ 等轴晶系。对称型 $4L^3 3L^2 6P$。a_o=0.426nm。晶体结构如图 13—14 所示，氧离子位于单位晶胞的角顶和中心，铜离子取四面体排列而配置于相互错开的晶胞八分体的四个中心。铜和氧的离子的配位数分别为 2 和 4。

［形态］ 单晶体呈八面体形，偶有呈八面体或立方体与菱形十二面体的聚形。有时呈针状或发状。集合体成致密粒状或土状。

［物理性质］ 暗红色。条痕褐红。金刚光泽或半金属光泽。薄片微透明。硬度 3.5－4.0。性脆。解理平行{111}不完全。比重 6.14。

［成因和产状］ 赤铜矿形成于外生条件，主要见于铜矿床的氧化带，系含铜硫化物氧化的产物。常与自然铜、孔雀石等伴生。

［鉴定特征］ 金刚光泽，暗红色和褐红条痕色。

［主要用途］ 大量产出时可作为提炼铜的矿物原料。

二、刚玉族

本族化合物属 A_2X_3 型，主要矿物有刚玉 a—Al_2O_3 和赤铁矿 a—Fe_2O_3。二者均结晶成三方晶系，晶体结构均属刚玉型。不过，在自然界 Al_2O_3 或 Fe_2O_3 还存在有其它同质多象变体。对于 Al_2O_3 来说，除了形成于 500~600℃温度范围内、在自然条件下稳定的刚王以外，还有β —Al_2O_3，结晶成六方晶系，仅在极高温度才为稳定，在 1500~1800℃时 a—Al_2O_3 可转变为β —Al_2O_3，并且这一变体只能当 Al_2O_3 熔体极缓慢结晶时才能形成。此外，将一水软铝石 AlO(OH)灼烧时，可获得 y—Al_2O_3，但灼烧温度至 950℃，y—Al_2O_3 成为不稳定，而转变为 a—Al_2O_3。对于 Fe_2O_3，除赤铁矿外，还有 y—Fe_2O_3，结晶成等轴晶系，具磁性，因此 y—Fe_2O_3 称为磁赤铁矿。

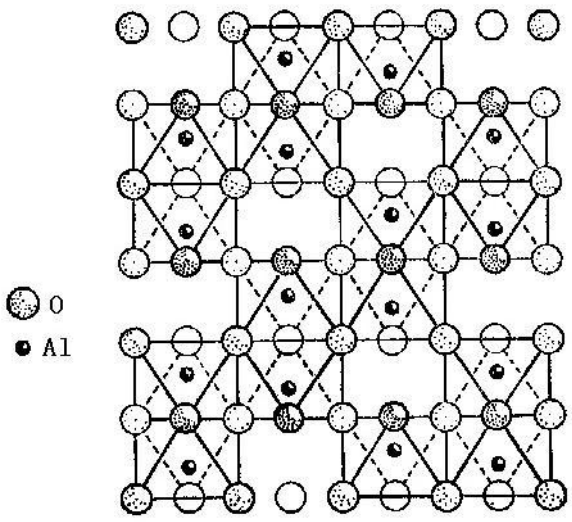


图 13－15 刚玉晶体结构在（$10\bar{1}1$）面上的投影

虽然刚玉和赤铁矿具有相同的晶体结构，但由于阳离子性质的不同，因而二者的物理性质具有很大的差异。

刚玉 Corundum Al_2O_3

［化学组成］ 含 Al 52.91。有时含微量 Fe、Ti 或 Cr 等。

［晶体参数和结构］ 三方晶系。对称型 $L^3 3L^2 3PC$。a_o=0.475nm，c_o=1.297nm。晶体结构如图 13—15 所示。在垂直三次轴平面内，O^{2-}成六方层最紧密堆积；而 Al^{3+}则在两氧离子层之间，充填三分之二的八面体空隙，组成 Al—O_6 八面体共面，两个较为靠近的 Al^{3+}之间发生了斥力，因而两组氧离子层之间的 Al^{3+},并不处于同一水平面内。

［形态］ 一般呈近似腰鼓状晶形，常依菱面体{$10\bar{1}1$}，较少依{0001}成聚片双晶，以致在晶面上常出现相交的几组条纹(图 13—16)。集合体成粒状或致密块状。

［物理性质］ 一般为蓝灰、黄灰色，含铁者呈黑色。玻璃光泽。硬度 9。无解理。常因聚片双晶产生{0001}或{$10\bar{1}1$}的裂理。比重 3.95－4.10。

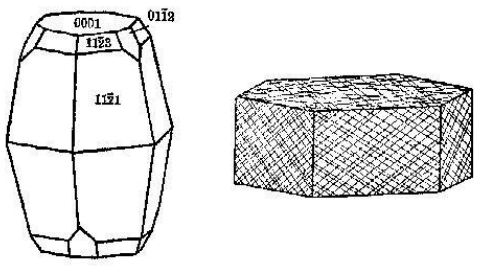


图 13－16 刚玉晶形和晶面条纹

［亚种］ 含铬而呈红色的刚玉称红宝石，而含钛呈蓝色者称蓝宝石。在有些红宝石和蓝宝石的{0001}面上可以看到六个呈针状放射形的包体者，称星彩红宝石或星彩蓝宝石。上述这些亚种都是名贵的宝石。

［成因和产状］ 刚玉可以形成于富 Al_2O_3 贫 SiO_2 的岩浆的结晶作用中，因而见于刚玉正长岩和斜长岩中；或刚玉正长岩质伟晶岩中。接触交代作用形成的刚玉，见于火成岩与灰岩的接触带。粘土质岩石经区域变质作用则可以形成刚玉结晶片岩。由于刚玉具有很大的化学

稳定性，各种成因的含刚玉矿床或岩石，遭受风化破坏时，刚玉往往转入砂矿之中。

［鉴定特征］ 以其晶形，双晶条纹和高硬度作为鉴定特征。

［主要用途］ 由于硬度高作为研磨材料和精密仪器的承轴。色彩明丽的晶体作为宝石。至于作为激光材料的红宝石，则系人工的产品。

赤铁矿 Hematite Fe_2O_3

［化学组成］ 含 Fe 69.94。有时含 TiO_2、SiO_2、$A1_2O_3$ 等混入物。

［晶体参数和结构］ 三方晶系。对称型 $L^3 3L^2 3PC$。a_o＝0.5029nm，c_o＝1.373nm。晶体结构属刚玉型。

［形态］ 单晶体呈板状习性的菱面体。在{0001}面上常出现由$\{10\bar{1}1\}$双晶条纹组成的三角形条纹。集合体呈各种形态：常见者有片状集合体，鳞片状集合体，鲕状集合体，具放射状构造的肾状集合体，块状或粉末状集合体。

［物理性质］ 结晶质的赤铁矿呈铁黑至钢灰色，隐晶质的鲕状或肾状者呈暗红色，块状或粉末状者呈褐黄色。条痕樱红色。金属光泽至半金属光泽，或土状光泽。不透明。硬度 5.5～6，土状者显著降低。性脆。无解理。比重 5.0～5.3。

［亚种］ 具金属光泽的玫瑰花状或片状集合体的赤铁矿称镜铁矿，常因含磁铁矿细微包裹体具较强的磁性。主要见于热液脉中。火山喷发的 $FeCl_3$ 和 H_2O 相互作用也可形成镜铁矿。

具金属光泽的晶质细鳞片状的赤铁矿称云母赤铁矿，是区域变质作用的产物。

呈鲕状或肾状的赤铁矿称鲕状或肾状赤铁矿，系沉积作用的产物。

［成因和产状］ 赤铁矿是自然界分布很广的铁矿物之一。它可形成于各种地质作用之中，但以热液作用、沉积作用和区域变质作用为主。

［鉴定特征］ 樱红色条痕是鉴定赤铁矿的最主要特征。此外，菱面体的晶形可与磁铁矿，钛铁矿相区别。

［主要用途］ 为提炼铁的最主要矿物原料之一。

三、金红石族

本族化合物属 AX_2 型，主要包括金红石、锡石和软锰矿。它们的晶体结构均属金红石型。另外还包括 TiO_2 的其余两个同质多象变体锐钛矿和板钛矿，它们的晶体结构存在着一定的差异，但在结构中 Ti—O_6 八面体一般地说基本上是相同的(板钛矿的 Ti—O_6 八面体有畸变)，只是其连接的方式有所不同。

在具有金红石型晶体结构的矿物之中，特别是金红石与锡石之间，在晶形、双晶以及某些物理性质方面，都极其相似。

锐钛矿转变为金红石的温度，当有 H_2O 存在的条件下，低于 400℃；当有熔剂存在的条件下，接近于 400℃；而没有熔剂的情况下，则为 915℃。一般认为板钛矿在通常条件下属亚稳定相，它与锐钛矿或金红石之间的转变温度，目前尚无确切数据。但在自然界这三者可在近似条件下形成。

金红石 Rutile TiO_2

［化学组成］ 含 Ti 60。常含 Fe、Nb、Ta、Cr、Sn 等混合物。

［晶体参数和结构］ 四方晶系。对称型 $L^4 4L^2 5PC$。a_o=0.459nm，c_o=0.296nm。

金红石的晶体结构见第六章金红石。氧离子近似成六方最紧密堆积，而钛离子位于八面体空隙中。并构成 Ti—O_6 八面体的配位。因此钛离子配位数为 6，氧离子的配位数为 3。在金红石的晶体结构中，Ti—O_6 八面体沿 c 轴成链状排列(图 13—17)，并与其上下的 Ti—O_6 八面体各有一条棱共用。

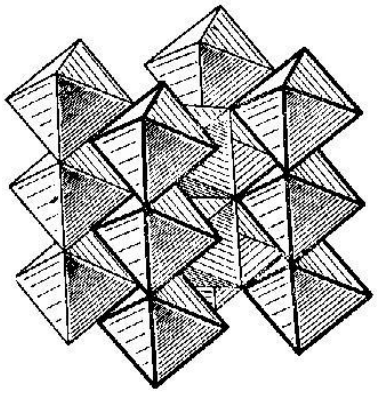


图 13－17 金红石晶体结构中八面体连接型式

［形态］ 单晶体常呈针状和柱状。常见晶形为四方柱{110}、{100}和四方双锥{111}和{101}。双晶依(011)成膝状双晶和三连晶(图 13—18)以及环状六连晶。依(031)成心状双晶者少见。有时成致密块状。

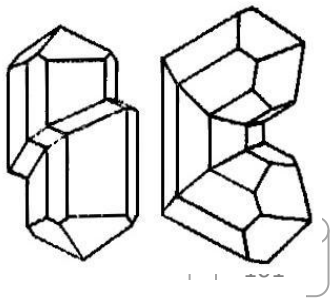


图 13－18 金红石的双晶

［物理性质］ 通常褐红色。条痕浅褐。金刚光泽。微透明。硬度 6。性脆。解理平行{110}中等。比重 4.2～4.3。具介电性。

［亚种］ 富含 Fe 的金红石称铁金红石，富含

Nb 和 Ta 者称铌钽金红石。铁金红石和铌钽金红石均为黑色，不透明。铁金红石比重可达 4.4，铌钽金红石可达 5.6。

［成因和产状］ 金红石在火成岩中作为付矿物出现，偶见于伟晶岩脉中。针状、柱状晶体常见于变质岩系的含金红石石英脉中。此外，常呈粒状见于片麻岩和片岩中。金红石由于其化学稳定性大，在岩石风化后常转入砂矿。

［鉴定特征］ 以其四方柱形、双晶、颜色以及比重小于锡石和锆石为鉴定特征。

［主要用途］ 是提炼钛的重要矿物原料。金红石在陶瓷坯体和釉中作为着色剂，是构成钛结晶釉的原料，同时也是玻璃和搪瓷工业的着色剂，最大用途在于焊条涂层的组成。

锐钛矿 Anatase TiO_2

［化学组成］ 同金红石。

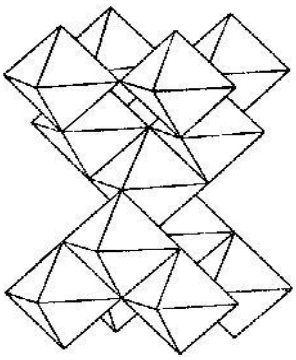


图 13－19 锐钛矿晶体结构

［晶体参数和结构］ 四方晶系，对称型 $L^4 4L^2 5PC$。a_o=0.373nm, c_o=0.937nm。晶体结构中，氧离子立方紧密堆积，钛离子位于八面体空隙中。配位数同金红石。每一 Ti-O_6 八面体与其邻接的四个 Ti-O_6 八面体各有一个共用棱（图 13－19）。

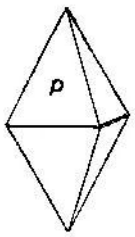


图 13－20 锐钛矿的晶形

［形态］ 单晶体常呈双锥形，少数呈板状或柱状(图 13－20)。

［物理性质］ 通常为褐黄色，也有蓝灰和黑色者。条痕无色至浅黄。金刚光泽。硬度 5.5～6。性脆。解理平行｛001｝和｛011｝完全。比重 3.9。不具介电性。

［成因和产状］ 完好的晶体常见于变质岩系的石英脉中。有时成晶簇出现于伟晶岩脉内。在火成岩和变质岩中作为付矿物出现。是砂矿中的重要矿物。

［鉴定特征］ 以其双锥形晶体，平行{011}和{001}完全解理与金红石、板钛矿相区别。

［主要用途］ 在搪瓷、陶瓷釉、玻璃中作乳浊剂和颜料。

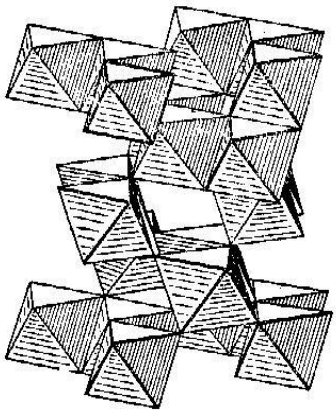


图 13－21 板钛矿晶体结构

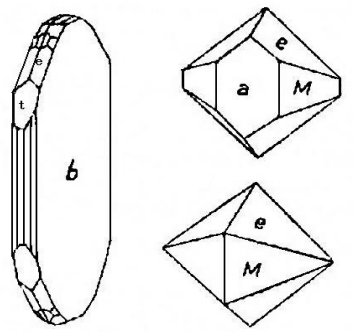


图 13－22 板钛矿的晶形

板钛矿 Anatase TiO_2

［化学组成］ 同金红石。

［晶体参数和结构］ 正交晶系。对称型 $3L^2 3PC$。a_o=0.544nm，b_o=0.917nm， c_o=0.5135 nm。晶体结构(图 13—21)中，氧离子成六方最紧密堆积，而钛离子位于八面空隙中，配位数同金红石。每一 Ti—O_6 八面体与其邻接的三个 Ti—O_6 八面体各有一个共用棱。

［形态］ 单晶体常呈板状，偶有成短柱状(图 13—22)。

［物理性质］ 黄褐至深褐色。条痕无色至黄。金刚光泽。硬度 5.5—6。比重 4.14。不具介电性。

［成因和产状］ 完好的晶形见于变质岩系的石英脉中，与石英、锐钛矿、榍石、金红石等共生。作为付矿物见于火成岩与变质岩中。是砂矿中常见矿物。

［鉴定特征］ 以其板状晶体与金红石、锐钛矿相区别。三种不同晶型的二氧化钛之间，除上述之外，其它方面的主要区别见表 13－1

［主要用途］ 同金红石。

表 13－1 金红石、锐钛矿、板钛矿三种晶型的主要区别

晶型	晶系	密度 g/cm^3	莫氏硬度	折射率	转化温度 ℃	介电常数 室温，1MHz	介电常数温度系数 10^{-6}/℃	线膨胀系数×10^{-6}/℃	介质损耗 10^{-4}
板钛矿	斜方	4.0-4.23	5-6	2.58-2.741	650	78	—	14.5-22.0	—

锐钛矿	四方	3.87	5-6	2.493-2.544	915	31	—	4.68-8.14	—
金红石	四方	4.25	6	2.616-2.903	—	⊥89	-800	8.14-9.19	3-5

锡石 Cassiterite SnO_2

[化学组成] 含 Sn 78.8。常含 Fe、Ti、Nb、Ta 等元素。这些元素往往以自己的固体矿物相(如铌—钽铁矿)成超显微包裹体状态存在于锡石中。

[晶体参数和结构] 四方晶系。对称型 $L^4 4L^2 5PC$。a_o＝0.472nm，c_o＝0.317nm。晶体结构属金红石型。

[形态] 晶体呈四方双锥｛111｝、｛101｝和四方柱｛110｝、｛100｝所成之双锥柱状或双锥状聚形，以｛101｝为双晶面之膝状双晶常见(图 13—23)。锡石的形态随形成温度、结晶速度、所含杂质的不同而异。在伟晶岩中产生的锡石呈双锥状；气化—高温热液矿床中产出的锡石呈双锥柱状，并且常具双晶；在锡石硫化物矿床中锡石往往呈长柱状或针状，而且晶体很细小(图 13—24)。集合体呈不规则粒状。

[物理性质] 一般为红褐色，无色者极为少见，含钨者呈黄色。条痕淡黄。金刚光泽， 断口油脂光泽。透明度随颜色的深浅而异，为半透明至不透明。硬度 6～7。性脆。解理平行{110}不完全。贝状断口。比重 6.8～7.0。

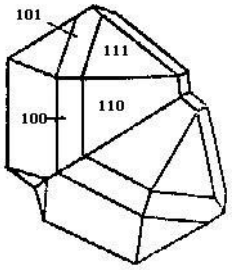


图 13－23 锡石的膝状双晶

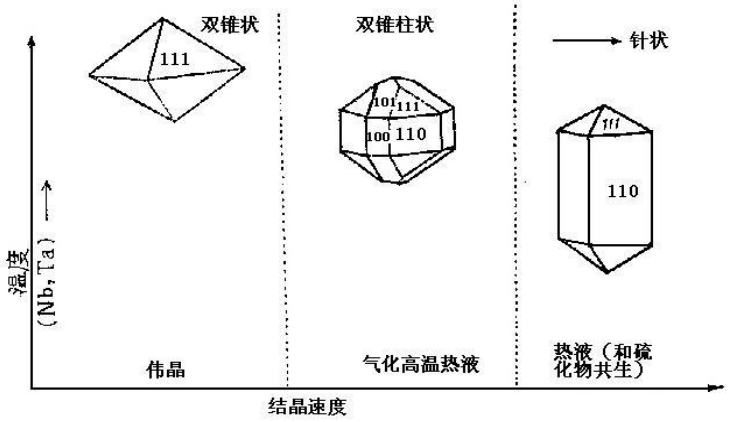


图 13－24 锡石的结晶习性

[亚种] 含 Nb 和 Ta 的锡石称铁钽锡石，含 Ta_2O_5 可达 9％。颜色深褐至沥青黑色。

[成因和产状] 锡石矿床在成因上与酸性火成岩，首先与花岗岩有密切的关系，其中以气化—高温热液成因的锡石石英脉和热液锡石硫化物矿脉最有价值。锡石的化学性质非常稳定，当原生锡矿床经风化破坏后，常形成砂矿。

[鉴定特征] 锡石的晶形、双晶以及颜色很相似于金红石，磷钇矿和锆石，但其比重远较后三者为大，如果颗粒过小，不能估量比重时，可将矿物细小颗粒放置锌片上，加 HCI 一滴，经过数分钟后，如果是锡石，则在颗粒表面形成一层淡灰色金属锡膜，而金红石、磷钇矿和锆石均无此反应。

[主要用途] 提炼锡的最重要矿物原料。在陶瓷釉中和搪瓷中作为重要的乳浊剂，在玻璃中是重要的添加剂，对玻璃有抗溶解性，被用于制造特殊用途的耐火材料。

软锰矿 Pyrolusite MnO_2

[化学组成] 含 Mu 63.19。常含 Fe_2O_3、SiO_2 等机械混入物，并含 H_2O。

[晶体参数和结构] 四方晶系。对称型 $L^4 4L^2 5PC$。a_o＝0.439nm，co＝0.287nm。晶体结构属金红石型。

[形态] 单晶体少见，有时呈针状，结晶完善的长柱状晶体称黝锰矿。常成肾状，结核状、块状或粉末状集合体。

[物理性质] 黑色。条痕黑色，有时微现蓝色。半金属光泽至暗淡。不透明。硬度视结晶程度而异，从 6 可降至 2。性脆。解理平行｛110｝完全。晶体比重为 5，块状者降至 4.5。

[成因和产状] 软锰矿是氧化条件下所有锰矿物中最稳定的矿物。是沉积成因的锰矿床的主要矿物之一。矿床氧化带部分的软锰矿，系所有原生低价锰矿物氧化的产物，有时呈水锰矿，黑锰矿等的假象，并可形成锰帽。

[鉴定特征] 软锰矿以其黑色、条痕黑色，性脆，成晶体者有平行柱面完全解理、成隐晶质者硬度低易污手为特征。此外，滴 H_2O_2（过氧化氢，称双氧水）剧列起泡。

[主要用途] 是提炼锰的重要矿物原料。在玻璃中作为着色剂和漂白剂，在陶瓷中作矿化剂和着色剂，在搪瓷中作为氧化剂。

四、石英族

本族矿物包括同一 SiO_2 成分的一系列同质多象变体；*α*—石英、*β* —石英、*α*—鳞石英、*β*$_1$—鳞石英、*β*$_2$—鳞石英、*α*—方英石、*β* —方英石、科石英、斯石英等。为了教学上的方便，我们把含水的 SiO_2 的一种矿物——蛋白石，也合并在本族内进行讲述。

其中主要矿物 *α*—石英、*β* —石英、*β*$_2$—鳞石英、*β* —方英石等在温度和压力场中的分布范围见图 13—25。各种变体之间的转变情况，留待以后叙述。

石英族矿物的晶格属架状结构，在其结构中硅和氧组成四面体，而各四面体彼此以角顶相连，每一硅离子被位于四面体各角顶的四个氧离子所包围，而每一氧离子则与两个硅离子相连接。但由于硅氧四面体在空间上的连接形式有所差异，因而表现出一系列同质多象变体，而反映在形态和某些物理性质上(如比重)就有所不同。

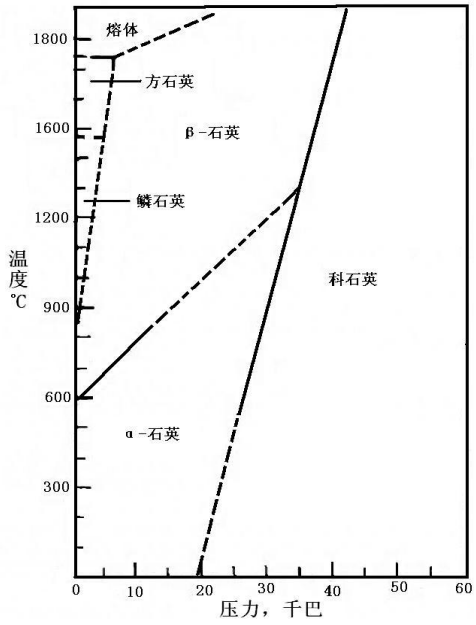


图 13－25　主要 SiO_2 同质多象变体在温度－压力场中的分布

α—石英是地壳中分布最广的矿物之一，在自然界最为常见，是多种火成岩、变质岩以及沉积岩的重要矿物成分。*β* —石英是 SiO_2 在 573℃以上的一种同质多象变体，见于酸性喷出岩或浅成岩中。*β*$_2$—鳞石英和*β* —方英石则很少见，仅发现于高温低压下形成的酸性喷出岩中。另有两种 SiO_2 的高压变体科石英和斯石英。科石英在温度与压力场中与石英的界限见图 13—25。但斯石英与科石英的界限尚未十分清楚，大约在 800℃以上为 7500~10000 百万牛顿／平方米的压力范围，在 1200~1400℃时为 16000 百万牛顿／平方米的压力范围。这两种高压石英在美国阿利桑那州陨石坑均已发现。系巨大陨石撞击和爆破所产生的高压使砂岩变质而成。人们估计在地表以下 60～100 公里和 400～600 公里深处，如有 SiO_2 存在时，当以科石英和斯石英的稳定形式出现。前者仍为四面体的 Si—O 配位，而后者则为八面体的 Si—O 配位。

***α*—石英**　*α*—Quartz　SiO_2

［化学组成］ 含 Si 46.7。在不同颜色的亚种中，常含不同数量的气态、液态和固态物质的机械混入物。

［晶体参数和结构］ 三方晶系。对称型 $L^3 3L^2$。a_o=0.4904nm，c_o=0.5397nm。晶体结构见图 13—26。其中硅氧四面体以其角顶与三次轴旋转排列。石英晶体之所以有左晶和

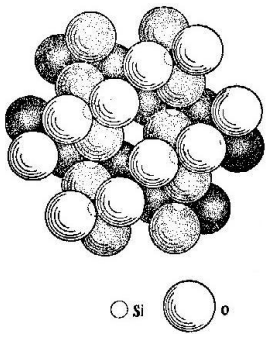


图 13－26
α -石英的晶体结构

邻接四面体角顶相连，按同一方向围绕右晶之分，即视螺线之左旋或右旋而定。

［形态］ 单晶体很常见，通常呈六方所成之　　聚形。柱面上常具横纹。有柱$\{10\bar{1}0\}$和菱面体$\{10\bar{1}1\}$、$\{01\bar{1}1\}$等单形时还出现三方双锥$\{11\bar{2}1\}$或$\{2\bar{1}\bar{1}1\}$和三方偏方面体$\{51\bar{6}1\}$或$\{6\bar{1}\bar{5}1\}$单形的小面。随着形成时温度，过饱和程度的不同，晶体习性也发生变化(图 13—27)。

α—石英有左晶和右晶的区别，其识别标志是根据三方偏方面体所在的位置来决定，如果三方偏方面体位于柱面$\{10\bar{1}0\}$的右上角，单形符号为$\{51\bar{6}1\}$者，是为右形；位于柱面的左上角，单形符号为$\{6\bar{1}\bar{5}1\}$者，是为左形。相应地，整个晶体就有左形晶体和右形晶体之分。

α—石英常呈双晶，正确鉴别它具有实用意义，因为双晶的存在直接影响到石英的用途。常见双晶有道芬双晶、日本双晶和巴西双晶。

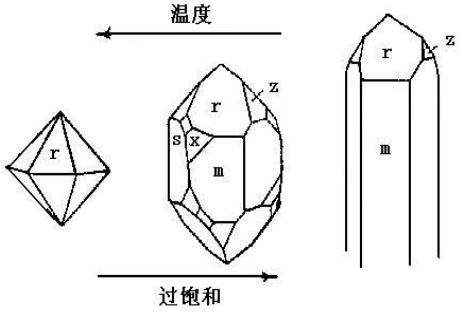


图 13－27　α -石英的晶体习性

集合体呈粒状、致密块状或晶簇。

［物理性质］ 纯净的 *α*—石英无色透明，称水晶。各种染色的亚种见下述。玻璃光泽，断口呈油脂光泽。硬度 7。无解理。贝状断口。比重 2.65。具压电性。

［亚种］ 呈紫色的水晶称为紫水晶。常呈晶体出现，也有成粒状者。

加热时有时能使紫色消褪。呈色原因一般认为含 Fe^{3+}所致，也有认为含 Ti^{4+}所致。紫水晶形成于相当低的温度与压力条件之下。在热液矿脉中与重晶石、方解石、萤石等共生。在玄武岩洞穴中与沸石、石髓等共生。有时也见于花岗伟晶岩的晶洞之中。

呈浅红色的石英称蔷薇石英。在空气中加热至 575℃时，红色即消褪。在日光下长期暴露时红色即逐渐变淡。呈色原因一般认为含 Ti 或 Mn 所致。有些蔷薇石英中含有细微的金红石包体。蔷薇石英常成巨大块体出现于某些花岗伟晶岩的核心部位.

呈烟黄至深褐色的水晶称烟水晶。常含多量流态气体。它的颜色可能由于流态气体所致，也有认为由于含有自由 Si 所致。加热至 225℃以上时却开始褪色，但极为缓慢，随着温度的增高，褪色速度即可加快。烟水晶形成于较高的温度条件，常见于花岗岩的晶洞之中。也见于变质岩系的石英脉中。

呈乳白色的石英称乳石英。呈色原因是由于含有细小分散的气态或液态包体所致。通常呈块状，见于各种石英脉和石英岩中。

隐晶质的石英称石髓(玉髓)。外形常成肾状、钟乳状、葡萄状、皮壳状等。一般为淡黄、灰蓝、乳白等色，偶有红褐(光玉髓)、苹果绿(绿玉髓)、绿色中夹红色斑点(血玉髓)者。蜡状光泽。微透明。硬度 6.5。由于多少有孔隙存在，比重略小于石英，为 2.57～2.64。石髓形成于相当低的温度和压力条件。主要有两种成因：低温热液成因的见于喷出岩的空洞、热液脉或温泉沉积中。风化沉积成因的见于风化壳、碎屑沉积物中。

具有不同颜色而呈带状分布的石髓称玛瑙。通常沿岩石的空洞或空隙周围向中心填充，形成同心层状或平行层状的块体。按其花纹和颜色的不同，而有带状玛瑙、苔纹玛瑙、碧石玛瑙等名称。成因同石髓。

[成因和产状] *a*—石英在自然界分布极广，它形成于各种地质作用。1958 年苏北东海地区曾发现一巨大的晶体，重达八千多斤。

[鉴定特征] *a*—石英以其晶形、无解理、具状断口、硬度 7 为鉴定特征。

[主要用途] *a*—石英的用途很广。水晶中没有任何包裹体、双晶或裂缝的部分可作压电石英。主要见于伟晶岩的晶洞中和中低温热液脉中以及砂矿中，用于国防工业、无线电工业等方面；水晶还用于制造透镜、棱镜等光学仪器。熔炼石英用于制造石英灯泡、耐酸和耐高温的化学器材。玛瑙和石髓可作精密仪器的轴承和高级研磨器材。玛瑙、蔷薇石英等还可作为工艺雕刻品的材料。也是搪瓷、陶瓷、玻璃及新材料和高科技领域中最重要的原料。

β—石英 *β*—Quartz， SiO_2

[化学组成] 同 *a*—石英。

[晶体参数和结构] 六方晶系。对称型 $L^6 6 L^2$。a_o＝0.501nm，co＝0.547nm。晶体结构中硅氧四面体的连接方式系按六次螺旋转轴旋转排列，见图 13—28。

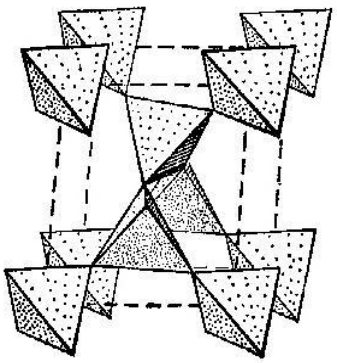


图 13－28

β—石英的晶体结构

[形态] 单晶体常呈完好的六方双锥。最常见的双晶是由两个六方双锥依(30$\bar{3}$2)而成接触双晶。此外，另一些接触双晶则依(20$\bar{2}$1)、(21$\bar{3}$1)或(21$\bar{3}$3)而成。

[物理性质] 在一个大气压下 *β*—石英的稳定相限于 573℃～870℃之间。常温下均已转变为 *a*—石英，此时其物理性质与 *a*—石英相同。

[成因和产状] 主要作为酸性火山岩的斑晶而出现于流纹岩和英安岩中。

[鉴定特征] 以其六方双锥的晶形和双晶与 *a*—石英相区别。

β_2—鳞石英 β_2—Tridymite SiO_2

[化学组成] 同 *a*—石英。常含 A1 和 Na。

[晶体参数和结构] 六方晶系。对称型 $L^6 6 L^2 7 PC$。a_o=0.503nm。c_o=0.822nm。晶体结构中六个硅氧四面体成六方环状连接，其中相间的三个顶端向上，而另外相间的三个顶端则向下。再分别与上下环中四面体的顶端连接，见图 13—29。β_2—鳞石英在冷却过程中，至 163℃以下时转变为亚稳状态的 β_1—鳞石英(中温鳞石英)，进一步至 117℃以下时转变为亚稳状态的 *a*—鳞石英(低温鳞石英)。

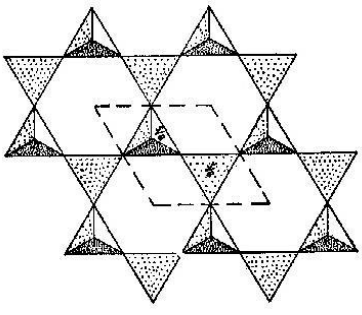


图 13－29 β_2—鳞石英晶体结构

[形态] 单晶体呈六方板状。集合体成扇形或球形。最常见的双晶是

依$(10\bar{1}6)$而成的接触双晶。

［物理性质］ 一般已转变为 *α*—石英者，其物理性质与 *α*—石英相同。

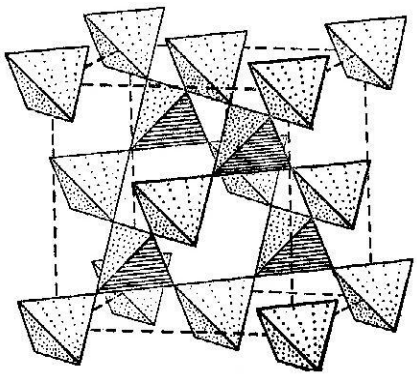


图 13－30 *β* —方英石晶体结构

［成因和产状］ 主要见于中、酸性火山岩的洞穴和基质中，但在第三纪以前的火山岩的中极为少见。也可以是火成岩中硅质包体或接触带砂岩中石英受高温影响重行结晶的产物。

［鉴定特征］ 以其板状晶形和双晶为鉴定特征。进一步的鉴定须用光学测定。

β—方英石 *β*—Cristobalite SiO_2

［化学组成］ 同 *α*—石英。

［晶体参数和结构］ 等轴晶系。对称型 $3L^44L^36L^29PC$。a_0=0.716nm。晶体结构中硅离子在立方晶胞中成类似于金刚石的结构，氧离子位于每二个硅离子之间，硅离子位于四个氧离子中组成硅氧四面体，相互连接方式如图 13—30。*β*—方英石在冷却过程中，至 275~200℃以下时转变为亚稳状态的 *α*—方石英(低温方英石)。

［形态］ 晶形呈细小八面体，少数为立方体或骸晶。集合体成具有纤维放射状的球形。双晶依(111)而成聚片双晶。

［物理性质］ 一般已转变为 *α*—石英者，其物理性质与 *α*—石英相同。

［成因和产状］ *β* —方英石常呈自形晶体出现于安山岩、粗面岩和流纹岩气孔中，是在高温下形成的高温方英石，一般均已转变为 *α*—石英。此外，作为细脉、洞穴充填物、结核或泉华，甚至生物化学沉积物出现的块状隐晶质的低温方英石，其成分中富含水。它处于亚稳状态，易转变为 *α*—石英。陶瓷在生产过程中可于大部分坯体中生成此类型的方英石。

［鉴定特征］ 以其八面体晶形，立方体骸晶为鉴定特征。进一步鉴定须用光学测定。

蛋白石 Opal $SiO_2 \cdot nH_2O$

［化学组成］ 通常认为属于非晶质矿物，但有的资料说明蛋白石系由极微小的低温方英石晶粒所组成。成分中的吸附水含量不定。并常含 Fe、Ca、Mg 等混入物成分。

［形态］ 无一定的外形。通常为致密块状、钟乳状、结核状、皮壳状等。

［物理性质］ 颜色不定，通常为蛋白色，因含各种混入物而呈现不同颜色。无色透明者罕见。通常微透明。玻璃光泽或蛋白光泽，并具变彩。硬度 5－5.5。比重视含水量和吸附物质的多少介于 1.9－2.9 之间。

［亚种］ 半透明带乳光变彩的蛋白石称贵蛋白石。半透明带有红色、橘红或黄色变彩的蛋白石则称火蛋白石。另一种黄褐色而具木质结构的木质硅化物质称木蛋白石。

［成因和产状］ 蛋白石可从火山温泉中沉淀而成，称硅华。在外生条件下可由硅酸盐矿物遭受风化分解而产生的硅酸溶液凝聚而成。带至海水中的硅酸溶液，被硅藻、放射虫等生物吸收后构成硅质骨骼，死后堆积成为硅藻土。

蛋白石经过晶化作用能逐渐变为隐晶质的石髓。

［鉴定特征］ 以其蛋白光泽和变彩为鉴定特征，有时类似于石髓，但硬度较低。

［主要用途］ 贵蛋白石，火蛋白石等可作名贵雕刻品材料。硅藻土质轻多孔，是重要的建筑材料和隔音材料。

第三节 复杂氧化物分述

复杂氧化物是由二种或二种以上的金属阳离子与氧化合而成的化合物，可以组成 ABX_3、$AB2X_4$、AB_2X_6 型的化合物。这类矿物在成分上和结构上均比较复杂。其中包括不少铁、铬、钛以及稀有元素的氧化物矿物。

一、钛 铁 矿 族

本族化合物属 ABX_3 型。*A* 代表二价的铁、镁或锰，*B* 代表四价的钛。

钛铁矿 Ilmenite　$FeTiO_3$

［化学组成］ TiO_2 52.66，FeO 47.34。常含类质同象混入物 Mg 和 Mn。在 950℃以上，钛铁矿与赤铁矿形成完全类质同象，当温度降低时即发生离溶，故钛铁矿中常含有细鳞片状赤铁矿包体。而在一般温度下只能形成有限的类质同象（Fe_2O_3＜6%）。

［晶体参数和结构］ 三方晶系。对称型 L^3C。a_0＝0.5083nm，c_0＝1.404nm。晶体结构属刚玉型。所不同者，即铝的位置相间地被铁和钛所代替。因而使钛铁矿晶格的对称程度降低。

［形态］ 单晶体少见，偶有呈厚板状（图 13—31）；其呈尖形菱面体者称尖钛铁矿。通常成不规则细粒。双晶依（0001）和（$10\bar{1}1$）。

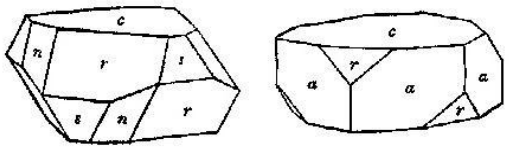


图 13－31　钛铁矿的晶形

［物理性质］ 钢灰至黑色。条痕黑色，含赤铁矿者带褐色。半金属光泽。不透明。硬度 5～6。无解理。次贝壳状断口。比重 4.2。微具磁性。

［成因和产状］ 主要形成于岩浆作用，常与磁铁矿一起产于基性岩中。但与碱性岩有关的内生矿床中也常有钛铁矿产出。此外，常见于砂矿中。

［鉴定特征］ 钛铁矿可依其晶形、条痕和弱磁性与其相似的赤铁矿、磁铁矿相区别。此外，将钛铁矿粉末溶于磷酸中，稀释后加 Na_2O_2，可使溶液呈黄褐色。

［主要用途］ 提炼钛的重要矿物原料。可用于特种玻璃和陶瓷釉的着色剂。

二、钙　钛　矿　族

本族化合物属 $A_2B_2O_6$ 型。*A* 代表 Ca、Na 和 Ce，*B* 代表 Ti 和 Nb。有时还有 Fe 和 Th 的参加。

钙钛矿 Perovskite　$CaTiO_3$

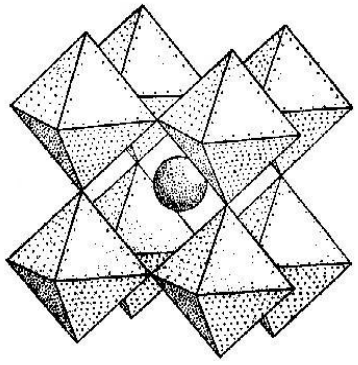


图 13－32　钙钛矿晶体结构

［化学组成］ GaO 41.24，TiO_2 58.76。类质同象混合物有 Na、Ce、Fe、Nb。

［晶体参数和结构］ 具假立方体形，在低温时转变为正交晶系。对称型为 $3L^23PC$。a_0=0.551nm，b_0=0.553nm，c_0=0.555nm。在晶体结构中，钙离子位于假立方晶胞的中心，为 12 个氧离子包围成立方八面体，配位数为 12；钛离子位于假立方晶胞的角顶，为 6 个氧离子包围成八面体，配位数为 6；氧离子位于晶胞棱的中点，为四个钙和二个钛的离子所围绕（图 13—32）。

［形态］ 呈假立方体形，富含 Ce 和 Nb 者常呈八面体形。假立方体晶面上常具平行晶棱的条纹。富含 Ce 和 Nb 者常现依（111）的穿插双晶，而一般出现聚片双晶。

［物理性质］ 颜色褐至灰黑。条痕白至灰黄。金刚光泽。硬度 5.5－6。无解理。比重 3.97－4.04（含 Ce 和 Nb 者较大）。

［成因和产状］ 岩浆成因的钙钛矿常成副矿物见于碱性岩中，与黄长石、霞石、白榴石等共生。接触变质成因的见于灰岩与侵入体的接触带。

［鉴定特征］ 假立方体的晶形及其晶面条纹。

［主要用途］ 用于陶瓷中的锡酸盐、钛酸盐、锆酸盐坯体，另在电子工业和通信领域也有广泛用途。在钙钛矿结构的晶体中，有许多具有特殊的物理性质，如 $BaTiO_3$ 有的具铁电性，该结构的铜氧化物具有超导性等等，特别是近年来，对钙钛矿型结构研究日趋深入，新成果层出不穷。

三、尖晶石族

本族化合物属 AB_2X_4 型。*A* 代表二价的镁、铁、锌、锰；　*B* 代表三价的铁、铝、铬。在这些矿物之间，广泛发育着完全和不完全的类质同象。

在尖晶石族矿物中，根据其成分中三价离子的不同，分为下列三个系列：

(1)尖晶石系列(铝—尖晶石)。均属正常尖晶石型结构。

(2)磁铁矿系列(铁—尖晶石)。均属倒置尖晶石型结构(个别属正常尖晶石型者未列入)。

(3)铬铁矿系列(铬—尖晶石)。均属正常尖晶石型结构。

上述三个系列之间存在着不同的类质同象关系。铬铁矿系列与磁铁矿系列之间为连续的类质同象，铬铁矿系列与尖晶石系列之间为不连续的类质同象，尖晶石系列与磁铁矿系列之间不发生类质同象。

本族矿物的晶体结构均属尖晶石型，参见第六章尖晶石。氧离子成立方最紧密堆积，二价阳离子充填 1 / 8 的四面体空隙，三价阳离子充填 1 / 2 的八面体空隙。这种典型结构表现出配位四面体和配位八面体共有角顶的连接(图 13—33)。磁铁矿和铬铁矿的晶体结构也属于尖晶石型结构。但磁铁矿的结构与正常尖晶石型结构有一点差别，即它是半数的三价阳离子充填 1 / 8 的四面体空隙，另外半数的三价阳离子与二价阳离子一起充填 1 / 2 的八面体空隙。这种结构称为倒置尖晶石型结构。它的出现是由于晶体场效应所导致的结果。

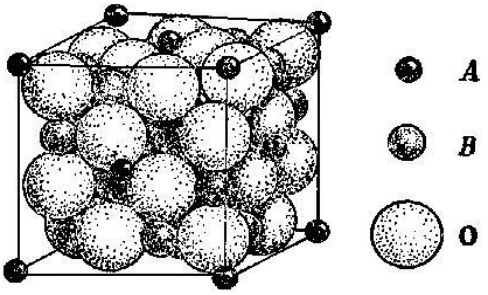


图 13－33　尖晶石晶体结构

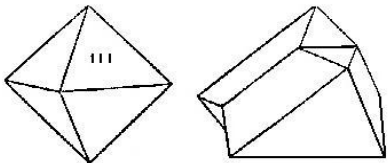
属于尖晶石型结构的矿物，反映在形态上通常呈八面体、菱形十二面体的三向等长晶形，而在物理性质上则为硬度高、无解理等特征。

尖晶石　Spinel　$MgAl_2O_4$

［化学组成］　MgO 28.2，　$A1_2O_3$ 71.8。常含 FeO、ZnO、MnO、Fe_2O_3、Cr_2O_3 等组分。尖晶石与铁尖晶石 $FeAl_2O_4$ 和镁铬铁矿 $MgCr_2O_4$ 之间存在着完全类质同象的关系。

［晶体参数和结构］　等轴晶系。对称型 $3L^44L^369PC$。　a_o＝0.8086nm。晶体结构见图 13—33。属正常尖晶石型。见尖晶石族描述。

［形态］　单晶体常呈八面体形(图 13—34A)，有时八面体与菱形十二面体组成聚形。双晶依尖晶石律(111)成接触双晶(图 13—34*B*)。



A　　B

图 13－34　尖晶石的晶形和双晶

［物理性质］　无色者少见，呈红色(含 Cr)、绿色(含 Fe^{3+})或褐黑色(含 Fe^{2+}和 Fe^{3+})。玻璃光泽。硬度 8。无解理。偶有平行(111)裂理。比重 3.55。

［成因和产状］　尖晶石形成于高温下火成岩与自云岩或镁质灰岩的接触交代带中，与石榴子石、辉石等共生。此外，作为副矿物，在火成岩以及变质岩中有时亦有存在。由于化学性质稳定和硬度大，因此亦常见于砂矿中。

［鉴定特征］　以其晶形、双晶和硬度大为鉴定特征。在本族矿物中比重最小。

［主要用途］　透明色美者作为宝石。同时也是优质的耐火材料，在陶瓷中主要用来生产铬砖和陶瓷颜料。此外，尖晶石型晶体还可用于耐火材料、等离子体电弧喷涂等。

磁铁矿　Magnetite　$FeFe_2O_4$

［化学组成］　FeO 31.03，Fe_2O_3 68．97。或含 Fe 72.4。其中常含 Ti、V、Cr 等元素。与铬铁矿可以形成完全类质同象。

［晶体参数和结构］　等轴晶系。对称型 $3\,L^44L^36\,L^29\,PC$。a_o＝0.8374nm。晶体结构属倒置尖晶石型。见尖晶石族描述。

［形态］　单晶体常呈八面体，较少呈菱形十二面体。在菱形十二面体面上长对角线方　向常现条纹。双晶依尖晶石律(111)成接触双晶。集合体常成致密块状和粒状。

［物理性质］　铁黑色。条痕黑色。半金属光泽。不透明。硬度 5.5～6.5。无解理。有时具｛111｝裂理。性脆。比重 5.175。具强磁性。

［亚种］　钛磁铁矿 $Fe^{2+}_{(1+x)}Fe^{3+}_{(2-2x)}Ti_xO_4$(0＜$x$＜1)含 TiO_2 可达 12～16％。在常温情况下，钛从其中分离成板状和柱状的钛铁矿及布纹状的钛铁晶石。

钒磁铁矿 $Fe^{2+}(Fe^{3+}，V)_2O_4$，含 V_2O_5 在 5％以下。

钒钛磁铁矿，可能是成分上更为复杂的上述二种矿物的混溶物。

铬磁铁矿，含 Cr_2O_3 可达百分之几。

［成因和产状］ 磁铁矿形成于内生作用和变质作用过程，是岩浆成因铁砂床、接触交代铁矿床、气化—高温含稀土铁矿床、沉积变质铁矿床以及一系列与火山作用有关铁矿床中铁矿石的主要矿物成分。此外，也常见砂矿床中。

［鉴定特征］ 以晶形，黑色条痕和强磁性可与其相似的矿物如赤铁矿、铬铁矿等相区别。

［主要用途］ 提炼铁的最重要的矿物原料之一。其中所含的钒、钛、铬元素可综合利用。在陶瓷中作为着色剂，在新材料中作为合成铁氧体磁性材料的主要物相，得到广泛应用。

铬铁矿 Chromite $(Mg，Fe)Cr_2O_4$

［化学组成］ 在铬铁矿中，成分比较复杂，广泛存在 Gr_2O_3、Al_2O_3、Fe_2O_3、FeO、MgO 五种基本组成的类质同象置换。因而各家所定立的名称很多，难以统一。本书所用名称及其化学式如下：

镁铬铁矿 $MgCr_2O_4$，含 Cr_2O_3 79.04%；

铬铁矿 $(Mg，Fe)Cr_2O_4$，含 Cr_2O_3 50～65%；

亚铁铬铁矿 $FeCr_2O_1$，含 Gr_2O_3 67.91%；

铝铬铁矿 $Fe(Cr，A1)_2O_4$，含 Cr_2O_3 32～38%；

硬铬尖晶石 $(Mg，Fe)(Cr，A1)_2O_4$，含 Cr_2O_3 32～50%；

由于通常人们所谓的铬铁矿，在其成分中或多或少地存在着镁，而纯净的 $FeGr_2O_4$ 在地壳中则很少见到。因此本书将铬铁矿这个常用名称用以称呼 $(Mg，Fe)Cr_2O_4$ 成分的铬矿物。

［晶体参数和结构］ 等轴晶系。对称型 $3L^44L^36L^29PC$。a_o＝0.8305～0.8344nm 之间。晶体结构属正常尖晶石型。

［形态］ 八面体晶形极少见。通常成粒状和块状集合体。

［物理性质］ 黑色。条痕褐色。半金属光泽。不透明。硬度 5.5～6.5。无解理。性脆。比重 4.3～4.8。具弱磁性，含铁量高者磁性较强。

［成因和产状］ 是岩浆成因的矿物，常产于超基性岩中，与橄榄石共生。也见于砂矿中。

［鉴定特征］ 以其黑色、条痕褐色、硬度大和产于超基性岩中为鉴定特征。

［主要用途］ 是提炼铬的唯一矿物原料。富含铁的劣质矿石可供制高级耐火材料。也可搪瓷和玻璃的着色剂，陶瓷生产中可作为颜料和乳浊剂使用。

第四节 氢氧化物分述

氢氧化物主要是由镁、铝、铁、锰等阳离子与氢氧化合而成的化合物，并包括含水的氧化物。氢氧化物可分为 $R(OH)_2$、$R(OH)_3$、$RO(OH)$、$RRO_2(OH)_2$ 型。这类化合物是提取镁、铝、铁、锰的矿物原料。

一、水镁石族

本族化合物属 $R(OH)_2$ 型。R 代表二价镁、铁、锰、钙等。

水镁石(氢氧镁石) Brucite $Mg(OH)_2$

［化学组成］ MgO 69.12，H_2O30.88。有时含 FeO 可达 10%、MnO 可达 20%、ZnO 可达 4%，这些氧化物组分的阳离子系类质同象置换 Mg。

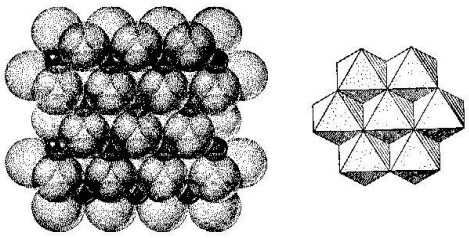


图 13－35 水镁石晶体结构

［晶体参数和结构］ 三方晶系。对称型 L^33L^23PC。a_0=0.3125nm，c_0=0.472nm。晶体结构属层状(图 13—35)。氢氧离子成六方最紧密堆积，镁离子填充于邻接的两层氢氧离子之间的全部八面体空隙；组成配位八面体的结构层。结构层内属离子键，结构层间属分子键。上结构层下部的$(OH)^-$离子位于下结构层上部的三个$(OH)^-$离子之间。水镁石的层状结构决定了它的片状形态和极完全的{0001}解理。

［形态］ 单晶体呈厚板状。常见者为片状集合体，有时成纤维状集合体者称纤维水镁石。

［物理性质］ 白至淡绿色，含有锰或铁者呈红褐色。断口现玻璃光

泽，解理面为珍珠光泽。解理平行{0001}极完全。薄片具挠性。比重 2.35。

[成因和产状] 水镁石是蛇纹岩或白云岩中的典型低温热液蚀变矿物。

[鉴定特征] 以其形态、低硬度和{0001}极完全解理为鉴定特征。根据其易溶于酸与滑石、叶蜡石相区别。

[主要用途] 大量聚积时可作提炼镁的矿物原料。在耐火材料中作为死烧菱镁矿的来源，也是焊条涂层的成分。

二、三水铝石一一水铝石族

本族矿物包括三种铝的氢氧化物，即 $R(OH)_3$ 型的三水铝石和 $RO(OH)$ 型的一水软铝石和一水硬铝石。通常所谓的铝土矿，实际上并不是一个矿物种，而是以三水铝石或一水硬铝石为主要组分，并包括一水软铝石、高岭石、蛋白石、赤铁矿等多矿物的矿石名称。

三水铝石 Gibbsite $Al(OH)_3$

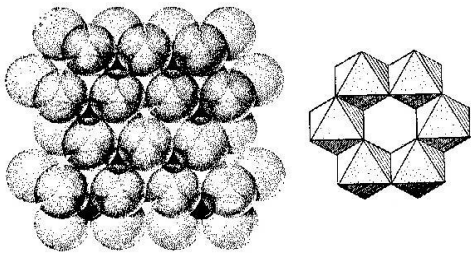


图 13－36 三水铝石晶体结构

[化学组成] $A1_2O_3$ 65.35，H_2O34.65。常有少量的铁和镓可以置换铝。

[晶体参数和结构] 单斜晶系。对称型 L^2PC。a_0=0.862nm，b_0=0.506nm，c_0=0.970nm。晶体结构属层状(图 13—36)。氢氧离子成六方最紧密堆积，铝离子填充于邻接的两层氢氧离子之间的 2／3 八面体空隙；组成配位八面体的结构层。结构层内属离子键，结构层间属分子键。上结构层下部的$(OH)^-$离子与下结构层上部的$(OH)^-$离子相重迭。三水铝石的层状结构决定了它的片状形态和极完全的{001}解理。

[形态] 单晶体通常呈假六方形极细鳞片状，但苏联乌拉尔斯拉道夫斯特则产有大达 五厘米的晶体。双晶依[130]成接触双晶，并以(001)为接合面。通常成结核状、豆状集合体或隐晶质块体。

[物理性质] 白色，常带灰、绿和褐色。玻璃光泽，解理面珍珠光泽，集合体和隐晶质者暗淡。硬度 2.5—3.5。解理平行{001}极完全。比重 2.35。

[成因和产状] 主要是长石分解和水解的产物，形成于热带风化作用过程中。我国福 建玄武岩风化型的铝土矿中，主要成分为三水铝石。

此外，部分三水铝石系低温热液成因。在区域变质作用中，三水铝石经脱水作用变为一水硬铝石，而在更深的区域变质条件下，可变为刚玉；如有 SiO_2 存在时则变为含铝硅酸盐矿物。

[鉴定特征] 晶体以其极完全解理、低硬度、小比重、玻璃光泽为鉴定特征。但结核状集合体和隐晶质块体则难认别，可加硝酸钴溶液置氧化焰中强热，如样品变为蓝色，证明其含铝。

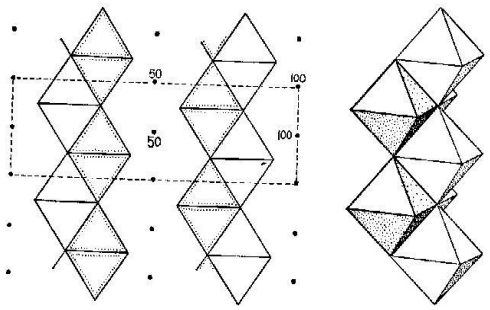


图 13－37 一水软铝石晶体结构

[主要用途] 提炼铝的主要矿物原料。也可用于制造耐火材料和高铝水泥原料。

一水软铝石 Boehmite γ - AlO(OH)

[化学组成] $A1_2O_3$ 85，H_2O 15。混人物同三水铝石。

[晶体参数和结构] 正交晶系。对称型 $3L^23PC$。a_0=0.378nm；b_0=1.18nm； c_0=0.285nm。晶体结构(图 13—37)属层状。$A1^{3+}$与 O^{2-}组成[A1—O_6]配位八面体，以角顶相连平行于 a 轴而排列成链。各链再以八面体的棱相连平行于{010}而排列成波状的层。H^+则位于层与层之间和一个 O^{2-}距离较近，趋向于形成$(OH)^-$的键性，但和另一个 O^{2-}距离较远，趋向于形成 H^+的键性。一水软铝石的层状结构决定了它的片状形态和完全的{010}解理。

[形态] 单晶体呈细小片状。通常在铝土矿中成隐晶质块体或胶体形成物。

[物理性质] 白色或微黄色。玻璃光泽，隐晶质者光泽暗淡。硬度 3.5。解理平行{010}完全。比重 3.01—3.06。

[成因和产状] 主要产于外生成因的铝土矿矿床中。也有热液成因的，见于碱性伟晶 岩洞穴中，可能系霞石蚀变的产物。

［鉴定特征］ 如三水铝石一样，可加硝酸钴溶液置氧化焰中强热，样品变为蓝色时即 证明其含铝。可靠的鉴定是应用 X—射线方法。

［主要用途］ 同三水铝石。

一水硬铝石 Diaspore α -AlO(OH)

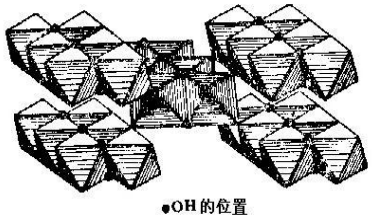


图 13－38 一水硬铝石晶体结构

［化学组成］ $A1_2O_3$ 85；H_2O15。常含铁、锰、铬等混人物。

［晶体参数和结构］ 正交晶系。对称型 $3L^2 3PC$。a_0=0.440nm；b_0=0.939nm；c_0=0.284 nm。晶体结构见图 13—38。O^{2-}和$(OH)^-$成六方紧密堆积，$A1^{3+}$位于其八面体空隙中组成 Al-(O，OH)$_6$配位八面体。每一配位八面体以三个棱与邻接的三个配位八面体相连，组成沿 c 轴方向延伸的双链。双链之间的配位八面体角顶为$(OH)^-$，而双链两侧的配位八面体角顶为 O^{2-}。一水硬铝石的结构具有链状向层状过渡的特征。

［形态］ 单晶体呈沿 c 轴延伸而平行{010}的薄板状。呈鳞片状集合体或结核状块体。

［物理性质］ 白色、灰色或黑褐色。晶体呈玻璃光泽，解理面珍珠光泽。硬度 6—7。性极脆。解理{010}完全。比重 3.3—3.5。

［成因和产状］ 主要为外生成因，广泛分布于铝土矿矿床中。山东淄博地区的“一水型”铝土矿矿床中，即以一水硬铝石为主要组成成分。此外，偶见于某些接触交代矿床和热液矿床中。也见于区域变质的铝质岩石中。

［鉴定特征］ 以其较高的硬度与三水硬石、一水软铝石相区别。

［主要用途］ 同三水铝石，此外还可作为磨料使用。

三、水锰矿族

本族化合物属 $RRO_2(OH)_2$ 型。*R* 分别代表二价和四价的锰。

水锰矿 Manganite $Mn^{2+}Mn^{4+}O_2(OH)_2$



图 13 － 39 水锰矿晶形

［化学组成］ MnO 40.4，MnO_2 49.4，H_2O10.2。 常含 SiO_2、Fe_2O_3 以及微量 $A1_2O_3$ 和 CaO 等混入物。

［晶体参数和结构］ 单斜晶系。对称型 L^2PC。a_0 =0.886nm；b_0 =0.524nm； c_0 =0.570nm，β =90°。晶体结构表现于 O^{2-}和$(OH)^-$按六方紧密堆积，与一水硬铝石相似，但其阳离子的配位八面体分布则不相同。详细情况尚未完全清楚。

［形态］ 单晶体呈沿 c 轴伸长的柱状(13—39)。表面具清晰纵纹。集合体成束状。双晶依{011}。沉积成因的多成隐晶质块体，也有成鲕状或钟乳状者。

［物理性质］ 深灰至黑色。条痕红褐至黑色。半金属光泽。硬度 4。性脆。解理平行{010}完全，平行{110}和{001}中等。比重 4.2—4.33。

［成因和产状］ 水锰矿形成于氧化条件不够充分的环境。在低温液矿脉中常成晶簇与重晶石、方解石共生。而外生沉积作用形成的水锰矿则常成块状或鲕状见于锰矿床中，为四价锰矿稀（软锰矿）和二价锰矿稀（菱锰矿）之间的过渡产物。水锰矿在氧化带不稳定，易氧化成软锰矿。

［鉴定特征］ 以其晶形，柱面条纹和褐色条痕为鉴定特征。与其类似矿物的可靠区别需用差热曲线和 x-射线数据进行鉴定。

［主要用途］ 提炼锰的重要矿物原料。

四、硬锰矿族

本族矿物包括成分上含有 K、Ba、Ca、Pb、Zn 等元素的锰的氢氧化物或含水氧化物。它们结构上具有相同的基本特征，即沿一个方向排列的[Mn-O_6]或[Mn-(O，OH)$_6$]八面体所组成的链。

硬锰矿 Psilomelane　$(Ba，H_2O)_2Mn_5O_{10}$

［化学成分］ 硬锰矿的成分变化很大。其中所含的水，类似于沸石水的性质，在 500℃以前可以逐步放出。虽然将其化学式写成$(Ba，H_2O)_2Mn_5O_{10}$，但除此以外，尚有以其它方式来表示的，如 $Ba(Mn^{2+}，Mn^{4+})_9O_{18}\cdot 2H_2O$，$(Ba，Mn^{2+})_3(OH)_6Mn_8^{4+}O_{16}$，$(Ba，Mn^{2+})_2(OH)_4Mn_8^{4+}O_{16}$。

［晶体参数和结构］ 单斜晶系。对称型 L^2PC。a_0=0.956nm；b_0=0.288nm；c_0=1.385nm，β =90° 30′ 。或正交晶系。对称型 3 L^2。空间群 $P222$。尚未最后确定。晶体结构的基本型式如图 13—40。一般认为 Mn-$(O，OH)_6$配位八面体组成双链和三链沿 b 轴方向排列，Ba 离子和 H_2O 分子位于其所组成的管状通道之中。

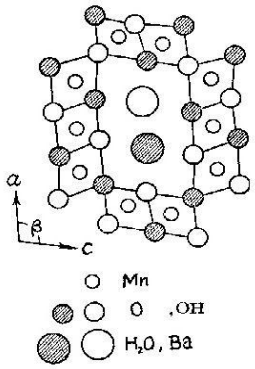


图 13－40　硬锰矿晶体结构的基本型式

［形态］ 通常成葡萄状、钟乳状、树枝状或土状集合体。单晶体极为罕见。

［物理性质］ 灰黑至黑色。条痕褐黑至黑色。半金属光泽至暗淡。硬度 4—6。性脆。重 4.4—4.7。

［成因和产状］ 主要为外生成因，见于锰矿床的氧化带。是褐锰矿、黑锰矿以及含锰碳酸盐和硅酸盐风化的产物。此外也常见于沉积锰矿床中。

［鉴定特征］ 以其胶体形态，黑色条痕和硬度较高为鉴定特征。进一步的鉴定需用差热曲线和 x-射线数据与其它锰的氧化物相区别。

［主要用途］ 提炼锰的重要矿物原料。

第五大类　　含　氧　盐

第一类　　硝　酸　盐

第一节　　概　　述

硝酸盐是金属元素阳离子和硝酸根相化合而成的盐类。硝酸盐由于其在水中的溶解度很高，因而在大陆地区，除少数气候干旱炎热的沙漠地方而外，就难以形成和保存。所以在自然界硝酸盐矿物的数量很少，且种类也不多。就目前资料，大约只有十几种左右的矿物。

(1)化学成分：在硝酸盐矿物中，与$[NO_3]^-$组成硝酸盐的阳离子，主要是Na^+、K^+；其次有Mg^{2+}、Ca^{2+}、和Ba^{2+}。当其中较小的二价阳离子Mg^{2+}和Ca^{2+}与$[NO_3]^-$组成化合物时，经常含有H_2O的分子。如钙硝石$Ca[NO_3]_2 \cdot 4H_2O$。至于与Cu^{2+}所组成的硝酸盐，其成分则更为复杂，经常含附加阴离子$(OH)^-$或Cl^-，有时还有H_2O分子参加。如毛青铜矿$Cu_{19}[NO_3]_2(OH)_{32}C1_4 \cdot 3H_2O$。此外，偶有$[SO_4]^{2-}$或$[PO_4]^{3-}$的存在。

(2)晶体化学特征：硝酸盐矿物的晶体结构，和以前几类矿物的晶体结构相比，其中的阴离子已不是单独的一种元素形成的阴离子，而是一种络阴离子$[NO_3]^-$，亦即化学上所称的硝酸根。这种络阴离子是由三个O^{2-}围绕N^{5+}而组成的三角形的阴离子团。这个阴离子团的有效半径为 0.257nm，以此作为晶体结构的基本单元与阳离子结合而成为硝酸盐矿物。所以，在硝酸盐矿物的晶体结构中，阳离子与络阴离子之间的键型属离子键，而络阴离子本身O^{2-}和N^{5+}之间的键型则属于共价键。因此，硝酸盐矿物的晶体结构属多键型。以后各章所讲的各类含氧盐类矿物的晶体结构，基本也是如此，均属多键型。

(3)物理性质：硝酸盐矿物中的阳离子大多是属于惰性气体型离子，所以，硝酸盐矿物一般呈无色透明或白色。只有当其阳离子为铜时，才表现为绿色。此外，比重一般偏低，在 1.5—3.5 之间。硬度一般也较低，在 1.5—3.0 之间。溶解度大。

(4)成因：硝酸盐矿物的形成是在没有植物的干旱地区，通过含氮有机物质的氧化作用与土壤中的碱质(钠和钾)化合而成。少量的可能是在高原地区由大气中的氮通过放电作用而形成。

第二节　分　述

硝 石 族

本族矿物包括在化合物类型上相同的钾硝石和钠硝石。但在结构上前者属文石型，后者属方解石型，这二者的结构类型见第十九章碳酸盐矿物描述。这里只讲述钠硝石。

钠硝石　Sode　$Na[NO_3]$

[化学成分]　Na_2O 36.5；N_2O_5 63.5。

[晶体参数和结构]　三方晶系。对称型L^33L^23PC。a_0=0.507nm。c_0=1.681nm 晶体结构属方解石型。

[形态]　单晶体呈菱面体形，但极少见。通常成致密块状、皮壳状或盐华状。双晶依$\{01\bar{1}2\}$、$\{0001\}$或$\{02\bar{2}1\}$而成。

[物理性质]　纯净者无色或白色，常因含杂质染成黄色或褐色。玻璃光泽。硬度 1.5—2。解理平行$\{10\bar{1}1\}$完全。性脆。比重 2.24—2.29。易溶于水，味微咸而冷。

[成因和产状]　在炎热干旱的地区之土壤中，常与石膏、芒硝，石盐等一起出现。主要系腐烂有机质氧化时与土壤中钠质化合而成。

[鉴定特征]　以易溶于水，在炭板上加热时发生燃烧以及焰色呈浓黄色，作为鉴定特征。

[主要用途]　是氮肥的主要原料。

第二类　碳 酸 盐

第一节　概　述

碳酸盐是金属元素阳离子和碳酸根相化合而成的盐类。碳酸盐矿物的种数在 95 种左右，其中少数矿物如方解石、白云石等，都是在自然界分布极广的矿物。而同时不少碳酸盐矿物所组成的矿石和岩石则是许多工业部门的原料或材料，具有重要的经济意义。

(1)化学成分：在碳酸盐矿物中，可以与碳酸根化合的金属元素阳离子有二十余种。其中最主要的是Ca^{2+}、Mg^{2+}，其次Na^+、Fe^{2+},、以及Cu^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、Mn^{2+}、TR^{3+}、Bi^{3+}。根据碳酸盐矿物的化学成分，可以分下列

五种情况：

1．无附加阴离子的无水碳酸盐，主要阳离子为 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、，如方解石 $Ca[CO_3]$。

2．具有附加阴离子的无水碳酸盐，主要阳离子为 Cu^{2+} 、TR^{3+}、Ca^{2+}、其次为 Bi^{3+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}；而附加阴离子以 OH^- 为主要，形成所谓基性盐，如孔雀石 $Cu_2[CO_3](OH)_2$，其次是 F^-、O^{2-}、Cl^-，如氟碳铈矿 $(Ce,La)[CO_3]_2F$。

3．无附加阴离子的含水碳酸盐，主要阳离子为 Na^+、其次为 Ca^{2+}，而其他阳离子所形成的矿物相当少。并且常形成所谓酸性盐，如天然碱 $Na_3H[CO_3]\cdot 2H_2O_3$；或复盐，如钙水碱 $Na_2Ca[CO_3]_2\cdot 2H_2O$。

4．具有附加阴离子的含水碳酸盐，主要阳离子为 Mg^{2+}，其次为 Fe^{3+}、$A1^{3+}$、Ni^{2+}、Cr^{3+}。所形成的碳酸盐几乎均为基性盐，如翠镍矿 $Ni_3[CO_3](OH)_4\cdot 4H_2O$．有时还有复盐。

5．含铀碳酸盐，成分中除 $[UO_2]^{2+}$ 外，主要阳离子为 Ca^{2+}、Na^+，其次为 Mg^{2+}、Gu^{2+}、U^{4+}。均为含水碳酸盐，而且大部分具有附加阴离子，主要为 F^-、SO_4^{2-}、其次为 OH^-。

(2)晶体化学特征： 碳酸盐晶体结构中的基本单元络阴离子 $[CO_3]^{2-}$ 与硝酸盐中的 $[NO_3]^-$ 具有相同的三角形，并且它们的大小也相同，同为 0.257nm。但是由于 C 比 N 具有较低的电负性，$[CO_3]^-$ 就比 $[NO_3]^-$ 具有较大的稳定性，因而在自然界碳酸盐矿物就比硝酸盐矿物的产出为多。

碳酸盐矿物中，多数结晶成单斜晶系或正交晶系；其次为三方晶系和六方晶系；属于等轴晶系和四方晶系者则极少；目前所知的属于三斜晶系的只有一个。

碳酸盐矿物在盐酸中具有不同程度的溶解度。某些碱金属的碳酸盐矿物可溶解于水中。

(3)物理性质：碳酸盐矿物的物理性质特征是硬度不大，一般在 3 左右，最大的是稀土碳酸盐矿物的硬度，但也不超过 4.5。非金属光泽。大多数为无色或白色，含铜者呈鲜绿或鲜兰色，含锰者呈玫瑰红色，含稀土者或铁者呈褐色，含钴者呈淡红色，含铀者呈黄色。

(4)成因：碳酸盐矿物的成因，主要有内生成因和外生成因两方面；但是外生成因的矿物却远比内生成因者分布广泛。内生成因形成少量碱土金属和铁、锰的无水碳酸盐，以及含附加阴离子 F^- 的稀土无水碳酸盐。外生成因的碳酸盐虽然经常含 $(OH)^-$ 离子和水分子，但无水碳酸盐如方解石、白云石等仍然有极其广泛的分布和形成。

在碳酸盐矿物中常常出现不同的 C^{12}/C^{13} 同位素比值。白云石的比值比较低(88.1%)，而矿床氧化带中的碳酸盐的比值就比较高(90.7%)。至于不同成因的方解石也有不同的 C^{12}/C^{13} 比值，因此，C^{12}/C^{13} 同位素的比值可以作为方解石成因的解释。

(5)分类

1．方解石——文石族：方解石、菱镁矿、菱锌矿、菱铁矿、菱锰矿、白云石，文石、白铅矿、碳酸锶矿、碳酸钡矿

2．孔雀石族；孔雀石、兰铜矿

3．氟碳钡铈矿族：氟碳钡铈矿

4．氟碳铈矿族：氟碳铈矿

第二节 分 述

一、方解石—文石族

本族矿物包括镁、锌、铁、锰、钙、锶、铅和钡的二价阳离子与碳酸根化合而成的无水碳酸盐。随着这些阳离子大小的不同，构成了两种不同的晶体结构。一种是以方解石为代表的属于三方晶系的方解石型，另一种是以文石为代表的属于正交晶系的文石型。它们的阳离子大小(nm)如下：

方解石型(六次配位)	Mg	Zn	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca
	0.080	0.083	0.086	0.091	0.108
文石型(九次配位)	Ca	Sr	Pb	Ba	
	0.126	0.137	0.141	0.155	

由于钙离子在不同的温度和压力条件下和不同的晶体结构中，以及其它因素的影响，它的有效半径是可以变化的。而其有效半径的变化范围，既适合于方解石型的结构，又适合于文石型的结构，所以 $Ca[CO_3]$ 就可以形成

同质二象变体—方解石和文石。

至于方解石—文石同质二象之间的稳定关系的研究工作，已有近百年的历史，F．Lippmann(1973)综合了许多研究者的成果所作出的方解石—文石在温度压力场中的相图，得出了如下结论，在地表条件下方解石是 $Ca[CO_3]$ 的稳定变体，而文石只有在某些变质岩的形成过程中才能出现。至于在沉积作用和生物体中形成的文石，其稳定性与方解石相比较，是不稳定的，终将转变为方解石。

本族矿物分为方解石亚族和文石亚族。

方解石亚族

本亚族矿物包括下列几种矿物：

方解石 $Ca[CO_3]$

菱镁矿 $Mg[CO_3]$

菱铁矿 $Fe[CO_3]$

菱锰矿 $Mn[CO_3]$

菱锌矿 $Zn[CO_3]$

白云石 $CaMg[CO_3]_2$

它们的晶体结构同属于方解石型。结晶成三方晶系。在对称型上，除白云石为 L^3C 外，其余同属 L^33L^23PC。它们的菱面体晶胞和六方晶胞的大小也极为近似。

在方解石亚族中，各矿物组分之间的类质同象置换普遍。$Ca[CO_3]$ 与 $Mn[CO_3]$ 之间， $Mn[CO_3]$ 与 $Fe[CO_3]$ 之间、$Fe[CO_3]$ 与 $Mg[CO_3]$ 之间是完全的系列；而 $Ca[CO_3]$、$Zn[CO_3]$ 与 $Fe[CO_3]$ 之间是不完全系列。但是由于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的离子半径相差过大，在低温条件下相互取代的能力极小，因而当 Ca 和 Mg 同时存在时，则形成复盐白云石。

方解石 Calcite $Ca[CO_3]$

[化学组成] GaO 56.03，CO_2 43.97。常含锰和铁，有时含锶、锌、钴、钡等。

[晶体参数和结构] 晶体参数见方解石亚族描述。

方解石的晶体结构参见第六章方解石。结构中以三角形连在一起的一个 C^{4+} 离子和三个 O^{2-} 离子代表 $[CO_3]^{2-}$，孤立的球体代表 Ca^{2+}。Ca^{2+} 成立方紧密堆积，$[CO_3]^{2-}$ 位于八面体空隙中。O^{2-} 位于两个 Ca^{2+} 之间，而 Ca^{2+} 位于六个 O^{2-} 之间。从虚线所划出的菱面体中可以看出菱面体 Ca^{2+} 和 $[CO_3]^{2-}$ 的排列，和变形的 NaCl 型结构极为相似。即将 NaCl 结构沿一三次对称轴方向压扁后，就可以变成方解石型结构。Ca^{2+} 相当于 NaCl 中的 Na^+，而 $[CO_3]^{2-}$ 相当于其中的 Cl^-。既然通过压扁的立方 NaCl 结构相当于菱面体的 $Ca[CO_3]$ 结构，所以 NaCl 出现的{100}完全解理，在 $Ca[CO_3]$ 中也就相应地出现为 $\{10\bar{1}1\}$ 完全解理。

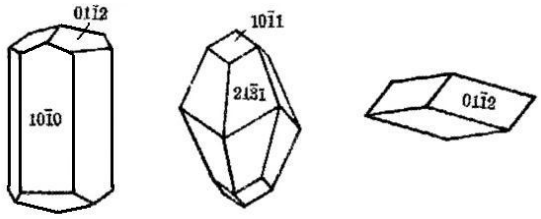


图 13－41 方解石的晶形

[形态] 方解石在自然界经常出现良好的晶形。常见的单形有 $\{10\bar{1}0\}$ 六方柱，{0001}底面，$\{01\bar{1}2\}$ 和 $\{02\bar{2}1\}$ 等菱面体，以及 $\{21\bar{3}1\}$ 复三方偏三角面体等（图 13－41）。至于象解理块那样的 $\{10\bar{1}1\}$ 菱面体，则出现不多。初学者易将解理块上的解理面误认为天然晶面，宜予注意。双晶以依 $\{01\bar{1}2\}$ 为双晶面的聚片双晶极为常见，依{0001}为双晶面的聚片双晶或接触双晶也较普遍。至于集合体的形态也是多种多样。常成晶簇、片状、粒状、块状、纤维状、钟乳状(称钟乳石)、结核状、土状等。

[物理性质] 纯净的方解石无色透明，一般为白色，但可因含有各种混入物而呈不同的颜色，如灰、黄、浅红(微量 Co 或 Mn)、绿(微量 Cu)、蓝(微量 Cu)等色。玻璃光泽。硬度 3，性脆。解理平行{1011}完全。比重 2.715，随 Fe^{2+}、Mn^{2+} 等离子置换的增高而增大，双折射率极高。遇冷稀 HCl 即剧烈发生气泡。

[亚种] 无色透明的方解石晶体称冰洲石。是光学上制造偏光棱镜的贵重材料。

[成因和产状] 方解石的成因较多。海水中溶解的重碳酸钙 $CaH_2[CO_3]_2$，由于 CO_2 的大量逸散，形成沉积的石灰岩，历经着 $CaCO_3$ 凝胶 $\rightarrow$ 文石 $\rightarrow$ 方解石的过程。风化过程中，石灰岩溶解所形成的重碳酸钙溶液，由于 CO_2 的逸散，在石灰岩溶洞或裂隙中，常形成巨大的石钟乳和石笋。我国西南广大石灰岩地区特别是桂林一带的溶洞，其中的石钟乳和石笋形成瑰丽壮观的景色，闻名世界。河流和湖泊中沉积的 $Ca[CO_3]$ 称为石灰华。生

物吸取 Ca[CO_3]形成的介壳亦可在海底堆积成石灰岩。至于内生成因的方解石也是比较普遍的：岩浆成因的方解石是碱性岩浆分异的产物，或由上地幔中物质形成的碳酸盐熔融体，侵入地壳冷凝结晶而成；中低温热液矿脉中经常伴有方解石的出现。

［鉴定特征］ 菱面体完全解理，硬度 3，与冷稀 HCl 相遇剧烈起泡。

［主要用途］ 石灰岩是烧制石灰和制造水泥的原料。在冶金工业上作为熔剂。在陶瓷坯釉、搪瓷、玻璃生产中也有广泛的应用，是硅酸盐工业的主要原料之一。

白云石 Dolomite $CaMg[CO_3]_2$

［化学组成］ CaO 30.41，MgO 21.86，CO_2 47.73。常含铁和锰，偶含钴、锌等。含铁者，如 Fe^{2+} / Mg^{2+}比率>1，而<2.6 者，即称为铁白云石 Ca(Mg，Fe)[CO_3]$_2$，如比率>2.6 时可向纯净的铁云石 $CaFe[CO_3]_2$过渡。

［晶体参数和结构］ 见方解石亚族描述。但白云石结构中的 Ca 和 Mg 在位置上的分布和含镁方解石结构中 Ca 和 Mg 在位置上的分布是不同的。前者的 Ca 和 Mg 沿 c 轴方向交替分布，不能错乱；而后者的 Ca 和 Mg 在位置上是可以任意置换的。因此从结构上看，含镁方解石是无序的，而白云石是有序的。无序是高温的稳定状态，而有序是低温的稳定状态。所以在通常温度下，白云石远比含镁方解石为常见。

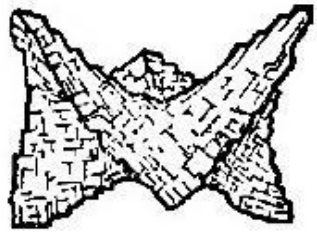


图 13－42 白云石的马鞍状晶形

［形态］ 单晶体常呈{$10\bar{1}1$}菱面体。晶面常弯曲成马鞍形(图 13—42)。有时呈柱状{$11\bar{2}0$}或板状{0001}。双晶常见者有以(0001)、($10\bar{1}0$)、($11\bar{2}0$)为双晶面的聚片双晶。此外尚有机械作用所产生的滑移双晶，双晶面平行{$02\bar{2}1$}。集合体常成粗粒至细粒或块状。

［物理性质］ 无色或白色，含 Fe 者为黄褐或褐色，含 Mn 者略现淡红色。玻璃光泽。硬度 3.5—4。性脆。解理平行{$10\bar{1}1$}完全。解理面常弯曲。比重 2.36，铁白云石为 2.90—3.10，含 Mn 者可达 2.9。

［成因和产状］ 白云石是沉积岩中广泛分布的矿物之一，可以形成巨厚的白云岩。原 生沉积的白云石是在盐度很高的海湖中直接形成的。但是大量的白云石是次生的，是石灰 岩受到含镁溶液交代形成的，这种作用称为白云岩化作用。此外，在金属矿脉中也常有白云石作为脉石矿物出现。

［鉴定特征］ 白云石可以借其马鞍形的晶体外形，遇冷稀 HCl 反应微弱而与方解石及菱镁矿区别。用染色法更能明显地区分之。将样品置放在 1N 的 $Co(NO_3)_2$溶液中大约五小时，然后用强氨水处理之，则方解石呈深蓝色，而白云石无此反应。白云石和菱镁矿的区别是将样品加热到 550℃，经一小时，则菱镁矿将分解而生成方镁石 MgO，但白云石无此变化。方镁石属等轴晶系，易于在偏光显微镜下辨别之。菱镁矿经碱金属氢氧化物之溶液处理后，将发生分解，加进二苯卡巴肼的酒精溶液煮沸后将染成紫红色。白云石要在灼烧后才能染色。

［主要用途］ 用作耐火材料、熔剂和化工原料。同时也是硅酸盐工业常用的原料。

文石亚族

本亚族矿物包括下列几种矿物：

文石 Ca[CO_3]

碳酸锶矿 Sr[CO_3]

白铅矿 Pb[CO_3]

碳酸钡矿 Ba[CO_3]

它们的晶体结构同属文石型。结晶成正交晶系。同属 $3L^23PC$ 对称型。

在文石亚族中，各矿物组分之间的类质同象置换，远比方解石亚族中的为少。Ca[CO_3]与 Sr[CO_3]之间是有限的，SrO 不超过 3.87%。Sr[CO_3]与 Ba[CO_3]之间，虽然在人工合成中呈完全类质同象系列，但在自然界所出现的仍然是不完全的。Ba[CO_3]与仅有少量置换。

文石(霰石) Aragonite $Ca[CO_3]$

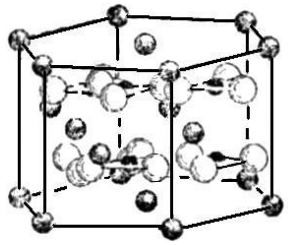


图 13－43 文石晶体结构

［化学组成］ 同方解石。

［晶体参数和结构］ 晶体参数见文石亚族描述。

文石的晶体结构如图 13—43。图中 Ca^{2+}和$[CO_3]^{2-}$表示方式和方解石相同，但它们的排列方式却和方解石不同。Ca^{2+}成六方紧密堆积排列，而$[CO_3]^{2-}$位于八面体空

隙中；但$[CO_3]^{2-}$不在空隙的中心，而是在 1/3 或 2/3 的高处。O^{2-}位于三个 Ca^{2+}之间，Ca^{2+}位于九个 O^{2-}之间。

[形态] 单晶体常呈柱状或尖锥状。以(110)为双晶面的接触双晶常见，并往往构成假六方柱形的贯穿三连晶。集合体常成柱状、针状或纤维状晶簇，也有呈珊瑚状、钟乳状、豆状、鲕状者。

[物理性质] 无色或白色。玻璃光泽，断口油脂光泽。硬度 3.5—4。解理平行{010}不完全。贝壳状断口。比重 2.94，含铅者将增高。

[成因和产状] 在自然界，文石远比方解石为少。主要形成于外生作用。作为生物化学作用的产物，见于许多动物的贝壳或骨骸之中，如头足类菊石和瓣腮类动物的外壳。珍珠的主要构成物也是文石。海水中也可直接形成。金属矿床的氧化带中也有出现。内生成因的文石是热液作用最后阶段的低温产物，见于玄武岩、安山岩的气孔中或裂隙中，温泉沉淀物中也有文石产出。

[鉴定特征] 文石与方解石及白云石的区别，可借比重不同分别之，将矿物颗粒置放于三溴甲烷中，文石下沉，白云石及方解石均漂浮。也可以根据解理情况加以区别，文石的解理差，且为一向的{010}板面解理，而方解石及白云石则为三向$\{10\bar{1}1\}$菱面体完全解理。用染色法也能使文石与方解石分开，如将颗粒放在 $Co(NO_3)_2$ 溶液中煮沸十分钟，则文石迅速染成丁香色或紫色，如果煮沸时间较长，则染成微蓝色。最简单而可靠的方法是将矿物颗粒置于含 $MnSO_4$ 及 Ag_2SO_4 的溶液中，文石在 1 分钟以后即变灰色，接着就转变成黑色。但方解石反应很慢，一小时以后，才能呈现浅灰色。

碳酸钡矿(毒重石) Witherite $Ba[CO_3]$

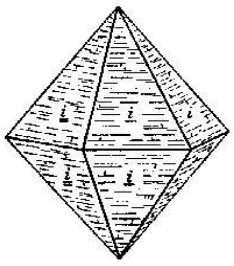


图 13－44 碳酸钡矿的贯穿三连晶

[化学组成] BaO 77.70，CO_2 22.30。常含少量的 Ca 和 Sr。

[晶体参数和结构] 见文石亚族描述。

[形态] 常以(110)为双晶面而呈假六方双锥的三连晶（图 13－44）。晶面常具粗的横纹。集合体常呈粒状、球状、肾状、有时成纤维状。

[物理性质] 无色或白色常带浅灰或浅黄色。玻璃光泽，断口油脂光泽。硬度 3—3.5。性脆。解理平行{010}不完全。比重 4.29。

[成因和产状] 热液成因的碳酸钡矿与重晶石、方解石、铅锌硫化物等共生。外生成因的碳酸钡矿系含碳酸水溶液作用于重晶石而成，故常具重晶石假象。

[鉴定特征] 以溶于稀 HCl 并起泡区别于重晶石。以大的比重区别于文石和碳酸锶矿。

[主要用途] 提炼钡的矿物原料。同时被广泛用在光学、平板、餐具玻璃、陶瓷坯体，在釉和珐琅中作熔剂，也用于防止粘土质坯体结构的结晶化。

二、孔雀石族

本族矿物包括具有$(OH)^-$的铜的碳酸盐，主要有孔雀石和蓝铜矿，它们在晶体结构上存在着差异，但它们均是含铜硫化物矿床氧化带的风化产物，并共生在一起。

孔雀石 Malachite $Cu_2[CO_3](OH)_2$

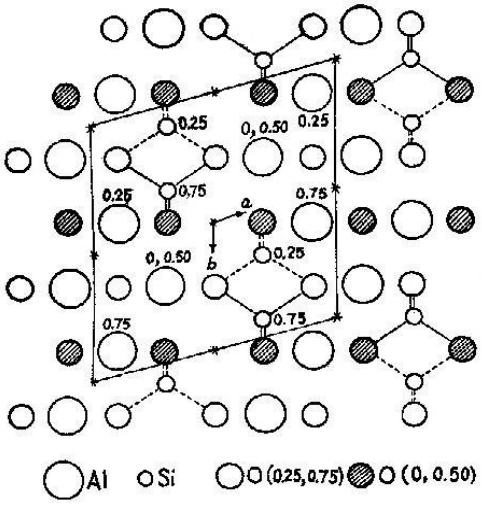


图 13－45 孔雀石晶体结构

[化学组成] CuO 71.59，$CO_2$19.90，H_2O 8.15。可含微量 CaO、Fe_2O_3、SiO_2 等机械混入物。

[晶体参数和结构] 单斜晶系。对称型 L^2PC。晶体结构见图 13－45。图中 Cu^{2+}为六个 O^{2-}和$(OH)^-$所包围，形成八面体配位[图中未绘出 Cu^{2+}上下两端的 O^{2-}或$(OH)^-$]。但有两种情况：—种是四个 O^{2-}和两个$(OH)^-$，另一种是两个 O^{2-}和四个$(OH)^-$。两种八面体以共用棱相连接，组成一条平行于 c 的双链结构(垂直图面)。C^{4+}在三个 O^{2-}之间组成$[CO_3]^{2-}$并连接各链。

[形态] 单晶体呈柱状或针状，但极少见。双晶以(100)为双晶

面成接触双晶。集合体常成钟乳状或结核状。有时其内部具纤维状构造。

［物理性质］ 深绿至鲜绿色。条痕淡绿。玻璃光泽至金刚光泽。纤维状集合体呈丝绢光泽，结核状者光泽暗淡。硬度 3.5—4。性脆。解理平行{$\bar{2}$01}完全；平行{010}者中等。比重 3.9—4.0。

［成因和产状］ 孔雀石是含铜硫化物矿床氧化带中的风化产物，系含铜硫化物氧化所产生的易溶硫酸铜与方解石(脉石矿物、或碳酸盐围岩的矿物成分)相互作用而成，或者与含碳酸水溶液作用的结果。经常与蓝铜矿共生。

［鉴定特征］ 以其绿色、淡绿色条痕和钟乳状等为鉴定特征。

［主要用途］ 量多时可作为提炼铜的矿物原料；质纯色美者可作细工石料；粉末可制作颜料。

第三类 硫 酸 盐

第一节 概 述

硫酸盐矿物是金属元素阳离子和硫酸根相化合而成的盐类。由于硫是一种变价元素，并在自然界以不同的价态形成不同的矿物。它既以中性原子形式 S^0 出现为自然硫，又以阴离子形式 S^{2-} 和 S^{2-}_2 出现形成单硫化物和对硫化物，最后，它以最高的价态 S^{6+} 与四个 O^{2-} 结合成硫酸根 $[SO_4]^{2-}$，再与金属元素阳离子形成硫酸盐。目前已知的硫酸盐矿种数有 190 余种。

(1)化学成分：在硫酸盐矿物中，可以与硫酸根化合的金属阳离子有二十余种。其中最主要的是 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Na^+、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Pb^{2+}、Fe^{3+}、$A1^{3+}$、Cu^{2+}。

根据硫酸盐矿物的化学成分，可分为下列四种情况：

1. 无附加阴离子的无水硫酸盐，主要阳离子为 Ca^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}（形成广泛分布的硬石膏、重晶石、天青石）、Pb^{2+}（铅矾）、Na^+（无水芒硝 $Na_2[SO_4]$），其次是 K^+、Mg^{2+}，如无水钾镁矾 $KMg_2[SO_4]$，而 Cu、Zn、Mn、Fe 仅形成个别稀少矿物。

2. 具有附加阴离子的无水硫酸盐，主要阳离子为 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、$A1^{3+}$以及 K^+和 Na^+，前四种阳离子往往形成不稳定硫酸盐，易于水解，如羟胆矾 $Cu_4[SO_4](OH)_6$；而 K^+和 Na^+则与上述阳离子组成复盐或更复杂的盐类，如明矾石 $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$。附加阴离子主要是 OH^-，所以它们往往为基性盐。其它的附加阴离子有 $[AsO_4]^{3-}$、$[CO_3]^{2-}$、$[PO_4]^{3-}$、Cl^-、F^-。

3. 无附加阴离子的含水硫酸盐，主要阳离子为 Mg^{2+}、Ca^{2+}、K^+、Na^+，其次为 Fe^{2+}、NH_4^+以及 Cu^{2+}、$A1^{3+}$、Fe^{3+}、Ni^{2+}等。

4. 具有附加阴离子的含水硫酸盐，主要阳离子为 $A1^{3+}$、Mg^{2+}，其次为 K^+、Fe^{3+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Na^+等，附加阴离子有 Cl^-、OH^-。

(2)晶体化学特征：硫酸盐晶体结构中的基本单元是络阴离子 $[SO_4]^{2-}$，它与前面所讲的 $[CO_3]^{2-}$和 $[NO_3]^-$完全不同。$[SO_4]^{2-}$是由四个 O^{2-}围绕 S^{6+}而形成四面体状。从几何性质上来说，在空间它具有等轴性，也就是三向等长的。无水硫酸盐矿物的晶体习性之所以常成等轴状、厚板状或短柱状出现，与此有一定的联系。同时在晶体的光学上它与碳酸盐、硝酸盐矿物相比较也表现出明显的差别，后二者重折射率很高，而硫酸盐就相当低。

硫酸盐矿物多数是成分比较复杂的盐类，晶体结构中的对称性也就反映出多数是对称程度较低的。主要属于单斜晶系(三分之一以上)和正交晶系(六分之一左右)，其次为三斜晶系(10 种左右)、三方晶系和六方晶系(25 种左右)，而等轴晶系和四方晶系仅几种而已。

(3)物理性质：硫酸盐矿物在物理性质中最特出的是硬度低，一般在 2—3.5 之间，还有不少只有 1.5，最高的为 4.5，如钠铜矾 $NaCu_2[SO_4]_2(OH)\cdot H_2O$。硫酸盐矿物硬度之所以低，主要是与大多数硫酸盐矿物含 H_2O 有关。比重一般不大，在 2—4 左右，含钡和铅的矿物可高至 4 以上，甚至可以达到 6—7。最高的是汞矾 $Hg_3[SO_4]O_2$，达 8.18。颜色一般为无色或白色，含铁者为黄褐或蓝绿色，含铜者为蓝绿色，含锰或钴者为红色。

(4)成因：硫酸盐矿物的形成需要有氧浓度大和低温的条件，因此地表部分是最适宜于形成硫酸盐矿物的地方。这里可以出现大量的本类矿物，包括内生成因和外生成因的矿物。

在本类矿物中外生成因的矿物远比内生成因的为重要。其中由原生金属硫化物氧化后而成的硫酸盐矿物，在种类上几乎占本类矿物的半数。

在海盆中化学沉积的硫酸盐矿物主要是钾、钠、钙、镁、钡、铝的含水硫酸盐，在重量上它们居于首位。常

与卤化物和碳酸盐共生。在温度和压力增高时，所含的水分子即逐步减少。如

$MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot H_2O$

泻利盐　　六水泻盐　　五水泻盐　　水镁矾

至于内生热液成因的硫酸盐矿物，主要是钡、钙、锶、铝等无水硫酸盐，见于低温热液脉中或作为低温热液围岩蚀变的产物。另在火山喷气作用中可以形成铜靛石 Cu[SO_4]，重钾矾 KH[SO_4]等。

(5)分类：

1．硬石膏族：硬石膏

2．重晶石族：重晶石、天青石、铅矾

3．石膏族：石膏

4．芒硝族：芒硝

5．胆矾族：水绿矾、胆矾

6．明矾石族：明矾石、黄钾铁矾

第二节　分述

一、硬石膏族

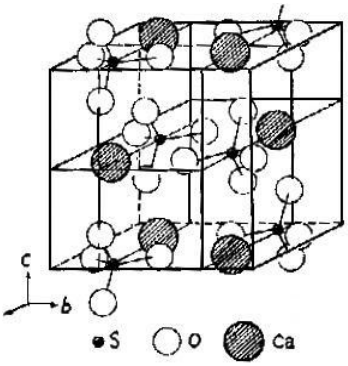


图 13－46　硬石膏晶体结构

本族矿物硬石膏，其化合物类型与重晶石族矿物相同，但其晶体结构则显然有别。当温度高于 1193℃时，则转变为高温六方晶系变体。

硬石膏 Anhydrite　　Ca[SO_4]

[化学组成]　CaO 41.19，SO_3 58.81。常含 Sr。

[晶体参数和结构]　正交晶系。对称型 $3L^2 3PC$。a_o＝0.697nm，b_o＝0.698nm，c_o＝0.623 nm。晶体结构如图 13—46。在(100)和(010)面上 Ca^{2+}和$[SO_4]^{2-}$分布成层，而在(001)面上$[SO_4]^{2-}$则不成层。Ca^{2+}居于四个$[SO_4]^{2-}$之间而为八个 O^{2-}所包围，故配位数为 8。每个 O^{2-}则与一个 S^{6+}和两个 Ca^{2+}相连接，故配位为 3。这种结构决定了解理的特征。

[形态]　单晶体呈等轴状或厚板状。集合体常呈块状或粒状，有时成纤维状。双晶依(011)成接触双晶或聚片双晶。

[物理性质]　纯净看透明。无色或白色，常因含杂质而呈暗灰色，有时微带红色或蓝色。玻璃光泽，解理面显珍珠光泽。硬度 3—3.5。解理平行{010}和{100}完全，平行{001}中等。三组解理面相互垂直，可裂成火柴盒状小块。比重 2.9～3.0。

[成因和产状]　硬石膏主要产于蒸发作用所形成的盐湖沉积物中，这时既可形成硬石膏，也能形成石膏，或者二者共生。当温度在 42℃以上时，海水中可以直接有硬石膏的形成，如果海水的盐度较高，则形成温度可以低于 42℃。但是温度低而盐度也低时，则仅能有石膏形成。也有人认为海水不能直接形成硬石膏，只能由石膏经过脱水作用而形成。硬石膏层在接近地表的露头部分，由于上部压力的减低和遭受水化作用，则转变为石膏。二者的相互转变，阳离子 Ca^{2+}起着很大的作用，因为 Ca^{2+}离子的大小在不同的外界条件下是介于组成无水硫酸盐的大阳离子与组成含水硫酸盐的小阳离子之间。这就可以促使硬石膏与石膏的相互转变。此外，石灰岩或白云岩受热液交代而形成的硬石膏以及金属矿矿脉中的硬石膏，均可能是受含硫酸溶液作用的产物。

[鉴定特征]　硬石膏可以三组相互垂直解理作为鉴定特征。与方解石等碳酸盐矿物的区别是解理的分布方向不同，且遇 HCI 不发生气泡。

[主要用途]　用于造型塑像、医疗、造纸等方面，用量最大的是水泥工业。

二、重晶石族

本族矿物包括重晶石、天青石和铅矾。它们结晶成正交晶系，同具对称型 $3L^2 3PC$。它们的晶体结构同属于

重晶石型。

在同型的晶体结构中，如果阴离子也是相同的(这里指$[SO_4]^{2-}$)，那么随着阳离子半径的增大，晶胞也就有相应的增大。

在本族矿物中，Ba$[SO_4]$和 Sr$[SO_4]$之间存在着完全的类质同象系列，其中间成员称钡天青石，Ba$[SO_4]$和Pb$[SO_4]$之间可能只发生有限的类质同象，在北投石，一种含 Pb 和 Ra 的重晶石中，PbO 的含量达 17—22%，而钡铅矾中含 BaO 达 8.45%；而 Sr$[SO_4]$和 Pb$[SO_4]$之间基本上不存在类质同象现象。这一事实表明，离子类型所起的作用似乎要比离子大小更为重要。

本族矿物均有其高温的变体。重晶石和天青石，当温度分别高于 1149℃和 1152℃时即转变为高温六方晶系变体。铅矾当温度高达 864℃时，即转变为高温单斜晶系变体，而在 900 一 1000℃之间则发生分解。

重晶石 Baryte Ba$[SO_4]$

[化学组成] BaO 65.70，SO_3 34.30。常含 SrO 和 CaO。

[晶体参数和结构] 晶体参数见重晶石族描述。

重晶石的晶体结构如图 13—47。Ba^{2+}处于七个$[SO_4]^{2-}$之间而为它们当中的十二个 O^{2-}所包围，故其配位数为 12。而 O^{2-}则与一个 S^{6+}和三个 Ba^{2+}接触。故其配位数为 4。图中粗线的$[SO_4]^{2-}$四面体位于 b_o的 1 / 4 位置，细线的$[SO_4]^{2-}$四面体位于 b_o的 3 / 4 位置，点线的$[SO_4]^{2-}$四面体则位于 b_o以外的后面。

[形态] 常以良好的单晶体出现。一般为平行于{001}的板状或厚板状，有时为沿 a 轴 b 轴延长的粗柱状。通常板状晶体聚成晶簇，并常成块状、粒状、结核状、钟乳状集合体。

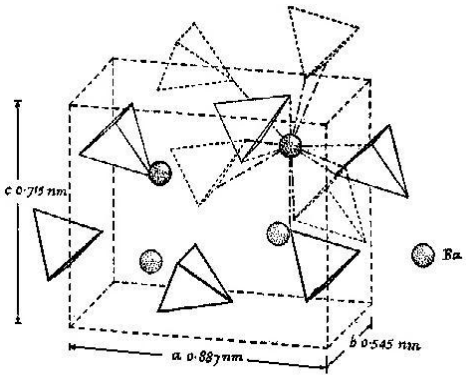


图 13－47 重晶石晶体结构

[物理性质] 常为无色或白色，有时呈黄、褐、淡红等色。玻璃光泽，解理面显珍珠光泽。硬度 3—3.5。性脆。解理平行{001}和{210}完全，平行{010}中等。比重 4.5 左右。

[亚种] 我国台湾省所产的一种含 Pb 和 Ra 的重晶石称北投石。

[成因和产状] 热液成因的重晶石见于中、低温热液金属矿脉中与硫化物共生，或有以单一的重晶石脉出现。在气候干燥地区，岩石或矿床的风化带中，常有次生重晶石的形成，这是含 Ba 的原生矿物风化后，形成含 Ba 的水溶液遇到了可溶性硫酸盐相互反应而成。此外沉积成因的重晶石呈透镜体状和结核状见于沉积锰矿、铁和浅海相沉积中。

[鉴定特征] 以其比重较大、解理和晶形为鉴定特征。

[主要用途] 可作为钻井的加重剂，X 射线防护剂，并用于化工、医药等工业上。也可用于改善耐酸搪瓷的工作性能。

天青石 Celectine Sr$[SO_4]$

[化学组成] SrO 56.42，SO_3 43.58，常含少量 CaO 和 BaO。富含 Ba 的，称钡天青石，BaO 可达 20—26%；富含 Ca 的，称钙天青石。

[晶体参数和结构] 见重晶石族描述。

[形态] 与重晶石极为相似，常呈厚板状或粗柱状，集合体成粒状、纤维状、结核状等。

[物理性质] 常呈浅蓝白色或蓝灰色，有时无色透明。玻璃光泽，解理面显珍珠变彩。硬度 3—3.5。性脆。解理平行{001}和{210}完全，平行{010}中等。比重 3.94－4.0。

[成因和产状] 天青石以外生沉积成因为主，见于白云岩、石灰岩、泥灰岩以及含石膏的粘土中，与石膏、硬石膏、石盐和自然硫等共生，也见于盐丘的顶帽中。热液成因的天青石细脉常含硫化物，也见于基性喷出岩的洞穴中。

[鉴定特征] 在外表特征上，天青石与重晶石难以区别。但以矿物小片置火焰上烧灼，天青石的焰色呈深红色(锶的反应)，而重晶石的焰色则呈黄绿色(钡的反应)。

[主要用途] 提炼锶的主要矿物原料。有时也被用作使玻璃和陶釉产生彩虹，作为水晶玻璃的澄清剂，可降低对坩锅的腐蚀，此外，质地好的天青石常常用作名贵的宝石。

铅矾 Anglesite Pb$[SO_4]$

［化学组成］ PbO 3.6，SO_3 26.4。有时含 BaO，称为钡铅矾。

［晶体参数和结构］ 见重晶石族描述。

［形态］ 单晶体呈厚板状或粗柱状，但少见。常成块状或致密粒状包裹在方铅矿外表。

［物理性质］ 五色透明或白色。金刚光泽。硬度 2.5—3.0。解理平行{00l}和{210}中等，平行{010}不完全。比重 6.1—6.4。

［成因和产状］ 为方铅矿氧化的产物。但铅矾遭受含碳酸水溶液作用，易变为白铅矿。

［鉴定特征］ 以其比重大和金刚光泽为鉴定特征。与白铅矿的区别，在于与 HCI 作用不起气泡。

三、石　　膏　　族

本族矿物石膏是钙的含水硫酸盐。它与硬石膏在成分和结构上均存在着差异。石膏随着温度的升高而发生脱水作用。加温至 80－90℃时开始失水,100℃时成为亚稳定 γ—$CaSO_4$，150℃时完全成为 β—$CaSO_4$（硬石膏），1193℃以上最终成为 α—$CaSO_4$。

石膏　Gypsum　$Ca[SO_4]\cdot 2H_2O$。

［化学组成］ CaO 32.57，SO_3 46.50，H_2O 20.93。常含粘土、细砂等机械混入物。

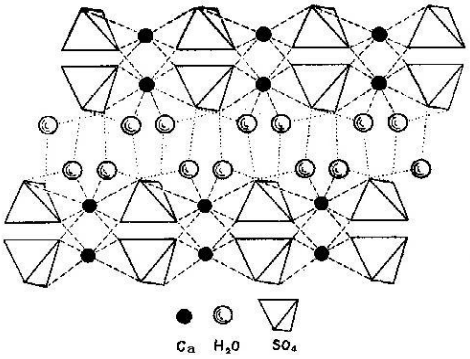


图 13－48　石膏晶体结构

［晶体参数和结构］ 单斜晶系。对称型 L^2PC。a_o＝0.576nm，b_o＝1.515nm，c_o＝0.628 nm，β＝113° 50′ 。晶体结构见图 13—48。Ca^{2+} 联结$[SO_4]^{2-}$四面体构成双层的结构层，而 H_2O 分子则分布于双层结构层之间。Ca^{2+}的配位数为 8，除与属于相邻的四个$[SO_4]^{2-}$中的 6 个 O^{2-} 相联结外，还与 2 个 H_2O 分子联结。结构层平行{010}，所以石膏就常具{010}的板状形态和极完全解理。

［形态］ 单晶体常呈{010}板状。双晶以(100)为双晶面成燕尾双晶，集合体常为块状、纤维状、片状或粉末状。

［物理性质］ 无色或白色。有时透明。玻璃光泽，解理面显珍珠光泽，纤维石膏呈丝绢光泽。硬度 2。解理平行{010}极完全，平行(100)和{011}等；解理块上的{010}面呈平行四边形。薄片具挠性。比重 2.30—2.37。

［亚种］ 透明而呈月白色反射光的石膏晶体称透石膏。纤维状集合体而呈丝绢光泽的石膏称纤维石膏。细粒致密块状的石膏称雪花石膏。

［成因和产状］ 石膏广泛形成于沉积作用，如海盆或湖盆中化学沉积的石膏常与石灰岩、红色页岩、泥灰岩等成互层出现。在风化过程中硫化物矿床氧化带中的硫酸水溶液在与石灰岩作用时也可形成石膏。热液成因的石膏比较少见，通常见于某些低温热液硫化物矿床中。此外，硬石膏在压力降低与地下水相遇时也可形成石膏，其体积可增大 30％。

［鉴定特征］ 以其硬度低和具有{010}极完全解理为鉴定特征。与碳酸盐矿物的区别在于遇 HCl 时不发生气泡。

［主要用途］ 用于水泥、造型和造纸等工业。在硅酸盐工业中也得到了广泛应用，可用作陶瓷釉的添加剂，坯体的增强剂，用作玻璃生产中的澄清剂，打磨和抛光平板玻璃的底衬和平整剂，光学玻璃的固定剂等等。

第四类　铬　酸　盐

第一节　概　　述

铬酸盐矿物是金属元素阳离子和铬酸根相化合而成的盐类。铬是一种变价元素，在自然界以不同价态出现并形成不同矿物。一方面它以三价阳离子形式 Cr^{3+}参与氧化物(主要为铬铁矿等)和硅酸盐(主要为石榴子石、辉石、云母等)的组成成分。另一方面，又以六价阳离子形式 Cr^{6+}和四个 O^{2-}离子结合而成铬酸根$[CrO_4]^{2-}$，再与金属元

素阳离子形成铬酸盐。由于在自然界，大部分的铬参与了氧化物和含铬硅酸盐的组成成分，而组成铬酸盐矿物的数量和种数都很少。就目前资料尚未超过十种。

(1)晶体化学特征和化学成分： 铬酸根$[CrO_4]^{2-}$是呈四面体状的络阴离子。它的半径为 3.00Å，是岛状络阴离子中最大者之一。因而与铬酸根结合的阳离子就要求是具较大半径的阳离子，才能形成无水铬酸盐。其中主要的是 Pb^{2+}，形成铬铅矿 $Pb[CrO_4]$。至于钾或钙的铬酸盐，如黄铬钾石 $K_2[CrO_4]$和黄铬钙石 $Ca[CrO_4]$极为稀少。Cu^{2+}可以和 Pb^{2+}一起组成铬酸盐，但此时有$(OH)^-$和$[PO_4]^{3-}$或$[AsO4]^{3-}$的参加，如磷铬铜铅矿 $Pb_2Cu[PO_4][CrO_4](OH)$，铬砷铅铜矿 $Pb_2Cu[AsO_4][CrO_4](OH)$。严格地说，这些矿物已经不是单纯的铬酸盐了。此外，在个别的铬酸盐矿物的化学成分中还含有 H_2O 分子，例如水铬铅矿 $Pb[CrO_4]\cdot H_2O$。

(2)物理性质：铬酸盐矿物在物理性质方面最显著的特点是具有鲜明的颜色。通常为黄色、桔红色或褐红色，在含铜时则为绿色。硬度一般不高，在 2—3 之间。比重一般不大，在 2—3 之间，但凡是含铅的铬酸盐则显著增高至 5.5—6.5 之间。

(3)成因：铬酸盐矿物往往是风化条件下形成的产物，见于矿床的氧化带，而铬酸的来源靠围岩中含铬硅酸盐和铬尖晶石分解后产生而成。

下面只讲述铬铅矿族。

第二节 分 述

铬铅矿族

本族矿物铬铅矿是铬酸盐中唯一的较为常见的矿物。

铬铅矿 Crocoite $Pb[CrO_4]$

[化学组成] PbO 69.06，Gr_2O_3 30.94。 常含少量的 SO_3。偶含少量 Ag 和 Zn。

[晶体参数和结构] 单斜晶系。对称型 L^2PC。a。＝0.711nm，b_o＝0.741nm，c。＝0.681nm，β＝102° 33′ 。晶体结构尚不清楚。根据实验资料，表明在高温条件下有两种变体：一种是正交晶系的，与 $Pb[SO_4]$组成类质同象系列，其晶体结构同 $Ba[SO_4]$。另一种是四方晶系的，与 $Pb[MoO_4]$组成类质同象系列。

[形态] 单晶体常呈沿 c 轴方向伸长的柱状，有时由菱方柱{110}和轴面$\{\bar{1}01\}$组成尖锐的假菱面体状。在岩石裂隙中常成晶簇出现。

[物理性质] 鲜桔红色。条痕桔黄色。金刚光泽。硬度 2.5～3.0。性脆。解理平行{110}中等。比重 5.99。溶于热 HCI 中并放出氯气。

[成因和产状] 产于超基性岩附近的含铅矿床的氧化带中；

[鉴定特征] 铬酸铅矿以其柱状形态、桔红色、金刚光泽和比重大为鉴定特征。

[主要用途] 如有大量聚积时可作为提炼铬和铅的矿物原料。也可作为陶瓷釉中的色料，以产生绿、浅红、珊瑚红和红色调。

第五类 钨酸盐和钼酸盐

第一节 概 述

钨酸盐和钼酸盐是金属元素阳离子与钨酸根和钼酸根相化合而成的盐类。钼和钨在化学元素周期表上同属第Ⅵ副族，由于镧系元素的收缩，它们的原子半径和离子半径却相同，并且钨酸根$[WO_4]^{2-}$和钼酸根$[MoO_4]^{2-}$的性质也极为相似，因而通常在矿物学中把钨酸盐和钼酸盐归为一类。

但是钼和钨的地球化学性质却有显著的不同，前者具亲硫性，后者具亲氧性。因而它们在自然界出现的矿物也就有明显的不同。钼主要与硫相结合形成硫化物辉钼矿，而钼酸盐物只是辉钼矿氧化的产物，且在自然界的分布很少。与此相反，钨与硫相结合而形成矿物，就目前所知，仅有一种极为罕见的硫钨矿 WS_2，而绝大部分的钨则形成钨酸盐矿物，并常富集成矿床。

本类矿物的种类不多，仅有二十余种。

(1)晶体化学特征和化学成分： 钨酸盐和钼酸盐晶体结构中的基本单元是络阴离子$[WO_4]^{2-}$和$[MoO_4]^{2-}$。但是$[WO_4]^{2-}$和$[MoO_4]^{2-}$在几何性质上却不同于$[SO_4]^{2-}$、$[CrO_4]^{2-}$和$[PO_4]^{3-}$等的四面体，$[SO_4]^{2-}$、$[CrO_4]^{2-}$和$[PO_4]^{3-}$等的四面体是等轴四面体，而$[WO_4]^{2-}$和$[MoO_4]^{2-}$则系沿四次倒转轴方向被压扁了的短轴的四方四面体。由于这一原因，同时由于它的体积较大，所以在钨酸盐和钼酸盐的矿物晶格中，$[WO_4]^{2-}$和$[MoO_4]^{2-}$就不能被$[SO_4]^{2-}$、$[CrO_4]^{2-}$和$[PO_4]^{3-}$等的络阴离子所置换。至于$[WO_4]^{2-}$和$[MoO_4]^{2-}$之间的类质同象相互置换，一般来说，彼此的取代的量也不大。

钨酸盐矿物中，与$[WO_4]^{2-}$相结合的阳离子，种数不多，主要有 Ca^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Pb^{2+}其次为 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}等。而与$[MoO_4]^{2-}$相结合的阳离子种数则更少，主要有 Ca^{2+}、Pb^{2+}，其次为 U^{4+}、Fe^{2+}等。此外，有时还存在$(OH)^-$或 H_2O。

(2)物理性质： 钨的原子量很大(183.86)，因而一般钨酸盐矿物的比重在 6 一 7.5 之间。同时铅的原子量(207.21)更大，所以钨铅矿 Pb[WO_4]的比重就高至 8.13，成为钨酸盐矿物中最高的比重。至于钼酸盐矿物的比重，由于钼的原子量(95.95)远比钨为小，所以一般地说，比钨酸盐矿物为小，如钼钙矿 Ca[MoO_4]仅为 4.32，但钼铅矿的比重却增大至 6.5～7.0。钨酸盐和钼酸盐矿物的硬度一般都不高，不超过 4.5；含水者则很低，如水钨铝矿 $Al[WO_4](OH)\cdot H_2O$ 的硬度只有 1。

本类矿物的颜色，除黑钨矿为深褐红色至黑色，钨铅矿为深红褐色，黑钼铀矿 $U_2[MoO_4]_3(OH)_2$ 为黑色外，其余多为淡色，如白钨矿为白色，钼铅矿为黄色等。

(3)成因，在本类矿物中，无水钨酸矿物均属内生成因，主要见于气化一高温热液旷床和接触交代矿床中。至于钼酸盐矿物均属外生成因，出现于氧化带中。

(4)分类：

1．白钨矿族：白钨矿、钼铅矿

2．黑钨矿族：黑钨矿、钨锰矿、钨铁矿

第二节 分 述

一、白钨矿族

本族矿物主要是白钨矿和钼铅矿。它们都具有相同的晶体结构。结晶成四方晶系。同属 L^4PC 对称型。白钨矿的 $a_o=0.525$ nm，$c_o=1.140$nm。钼铅矿的 $a_o=0.543$nm，$c_o=1.211$nm。

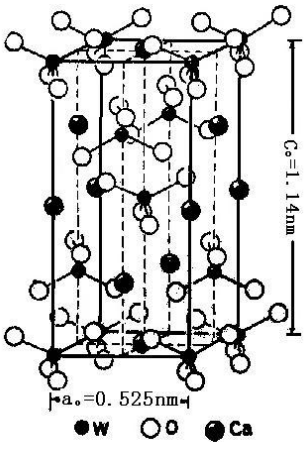


图 13－49 白钨矿晶体结构

白钨矿 Scheelite Ca[WO_4]

[化学组成] CaO 19.47，WO_3 80.53。白钨矿和钼钙矿成有限的类质同象置换，其中 MoO_3 可达到 24%，称钼白钨矿 Ca[(W，Mo)O_4]。偶有含铜者称铜白钨矿(Ca，Cu)[W O_4]，CuO 含量可达 7%。

[晶体参数和结构] 晶体参数见白钨矿族描述。白钨矿的晶体结构为（图 13－49）：Ca^{2+}和$[WO_4]^{2-}$均沿轴成四次螺旋轴排列。而在轴方向上 Ca^{2+}和$[WO_4]^{2-}$则相间分布。$[WO_4]^{2-}$四面体的短轴均与 c 轴平行。Ca^{2+}与周围四个$[WO_4]^{2-}$中的八个O^{2-}相结合，配位数为 8。

[形态] 单晶体呈近于八面体的四方双锥形（图 13－50），以{112}最为发育，其晶面上常现斜的条纹。双晶依(110)常见。通常为粒状或块状集合体。

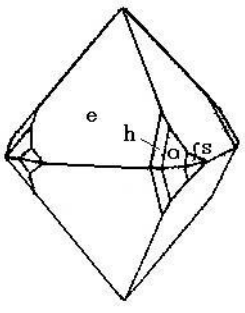


图 13－50 白钨矿晶形

[物理性质] 通常为白色，有时微带浅黄或浅绿。油脂光泽或金刚光泽。硬度 4.5。性脆。解理依{101}中等。Mo 量的增加而减小。在 X 射线、阴极射线和短波长的紫光；若含 Mo 时，则随着 Mo 含量的增高萤光转呈白色或有这一发光性，且颜色固定。

参差状断口。比重 6.1，随含

[成因和产状] 白钨矿主要产于接触交代矿床中，与石榴子石、透辉石、符石

山、萤石、辉钼矿等矿物伴生，或产于气化—高温热液脉中及其蚀变围岩中，与黑钨矿、锡石等共生。

［鉴定特征］ 白钨矿以色浅、油脂光泽、比重大为鉴定特征。在紫外线照射下发特有的浅蓝色或白色萤光，此特性不仅可作为鉴定白钨矿的依据，并可应用于找矿。

［主要用途］ 炼钨的重要矿物原料。也可间接地用作陶瓷的蓝色釉，又可作为结晶釉的一个品种。另一方面，作为催化剂加速蓝晶石、方石英的形成。

二、黑钨矿族

本族矿物包括钨锰矿和钨铁矿以及由这两种矿物作为端员所组成的完全类质同象系列的中间成员黑钨矿。在这一系列中含 Mn[WO_4]分子在 80%以上者称为钨锰矿，含 Fe[WO_4]分子在 80％以上者称为钨铁矿，介于两者之间则通称为黑钨矿。钨锰矿和钨铁矿均结晶成单斜晶系。同属 L^2PC 对称型。

黑钨矿（钨锰铁矿） Wolframite （Fe，Mn）[WO_4]

钨锰矿 Hubnerite Mn[WO_4]

钨铁矿 Ferberite Fe[WO_4]

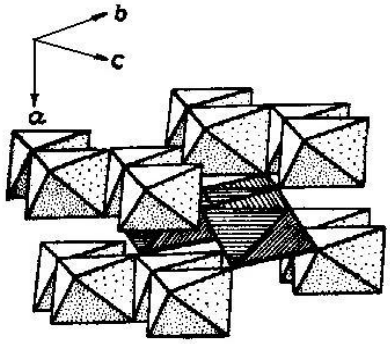


图 13－51 黑钨矿晶体结构

［化学组成］ 钨锰矿 MnO 23.42，WO_3 76.58；钨铁矿 FeO 23.65，WO_3 6.35，黑钨矿一般 FeO 介于 4.8—18.9％之间，MnO 介于 4.7—18.7％之间。常含 Mg、Ca、Nb、Ta、Sn、Zn 等。

［晶体参数和结构］ 晶体参数见本族描述。

黑钨矿的晶体结构表现为（图 13－51）：六个 O^{2-}围绕 Mn^{2+} (Fe^{2+})构成[Mn(Fe)-O_6]八面体，它们以棱相连接平行 c 轴方向成锯齿形的链体分布。而[WO_4]$^{2-}$四面体由于其畸变程度比白钨矿更甚，W^{6+}除与其周围四个 O^{2-}连接外，并与其周围的另两个较远的 O^{2-}连接，形成 w-O_6 八面体，它们亦同样构成链体，并位于 Mn^{2+} (Fe^{2+})-O_6 八面体所成的链体之间，以其四个角顶与其相连接。因而晶体结构可以看为平行于轴的次链状或平行于{100}次层状结构。这就说明了本族矿物之所以常呈沿轴延长而平行于{100}的板状晶形。

［形态］ 单晶体常呈沿 c 轴延伸的{100}板状或短柱状，[001]晶带中的晶面上常具平行于轴的条纹。双晶常依(100)或(023)成接触双晶。集合体为片状或粗粒状。

［物理性质］ 红褐色(钨锰矿)至黑色(钨铁矿)。条痕黄褐色(钨锰矿)至褐黑色(钨铁矿)。光泽由树脂光泽(钨锰矿)至半金属光泽(黑钨矿、钨铁矿)。硬度 4—4.5。性脆。解理平行{010}完全。比重 7.12(钨锰矿)至 7.51(钨铁矿)。钨铁矿具弱磁性

［成因和产状］ 黑钨矿主要是由气化—高温热液作用形成的矿物，以产于高温热液石英脉及脉旁云英岩化花岗岩中者为最常见，在成因上与花岗岩有联系。它常与锡石、辉钼矿、毒砂、黄晶、萤石、电气石、绿柱石等共生。此外，在硫化物矿脉和伟晶岩中，有时亦有少量黑钨矿产出。钨锰矿和钨铁矿则形成于较低的温度条件下。黑钨矿也能形成砂矿。我国华南一带是著名的黑钨矿产区。

［鉴定特征］ 黑钨矿以其板状形态，褐黑色，{010}完全解理和比重大为其鉴定特征。

［主要用途］ 提炼钨的最主要的矿物原料。

第六类 磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐

第一节 概 述

磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐，是金属元素阳离子与磷酸根、砷酸根或钒酸根相化合而成的盐类。磷、砷和钒在化学元素周期表上同属第 V 族，它们与 O—结合而成的磷酸根[PO_4]$^{3-}$、砷酸根[AsO_4]$^{3-}$和钒酸根[VO_4]$^{3-}$的性质也极为相似，因而通常在矿物学中将其矿物归为一类。本类矿物的种类较多，已知者达三百余种，其中磷酸盐近二百种，砷酸盐百余种，钒酸盐约二、三十种。但它们中除有极少数矿物在自然界有广泛分布外，大多数都为量

极少。它们的总量仅占地壳的 0.7%。

(1)化学成分：本类矿物由于磷酸根、砷酸根和钒酸根都是半径较大的络阴离子，因而要求半径较大的三价阳离子如 T_R^{3+}等与之结合，才能形成稳定的无水盐，例如磷钇矿 Y[PO_4]等；二价阳离子也以半径较大的 Ca^{2+}、Pb^{2+}等所组成的化合物为最稳定，矿物的种别也较多，但往往带有附加阴离子，例如磷灰石 Ca_5[PO_4](F，C1，OH)等；半径较小的二价阳离子如 Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}等与之结合时，则往往形成含水盐，例如钴华(Co，Ni)$_3$[AsO_4]$_2$·$8H_2O$ 等；一价阳离子如 Na^+、Li^+等一般只能与 Al^{3+}起形成复盐，如磷锂铝石 LiAl[PO_4](F，OH)等。此外，本类矿物中还可存在有铀酰[UO_2]$^{2+}$，这时往往形成复杂的含水盐，如铜铀云母 Cu[UO_2]$_2$[PO_4]$_2$·$12H_2O$ 等。

(2)晶体化学特征：在本类矿物中，络阴离子[PO_4]$^{3-}$、[AsO_4]$^{3-}$或[VO_4]$^{3-}$四面体是其晶体结构中的基本单元。[PO_4]$^{3-}$四面体的半径为 3.00Å，[AsO_4]$^{3-}$四面体为 2.95Å，[VO_4]$^{3-}$四面体与[AsO_4]$^{3-}$相似。[PO_4]$^{3-}$与[AsO_4]$^{3-}$之间，[AsO_4]$^{3-}$与[VO_4]$^{3-}$之间可以有部分的相互置换形成有限类质同象，但[PO_4]$^{3-}$与[VO_4]$^{3-}$之间则不能相互混溶。至于[PO_4]$^{3-}$还可被电价不同的[SO_4]$^{2-}$或[SiO_4]$^{4-}$所置换，这在其他含氧盐中是很少见的。异价置换时的电荷平衡可以通过两种方式来达到，一种是[SO_4]$^{2-}$+[SiO_4]$^{4-}$→2[PO_4]$^{3-}$；另一种是在络阴离子置换的同时还伴随有阳离子之间的置换，例如 Th^{4+}+[SiO_4]$^{4-}$→TB^{3+}+[PO_4]$^{3-}$以及 Ca^{2+}+[SO_4]$^{2-}$→T_R^{3+}+[PO_4]$^{3-}$，以此来补偿电荷使之达到平衡。阳离子本身间的类质同象置换现象以稀土元素间的置换以及 Ca^{2+}+Th^{4+}→$2T_R^{3+}$，Na^+＋Y^{3+}→$2Ca^{2+}$等置换较为常见。

本类矿物，由于是比较复杂的化合物，因而晶体对称性低的就比较多。绝大多数(四分之三以上)属正交晶系和单斜晶系，其余的分别属三斜晶系、三方和六方晶系、四方晶系，而属于等轴晶系者仅寥寥几种。

(3)物理性质：本类矿物，由于成分比较复杂，种类也较多，在物理性质方面的变化范围也较大。硬度方面以无水磷酸盐为最高，如块磷铝矿 Al[PO_4]为 6.5，磷灰石为 5；其次为无水砷酸盐，如砷铋矿 Bi[AsO_4]为 4—4.5；钒酸盐则更低，如钒铅矿为 2.5—3。

比重方面，主要则视其组成成分中所含元素的原子量大小而定，其变化也是很大的。如纤水磷铍石 Be_2[PO_4](OH)·$4H_2O$ 只有 1.81，而砷铅矿则高达 7.24。

颜色方面，凡含色素离子，如铁、锰、钴、镍、铜、铀等，均出现较为强列的颜色。此外，大多数矿物均具玻璃光泽。

(4)成因：本类矿物，由于其成分中的磷、砷和钒，有着不同的地球化学性质，因而它们在成因上也就有所不同。磷几乎都形成了磷酸盐矿物，它们有内生成因的，也有外生成因的。内生成因的，大部分形成于岩浆作用和伟晶作用，也可形成于接触交代和热液作用；外生成因的，是由复杂的生物化学作用所形成，或者是由内生成因的磷酸盐矿物经变化后所形成的次生矿物。按矿物的种数而言，外生成因的磷酸盐矿物比内生成因的为多。

砷不同于磷，它往往大部分成砷化物出现，而所有的砷酸盐几乎都是由砷化物遭受氧化而形成的次生矿物。

钒在内生作用过程中往往呈分散状态以混入物的方式存在于钒钛磁铁矿等一些矿物之中，在外生条件下，钒部分被有机物所吸收而存在于有机残余物中；部分则分散在岩石风化的产物之中，所以钒形成的独立矿物就出现不多。

(5)分类，

1．独居石族：独居石、磷钇矿

2．磷灰石族：磷灰石、磷氯铅矿、砷铅矿、钒铅矿

3．磷锂铝石族：磷锂铝石

4．臭葱石族：臭葱石

5．绿松石族：绿松石

6．蓝铁矿族：蓝铁矿、钴华、镍华

7．铀云母族：铜铀云母，钙铀云母、钒钾铀矿

第二节　分　　述

一、独居石族

本族矿物是稀土元素的磷酸盐。包括以轻稀土元素(Ce 和 La 等)为主的独居石和以重稀土元素(Y 等)为主的磷钇矿等矿物。

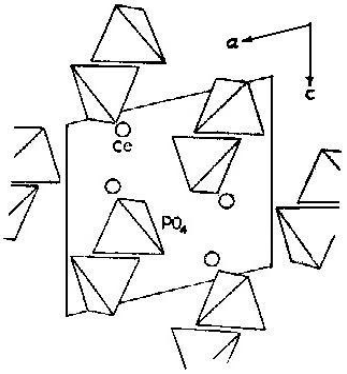


图 13－52　独居石晶体结构

独居石(磷铈镧矿) Monazite　(Ce，La，…)[PO_4]

[化学组成]　Ce_2O_3 20—30，(La，Nd)$_2O_3$ 30—40，P_2O_5 22—31.5。并常含 Y_2O_3 达 5%，ThO_2 达 4—12，有时含 ZrO_2 达 7，SiO_2 达 6，以及少量的 CaO 和 SO_3。因此，某些独居石的亚种的化学式可以写为(Ce，La，Th，Ca)[(P，Si，S)O_4]。

[晶体参数和结构]　单斜晶系。对称型 L^2PC。a_o＝0.678 nm，b_o＝0.699 nm，c_o＝0.645 nm，β ＝76° 22′ 。晶体结构（图 13－52）表现于沿 c 轴方向由二个[PO_4]与二个铈离子相间排列而成。

[形态]　单晶体常呈平行于{100}的板状，有时呈楔状或等轴状。晶面常粗糙。双晶依(100)成接触双晶。在砂矿中常成粒状。

[物理性质]　黄褐色或红褐色。条痕白色。树脂光泽或蜡状光泽。硬度 5—5.5。解理平行{100}中等。贝状断口至参差状断口。有时具平行{001}裂理。性脆。比重 5—5.3，随含钍量增加而增大。具放射性。常呈变生非晶质。

[成因和产状]　独居石成分散细粒状见于花岗岩、正长岩和片麻岩中；较大的晶体见于花岗岩或正长岩有关的伟晶岩中。此外，独居石还产于一种在成因上和空间上均与碱性岩密切有关的碳酸盐岩中，与烧绿石、氟碳铈矿等矿物共生，成为重要的稀土矿床。含独居石的岩石和矿石当遭到风化破坏时，独居石往往转入砂矿。

[鉴定特征]　以其板状晶形，黄褐至褐红色，树脂光泽以及在紫外线中呈鲜绿色萤光为鉴定特征。

[主要用途]　是提炼稀土元素的重要矿物原料，含钍者亦可综合利用。

二、磷灰石族

本族矿物是含有附加阴离子的磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐。它们都具有与磷灰石相同的晶体结构。结晶成六方晶系。同属 L^6PC 对称型。

磷灰石　Apatite　$Ca^{\text{Ⅸ}}_2\,Ca^{\text{Ⅶ}}_3\,[PO_4]_3$(F，Cl，OH)

[化学组成]　CaO 55.38，P_2O_5 42.06，F 1.25，C1 2.33，H_2O 0.56。其 F、C1、OH 以等比计算。偶见稀土元素以类质同象方式置换 Ca。在不同亚种中还含有各种其它成分。

[晶体参数和结构]　晶体参数见磷灰石族描述。磷灰石的晶体结构（图 13－53）比较复杂。一种 Ca^{2+}位于上下两层的六个[PO_4]$^{3-}$四面体之间，与六个[PO_4]$^{3-}$四面体当中的九个角顶上的 O^{2-}相连接，这种 Ca^{2+}的配位数为 9。这样连接的结果，在整个晶体结构中形成了平行于 c 轴的较大通道。附加阴离子(F^-、Cl^-、OH^-)则与其上下两层的六个 Ca^{2+}组成 F(或 C1，OH)-Ca_6 配位八面体位于通道之中。F-Ca_6 配位八面体角顶上的 Ca^{2+}则与其邻近的四个[PO_4]$^{3-}$中的六个角顶上 O^{2-}及 F^-相连结。这种 Ca^{2+}的配位数为 7。磷灰石的晶体结构很好地阐明了它所以常以六方柱的晶形出现。

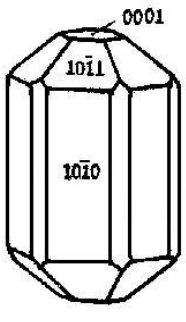


图 13－54　磷灰石晶形

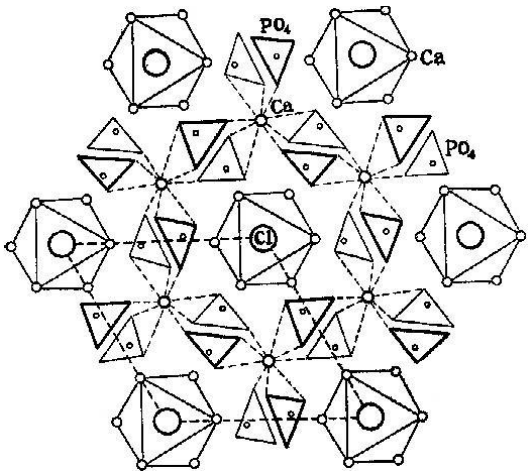


图 13－53　磷灰石晶体结构在（0001）面上的投影

[形态]　单晶体常见，呈六方柱状或厚板状（图 13－54）。集合体常为块状、粒状、结核状等。

[物理性质]　磷灰石的颜色，多种多样，其成因不一。纯净者无色或白色，但少见。一般呈黄绿色或绿黄色。当卤族元素的原子位置上出现呈色中心时

则呈蓝色。Mn^{2+}置换 Ca^{2+}时呈玫瑰红色、紫色。含 Fe^{2+}时呈烟灰色；赤铁矿包体的存在则呈暗红或红褐色。在磷块岩中，黑色系有机质所引起；而灰色或褐色则系泥质或氢氧化物的杂质所引起。玻璃光泽。硬度 5。解理平行{0001}不完全。参差状或贝状断口，断口面呈油脂光泽。比重 2.9。

［亚种］ 磷灰石按附加阴离子的不同可分为氟磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3F$、氯磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3Cl$、羟磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3(OH)$三种亚种，相互间成类质同象关系。通常以氟磷灰石为主。此外还有：碳磷灰石 $Ca_5[PO_4，CO_3(OH)]_3(F，OH)$，以其成分中含$[CO_3]^{2-}$为特征。锰磷灰石$(Ca，Mn)_5[PO_4]_3(F，OH)$，其中含 MnO 达 7.50。

纤核磷灰石(磷钙石)系产于沉积岩中，以结核状出现的磷灰石。胶磷石系呈隐晶质或胶状构造的磷灰石，其中常含其它杂质，实际上是以磷灰石为主的多种矿物混合体。

［成因和产状］ 岩浆成因的磷灰石一般成细小晶体作为副矿物见于许多火成岩中。有时在碱性岩中及与之密切有关的碳酸盐岩中可以形成有经济价值的磷灰石矿床。在伟晶岩和高温热液矿脉中有时也有磷灰石生成，此时往往可见粗大的柱状晶体。海相沉积成因主要形成胶磷石，往往富集成最有经济价值的巨大磷矿床。胶磷矿在受区域变质作用后可变为显晶质细粒磷灰石。

［鉴定特征］ 磷灰右以其柱状晶形、光泽和硬度作为鉴定特征。但对于纤核磷灰石和胶磷石则不易识别，可用 HNO_3滴于其上，再加少许钼酸铵粉末，如粉末由白色变为黄色，则指示有磷的存在。

［主要用途］ 用于制造磷肥以及化学工业用的各种磷盐和磷酸。在陶瓷生产中用来取代骨灰，在玻璃工业中用于制造乳白玻璃。

三、绿松石族

本族矿物是含水的铜、铁、铝的基性磷酸盐。

绿松石 Turquoise $CuAl_6[PO_4]_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$

［化学组成］ CuO 9.78，$A1_2O_3$ 37.60，P_2O_5 34.90， H_2O 17.72。含铁的亚种称铁绿松石，其中 Fe_2O_3可达 20—21％。

［晶体参数和结构］ 三斜晶系。对称型 C。 a_o＝0.747 nm，b_o＝0.993 nm，c_o＝0.767 nm；α ＝111°39′，β ＝115°23′，γ ＝69°26′。晶体结构尚不清楚。

［形态］ 通常成致密的隐晶质块体，或呈皮壳状。单晶体极少见。

［物理性质］ 苹果绿或蓝绿色。条痕白色或淡绿色。蜡状光泽。硬度 5—6。解理平行{001}完全，平行{010}中等。比重 2.6—2.8。

［成因和产状］ 绿松石系含铜地表水溶液与含铝(如长石等)和含磷(如磷灰石等)岩石作用而形成。常与褐铁矿、高岭石及蛋白石等一起出现。

［鉴定特征］ 以其绿色，硬度较高和蜡状光泽为鉴定特征。但与硅孔雀石很相似，需用化学测定才能可靠地区别。

［主要用途］ 颜色美好者作为雕刻材料。

第七类 硅 酸 盐

第一节 概 述

硅酸盐矿物种类很多且分布极广，约占矿物种总数的四分之一，它构成地壳总重量的 75％。它们是火成岩和变质岩的最主要的造岩矿物，并且在沉积岩中也起着显著的作用。同时，它们之中有许多是极为重要的非金属矿产，如云母、石棉、高岭石等又是一系列稀有金属的重要矿物原料，如绿柱石(含铍)、锆石(含锆)等。

(1)化学成份和晶体化学特征：在硅酷盐矿物的晶体结构中，硅氧配位四面体$[SiO_4]^{4-}$是它们的基本构造单元。硅氧四面体在结构中可以孤立地存在，也可以以其角顶相互连接，即每一硅氧四面体可与一个、两个、三个甚至四个硅氧四面体相连，从而形成多种复杂的络阴离子。根据硅氧四面体在晶体结构中的连接方式，主要有下列五种类型的络阴离子：

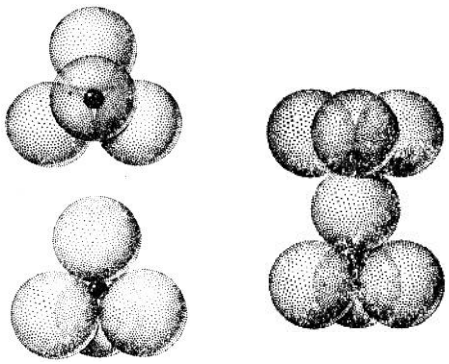


图 13－55　岛状结构阴离子的硅氧四面体结构（孤立四面体和孤立双四面体）

1．岛状络阴离子：这种络阴离子的表现形式是以单个硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$或是每两个四面体以一个公共角顶相连组成双四面体$[Si_2O_7]^{6-}$(图 13—55)在结构中孤立存在，它们彼此间靠其他金属阳离子来连接，自身并不相连，因而呈孤立的岛状，例如镁橄榄石 $Mg_2[SiO_4]$、钪钇石$Sc_2[Si_2O_7]$中的络阴离子即为实例。此外，孤立四面体和双四面体还可以同时存在于同一晶体结构中，组成了两者的混合类型，例如绿帘石 $Ca_2(A1,Fe)_3[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$。

2．环状络阴离子：　这种络阴离子包括由三个、四个或六个硅氧四面体所组成的封闭的环，按环中四面体的数目及所联成的形状，可分别称为三方环四方环和六方环(图 13—56)。环内每两个四面体阳离子来连接。它们的络阴离子分别可用$[Si_4O_{12}]^{8-}$和$[Si_6O_{18}]^{12-}$表示，如蓝锥石 $(Ca,Mn,Fe)_3A1_2[Si_4O_{12}](BO_3)(OH)$ 和绿柱石 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$中的络阴离子即分别为三方环、四方环和六方环的实例。此外，在整柱石 $KCa_2AlBe_2[Si_{12}O_{30}]$的晶体结构中还有一种由十二个硅氧四面体构成的环状络阴离子，它是由两个六方环上下相联而成的双层六方环。

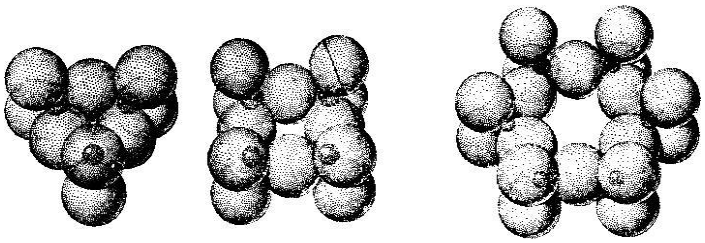


图 13－56　环状络阴离子的硅氧四面体结构（三方环、四方环、六方环）

3．链状络阴离子：　包括单链和双链。单链系每一硅氧四面体以两个角顶分别与相邻的两个硅氧四面体连接成一维无限延伸的连续链，例如辉石中的单链(图 13—57A)，其络阴离子可以用$[Si_2O_6]_n^{4n-}$表示。双链相当于两个单链组合而成，例如角闪石中的双链(图 13—57B)，其络阴离子可以用$[Si_4O_n]_n^{6n-}$表示。无论是单链或双链，链与链之间都是通过其他金属阳离子而相互联系的。例如透辉石 $CaMg[Si_2O_6]$、透闪石 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 中的络阴离子即为链状络阴离子的代表。在单链结构中，除了上述辉石中的单链外，在另外一些矿物中还存在有其他形式的单链。它们之间的差别主要是组成链的各个硅氧四面体彼此连接时的空间取向有所不同。在辉石的单链中，它是每两个硅氧四面体重复一次，而在硅灰石 $Ca_3[Si_3O_9]$的单链中，则分别为每三个硅氧四面体重复一次。至于双链结构，类似地，除了角闪石中的双链以外，也存在有其他形式的双链。角闪石的双链可以看成是由互成镜象反映关系的两个辉石型单链组合而成，如果两个互成旋转 180°关系的硅灰石型单链相组合时，便成了另外一种形式的双链，后者在硬钙硅石 $Ca_6[Si_6O_{17}]O$ 的晶体结构中存在。

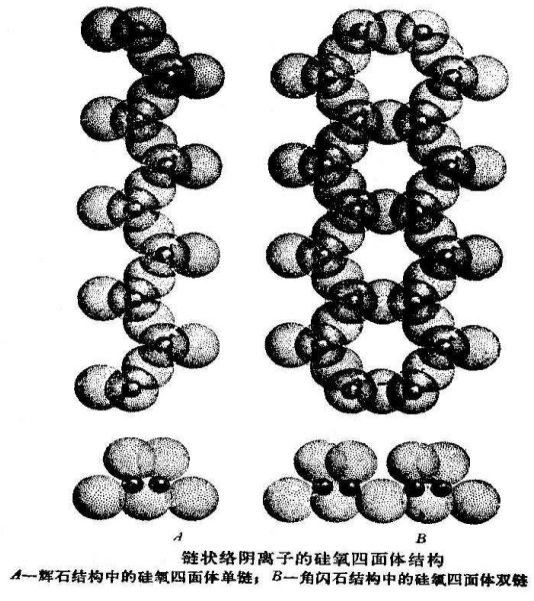


图 13－57　链状络阴离子的硅氧四面体结构

4．层状络阴离子：每一硅氧四面体均以三个角顶分别与相邻的三个硅氧四面体相连接，组成在二维空间内无限延展的层。例如滑石 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ 中的层(图 13—58)，其络阴离子可以用$[Si_4O_{10}]_n^{4n-}$来表示。滑石型的硅氧四面体层是硅酸盐矿物中最常见的层状络阴离子，它可以看成是由一系列角闪石型双链相互结合而形成的层。此外，也还有其他形式的层状络阴离子，如水硅钙石

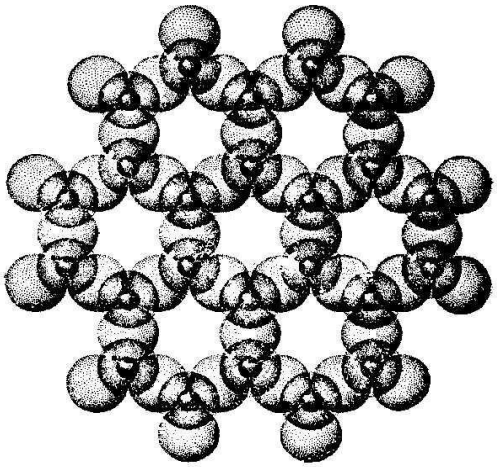


图 13－58　层状络阴离子的硅氧四面体结构

$Ca_3[Si_6O_{15}]\cdot 6H_2O$ 结构中的层即为一例。此种层状络阴离子可以看成是由一系列互成镜象反映关系的硅灰石型单链相互结合而成。在层状络阴离子内的每个硅氧四面体中，有三个角顶上的氧离子都是为相邻接的两个四面体所公有的，其电荷已达到平衡；但另一个角顶上的氧离子其电荷则尚未达到平衡，处于活性状态，所以能与其他金属阳离子相结合。对于滑石型的硅氧四面体层而言，其所有活性氧都位于层的同一侧。

5．架状络阴离子：每一硅氧四面体均以其全部四个角顶与相邻的四面体连接，组成在三维空间中无限扩展的骨架。此时，其中的每个氧离子都为相邻的两个四面体所公有，电荷已达到平衡。前面学过的石英即具有这种架状结构。但在硅酸盐中，这种骨架并不表现为全部由硅氧四面体所构成，而必须有一部分的硅氧四面体被铝氧四面体$[A1O_4]^{5-}$（个别情况下可为铍氧四面体$[BeO_4]^{6-}$等）所代替，这样才能出现过剩的负电荷，而成为架状络阴离子。这种络阴离子可以用$[(A1_xSi_{n-x})O_{2n}]^{x-}$来表示，并由一定的阳离子进入晶格使其剩余的负电荷得到平衡。如正长石 $K[AlSi_3O_8]$、钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$等晶格中的络阴离子即属之。图 13－59 为方钠石结构中的架状络阴离子。

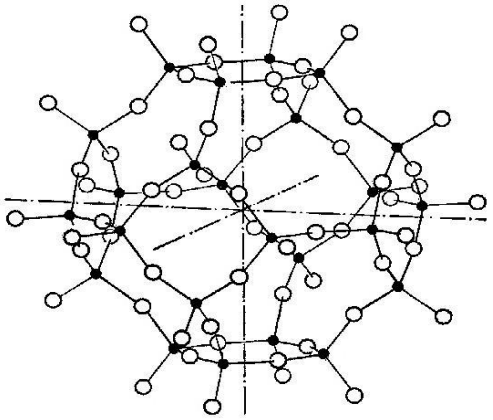


图 13－59　架状络阴离子的硅氧四面体结构

硅酸盐矿物中，铝可有两种不同的存在形式。一种是铝替代部分硅氧四面体中的硅，形成$[AlO_4]$四面体，与$[SiO_4]$一起，参与构成络阴离子。由此组成的硅酸盐称为铝硅酸盐。此外，铝也可以以金属阳离子的形式存在，通常构成$[A1O_6]$配位八面体，少数情况下构成其他形状的配位多面体，它们与络阴离子相结合而组成铝的硅酸盐。在一个晶体结构中，如果同时存在有上述两种形式的铝时，则可称为铝的铝硅酸盐。白云母 $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ 即为一例。架状结构硅酸盐，除个别外，均属铝硅酸盐。这就是说，铝在硅酸盐中起着双重作用。多年来，一直用离子半径比值法则来解释，即从 Al^{3+}的半径大小来看，既能填充八面体空隙，也能进入四面体空隙。但在硅酸盐矿物中，络阴离子团内的中心阳离子与配位氧之间是以共价键性质的化学键联接，而络阴离子团与团外阳离子主要以离子键结合。从晶体化学的理论可知，半径比值法则只适用于离子键而不适用共价键。用该法则解释 Al^{3+}进入八面体空隙是正确的。根据实验资料，Al-O 之间是共价键性质的。所以用此法则说明 Al^{3+}进入四面体空隙的做法是不妥的。

下面用 Al-O 成键性质来讨论说明：

Al 的电子构型为 $3S^23P^1$，与 Si 的电子构型 $3S^23P^2$ 是相似的。从杂化轨道原理分析，当 Al 失去价电子后，空出能量相近的 S、P 轨道，从而能以 SP^3 杂化轨道形式与四个配位氧形成四个σ 轨道，Al-O 以σ 键结合，故 Al 象 Si 一样，也能作为中心阳离子存在于氧四面体空隙中，构成$[AlO_4]$四面体。从分子轨道的成键特点看，根据 Al 的 3*S*、3*P* 轨道能量和对称性与四个配位氧的 2*S*、2*P* 轨道能量和对称性关系，两者可以发生轨道重迭而形成四个σ 轨道（不考虑π 轨道的形成与否），其各自朝四面体角顶取向分布，从而形成$[AlO_4]$四面体。

除了上述各种形式的络阴离子以外，在硅酸盐晶体结构中还常出现一些附加阴离子，其中最常见的有 F^-、Cl^-、$(OH)^-$、O^{2-}等。它们在结构中一般占据空隙位置，用以平衡电荷。其中$(OH)^-$有时也可替代$[SiO_4]$四面体中的 O。但后者如系两个四面体角顶上公用的 O，则不能被$(OH)^-$所取代。

硅酸盐晶体结构中还常可存在水分子，而且存在的方式是多种多样的。例如在异极矿中存在有结晶水，在蒙脱石等一些层状结构矿物中存在有层间水，在沸石族矿物中存在有沸石水，等等。此外，还有以$(H_3O)^+$形式存在的化合水，实质上它已不是水分子，而是一种带正电荷的阳离子了。此种离子称为氢合水离子。一些层状硅酸盐矿物，在水化过程中，常可有氢合水离子的带进以替代被带出的碱金属离子，亦即$(H_3O)^+\rightarrow K^+$，Na^+。硅酸盐矿物中沸石水或层间水的逸失，一般并不引起晶体结构的破坏；甚至部分或全部结晶水的逸失，也可能并不引起结构的明显变形，其原因就在于决定这些矿物稳定性的主要因素是络阴离子所组成的骨架或层，而水分子的存在与否，对结构的影响不如在其他矿物中那样显著。

构成硅酸盐矿物的主要阳离子依常见的配位数区分时，可分下列几类：

配位数为 4：B^{3+}，Be^{2+}，$A1^3$，Ti^{4+}，Fe^{3+}，Zn^{2+}

配位数为 6：$A1^{3+}$，Ti^{4+}，Mg^{2+}，Li^+，Zr^{4+}，Mn^{2+}，Ca^{2+}，Fe^{2+}，Sc^{3+}

配位数为 8；Zr^{4+}，Na^+，Ca^{2+}，Fe^{2+}，Mn^{2+}

此外还有配位数为 12 的 K^+和 Ba^{2+}，以及特殊的配位数如 9，7，5 等，这些仅见之于个别矿物中。由于硅酸盐矿物中络阴离子的形式多样，因而晶体结构的型式和特性也就不同。有的松散，有的紧密，有的在某些方向或某个方向上紧密，而在另外方向上则较松散。这样就要求有不同大小的阳离子来填塞其空隙。另外，又由于硅氧四面体相互连接方式的不同，因而还会出现不同的电价。如果[SiO_4]的所有角顶均彼此连接起来，其自身的正负电荷已经平衡，即使能够形成空隙，也无需其他阳离子进入。石英的情况便是这样。根据上述两方面的因素可知，在硅酸盐的结构中，络阴离子内部硅氧四面体的连接方式愈是复杂，结构便愈疏松，留下的空隙可以很大，而络阴离子中剩余的负电荷则愈少，因而当结构由岛状向架状过渡时，一般可以看到阳离子的出现情况有所不同：岛状硅酸盐中，可以出现配位数偏低、正电荷偏高的阳离子，如 Zr^{4+}，Ti^{4+}、Sc^{3+}等。他们可以形成一些独立矿物，如锆石、榍石、钪钇矿等。但这些离子却不会成为架状硅酸盐中的主要阳离子，更难以形成独立的架状硅酸盐矿物，如果存在，也只是以少量的类质同象置换方式取代其他的某些阳离子而已。反之，K^+、Na^+、Ba^{2+}、Ca^{2+}等较大的阳离子，尤其是 Rb^+、Cs^+、Ba^{2+}等特大的离子，往往填塞在架状硅酸盐所形成的特大空腔中。这些元素如果形成独立的硅酸盐矿物，也多属于架状结构。至于中间类型的离子如 Fe^{2+}、Mg^{2+}、$A1^{3+}$等，半径大小与电价的大小，均属中间状态，所以分布范围就比较宽广，在岛状硅酸盐中可以存在，在链状、层状硅酸盐中则大量出现，即使到架状硅酸盐中也能见及。

(2)物理性质：由于硅酸盐矿物有上述的晶体结构特点和组成特点，因而表现在形态上以及物理性质方面也各有不同的特性。岛状结构硅酸盐多属三向等长的粒状，如石榴子石、橄榄石等。如果在不同方向上出现键力的差异时，则可以表现为非粒状，如蓝晶石呈柱片状。环状结构硅酸盐中，由于垂直方向上环与环之间的联结力一般较强，故呈柱状形态，如绿柱石、电气石等。至于链状结构的辉石或角闪石，都是呈平行于链的方向的柱状形态，甚至可以成为纤维状，如角闪石石棉。硅线石也属链状，所以也可有纤维状的集合体。层状结构的云母、绿泥石是平行于其结构层而呈片状，少数层状结构硅酸盐作纤维状者，是由于结构层卷曲所致。架状结构硅酸盐比较复杂，主要取决于[SiO_4]和[$A1O_4$]骨架内部的连接形式。例如沸石族矿物，由于其骨架内部有的沿一个方向联结力特强而相似于链状，有的在某一平面内联结力特强而相似于层状，有的则呈典型的架状，所以晶形有呈三向等长的方沸石、菱沸石，有呈片状的片沸石，也有呈柱状、乃至纤维状的钠沸石和钙沸石。

硅酸盐矿物的解理性质与结构类型的关系，也可用结构特点加以说明。岛状硅酸盐之三向等长者，一般无完全解理，链状者多为平行于链的柱状解理。环状者如有解理，则属柱状或平行于底轴面的解理。层状硅酸盐几乎无例外地都具完全的底面解理。架状硅酸盐中，则视其格架之属于何种类型而有所不同，其完全程度也视键力情况而不同。

硅酸盐矿物的比重大小，主要的决定因素有二：一是结构紧密程度；二是主要阳离子原子序数的大小。架状者和岛状者有显著的不同。前者结构疏松，空隙大，主要阳离子多系半径大而原子序数小的元素如 K+、Na+、Ca^{2+}等，后者则相反，多作最紧密堆积，原子序数偏高的阳离子如 Zr^{4+}、Zn^{2+}、Ti^{4+}等多在其中出现。故而前者比重小，后者比重大。例如长石、沸石的比重不超过 2.8(钡长石除外)，而锆石等的比重可大于 4。至于介乎其间的链状、层状或环状硅酸盐，其比重也介乎其间，约为 3—3.5。

硅酸盐矿物的光泽、颜色、条痕、透明度等有关光学性质也与其结构以及所含原子的种别有密切关系。硅酸盐矿物可以有不同的透明度，但在薄片中没有不透明者，因而不会出现金属或半金属光泽。至于颜色的深浅，则主要取决于所含色素离子。一般说来，含铁族元素的硅酸盐往往带色，因而岛状、层状、链状和环状硅酸盐中，此类矿物很多，而且可以是深色的；架状者含色素离子量较少，因而多呈浅色。尽管颜色有深有浅，但条痕色都很浅，呈白色或灰白色，极少例外。

硅酸盐矿物的硬度一般均较高，仅层状者为例外。岛状结构硅酸盐，由于结构紧密，故硬度最高，可达 6—8；环状者大体相似，链状者稍低，在 5—6 之间；而在架状结构硅酸盐中，结构虽疏松，可是[SiO_4]四面体的连接都很牢固，故而硬度并不低，仍在 5—6 之间。只有层状结构硅酸盐，因层与层之间的联结力极弱，因而使其硬度降低很多，最低者如滑石、高岭石等，仅 1 左右；云母族矿物升高到 2.5 左右；到脆云母族时，由于层间出现了二价阳离子，联结力加强，硬度可升高到 5 左右，在层状结构硅酸盐中已属最高者之列。

值得指出的是水的作用。当架状结构硅酸盐晶格中存在有水分子时，一般都表明其结构相当疏松，因而普遍地表现出硬度下降，比重变小。此外，由于联结力下降的影响，相应地会引起解理的发生。

(3)成因：由于硅酸盐矿物是最主要的造岩矿物，除个别岩石，如碳酸盐岩、硅质岩以及磷块岩等不以硅酸

盐矿物为主外，差不多整个三大岩类岩石，它们的矿物成分无不以硅酸盐矿物为主。从成因上看，由岩浆作用到表生作用、变质作用等所有成矿成岩的过程中，均普遍地有硅酸盐矿物的形成。就岩浆作用而言，随着结晶分异作用的演化发展，其结晶顺序有自岛状、经链状向层状及架状过渡的趋势。在岩浆期后的自变质作用阶段以及各种热液作用阶段，均出现一系列蚀变作用，如钠长石化、绢云母化、蛇纹石化等等，所有这些蚀变作用，只不过是使早已存在的矿物转化为上述作用中的相应矿物而已，这是一种交代改造过程。

变质作用也同样是一种改造过程。如在区域变质作用中，当岩石发生进向变质时，比重轻、结构疏松的矿物会向结构紧密、比重大的矿物方向转化，从而出现石榴子石、蓝晶石、红柱石、十字石等变质矿物，而许多层状矿物如绿泥石、高岭石等则消失。角闪石在进向变质时，可以转化为辉石。如果出现退向变质，情况则恰恰相反。辉石会向角闪石转化，角闪石又可向黑云母转化。这种变化规律大体也有由岛状经链状向层状过渡的趋势。

表生条件下大量存在的粘土矿物，绝大多数属于层状结构硅酸盐。如果硅酸盐矿物抵抗风化力特强者，则可以成为砂矿，或者成为沉积岩中的碎屑物质，如石榴子石、锆石等。显然，这些碎屑物中以岛状结构硅酸盐占优势，这也与其结构及组成成分有关。至于长石砂岩中的长石碎屑，许多砂岩中的白云母鳞片，也屡见不鲜。前者反映了特殊的沉积环境，即气候条件相对干旱，而且是急速堆积，使长石不易被风化。

⑷分类：硅酸盐矿物按结构中络阴离子的不同，分为五种类型，因此在分述中，按照这五种类型相应地分成五个亚类；

岛状结构硅酸盐亚类：

1．锆石族：锆石
2．橄榄石族：橄榄石
3．蓝晶石族：蓝晶石、红柱石、硅线石
4．石榴子石族：铁铝榴石、钙铁榴石、镁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石、钙铬榴石
5．硅镁石族：粒硅镁石、硅镁石
6．黄晶族：黄晶
7．十字石族：十字石
8．硬绿泥石族：硬绿泥石
9．榍石族：榍石
10．异极矿族：异极矿
11．绿帘石族：黝帘石、斜黝帘石、绿帘石、红帘石、褐帘石
12．符山石族：符山石
13．黄长石族：黄长石

环状结构硅酸盐亚类：

1．绿柱石族：绿柱石
2．堇青石族：堇青石
2．电气石族：电气石
4．斧石族：斧石

链状结构硅酸盐亚类

1．辉石族：顽火辉石、紫苏辉石、透辉石、钙铁辉石、普通辉石、霓石、霓辉石、硬玉、锂辉石
2．角闪石族：直闪石、铝直闪石、透闪石、阳起石、普通角闪石、蓝闪石、钠闪石
3．硅灰石族：硅灰石
4．蔷薇辉石族：蔷薇辉石

层状结构硅酸盐亚类

1．滑石族：滑石
2．叶蜡石族：叶蜡石

3．蛇纹石族：蛇纹石
4．高岭石族：高岭石
5．多水高岭石族：多水高岭石、硅孔雀石
6．蒙脱石族：蒙脱石
7．云母族：白云母、金云母、黑云母、鳞云母、铁锂云母
8．海绿石族：海绿石
9．蛭石族：蛭石
10．伊利石族：伊利石
11．绿泥石族：绿泥石
12．葡萄石族：葡萄石

架状结构硅酸盐亚类
1．长石族：透长石、歪长石、正长石、微斜长石、钠长石、更长石、中长石、拉长石、培长石、钙长石
2．霞石族：霞石
3．钙霞石族：钙霞石
4．方柱石族：方柱石
5．白榴石族：白榴石
6．方钠石族：方钠石、黝方石、蓝方石、香花石
7．日光榴石族：日光榴石、铍榴石、锌日光榴石
8．沸石族：方沸石、交沸石、钙交沸石、浊沸石、菱沸石、钠沸石、钙沸石、杆沸石、丝光沸石、片沸石、斜发沸石、束沸石

第二节　岛状结构硅酸盐分述

岛状结构硅酸盐的络阴离子有两种形式：一为孤立的硅氧四面体$[SiO_4]^{4-}$；另一种是孤立的硅氧双四面体$[Si_2O_7]^{6-}$。有时二者共存于同一种矿物的结构中，如绿帘石。本亚类矿物种族较多，其组成成份特征：一是络阴离子以$[SiO_4]$四面体为主，极少被$[AlO_4]$所替换，仅个别矿物如钙铝黄长石的结构中，才有$[AlO_4]$四面体，而称做铝硅酸盐。其次是阳离子远较其他亚类的硅酸盐矿物复杂多样。除了经常出现的 Ca、Mg、Fe、Mn、Al 等外，还可有 Nb、Ta、Zr、Hf、TR、U、Th 以及 Cu、Pb、Zn、Sn 等。反之，在其他亚类中分布较普遍的 K、Na 等，在本亚类中则不占主导地位，仅出现于个别矿物中。

一、　锆石族

锆石　Zircon　Zr[SiO4]

[化学组成]　ZrO_2 67.01(含 Zr 49.5)，SiO_2 32.99。由于 Zr 和 Hf 的化学性质很接近，所以锆石中经常含有一定数量的 Hf。正常情况下 Hf / Zr 比接近于 0.007，但在个别情况下可高达 0.6。锆石中还经常含有少量的 Fe、TR、Th、U 以及 Sn、Nb、Na、Ca、Mn 等元素。ThO_2 的含量可达 15%，而 UO_2 可达 5%。结构中的$[SiO_4]^{4-}$，可以被极少量的$[PO_4]^{3-}$所取代。电荷的平衡则用 TR^{3+}取代 Zr^{4+}作补偿。由于锆石中存在少量放射性元素，因而可以发生玻璃化现象。玻璃化的锆石，比重有明显的下降。只有经过高热处理，才能恢复原来的结晶状态。随着玻璃化作用的由弱至强，乃有变锆石、曲晶石和水锆石等亚种名称。在玻璃化过程中，会伴有氧化作用，而且有水分子的加入。含水高者可达 10～12%，故名水锆石。

[晶体参数和结构]　四方晶系。对称型 L^44L^25PC。a_o＝0.659nm，c_o＝0.594nm。结构中（图 13－60）$[SiO_4]^{4-}$是孤立的，彼此间借 Zr^{4+}连接起来，Zr^{4+}的配位数为 8。

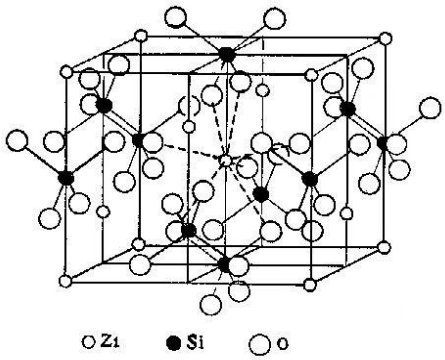


图 13－60　锆石晶体结构

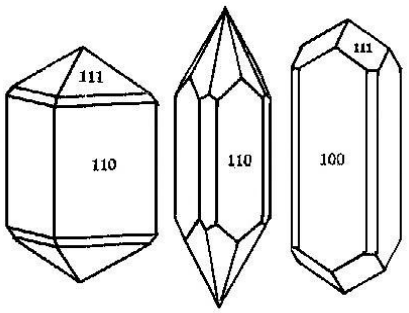


图 13－61　锆石晶形

［形态］ 单晶体通常呈柱状习性(图 13—61)。最常出现的单形是{110}、{100}、{111} 、{101}、{331}和{311}。值得注意的是锆石中无{001}底轴面，所以完好的晶体总是呈带双锥的柱状。有依{101}而形成的膝状双晶，但是极为罕见。常现环带构造。

［物理性质］ 红棕色、黄色、灰色、绿色甚至无色。金刚光泽，有时现油脂光泽。硬度 7.5，含水者可降低至 6。{110}解理不完全。比重 4.6—4.7，玻璃化者降低到 4 左右。熔点在 3000℃以上，故属难熔物质，在国防尖端工业中利用这一性质可作保护人造卫星的外罩。

［成因和产状］ 锆石是火成岩中常见的副矿物之一，通常作为早期结晶产物，包含在其他造岩矿物之中。由于锆石中含有 U、Th 等放射性元素，因而在锆石的周围可以形成一个晕圈，颇为特征。岩浆结晶晚期也可以有锆石的形成，如玄武岩中即有所见。在碱性岩内则可有早晚两个世代。根据锆石产出特征的不同，其晶体在长宽比、形态、光泽和颜色以及 Hf / Zr 比值等方面也有差异。作为岩浆成因的花岗岩类岩石，其中的锆石无论从形态特征、颜色、长宽比等各方面对比时，均有一定程度的共同性。但是作为花岗岩化或混合岩化成因的花岗岩类岩石，会显出较大的差异性，因而根据锆石的研究，可以从一个侧面来推论岩石的成因。如果能够发现次生加大的现象，更有利于说明非岩浆成因。

锆石的比重大，抵抗风化能力也强，因而也是沉积岩中的常见副矿物之一。富集时，可以形成砂矿。鉴于锆石时常有良好的晶形、特殊的晶体习性以及颜色与环带等现象，而且它们随着形成的环境之不同，会有不同的特点，因而在进行沉积岩层对比时，往往利用锆石的上述特征，作为依据之一，以辅助化石之不足。在石油地质勘探中，已经广泛使用。

变质岩中，锆石一般作残留物存在。但在高级变质阶段如辉石角岩相中，会使原来圆形的颗粒变成自形程度良好的颗粒。

［鉴定特征］ 锆石常以其呈四方柱及四方双锥的聚形为特征。与金红石、磷钇矿的区别是锆石具较大的硬度以及较高的比重。与锡石的区别是比重不同，锡石远大于锆石；也可以简易的化学反应测试其有无锡的存在。与独居石的区别是形态不同。独居石呈板状，硬度也略低。

［主要用途］ 锆石是提炼锆和铪的最重要矿物原料。它又是近代尖端工业中不可缺少的矿物材料之一。在硅酸盐工业中，锆英石有着很大的应用价值，可以作为乳浊剂应用于陶瓷釉中和乳浊玻璃中，在搪瓷中作为上琅前的基底加工。质地和的可作为宝石。锆石是工业常用的原料之一。

二、橄榄石族

本族包括一组成分类似，同属正交晶系的矿物。一般化学式可以用 $X_2[SiO_4]$的形式表示之。其中 X 通常为 Mg^{2+}、Fe^{2+}、以及 Mn^{2+}等。但当有 Ca^{2+}作为其组成成分时，则形成复盐。其中 Mg^{2+}、Fe^{2+}是最常见的组成成分，可以形成以 $Mg_2[SiO_4]$镁橄榄石及 $Fe_2[SiO_4]$铁橄榄石为两个端员组份的完全类质同象系列。其中间成员，是最常见的所谓橄榄石。除此之外，还有一种锰橄榄石 $Mn_2[SiO_4]$，它与铁橄榄石也能形成类质同象，但不完全，锰铁橄榄石即为这一类质同象系列的中间成员。锰橄榄石与镁橄榄石之间类质同象置换范围更窄。Ca^{2+}离子也能在本族矿物中出现，形成所谓的钙铁橄榄石 $CaFe[SiO_4]$和绿粒橄榄石 $CaMn[SiO_4]$。应当指出，钙铁橄榄石和绿粒橄榄石中的 Ca^{2+}，因离子半径特大，与 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}等离子在结构中的位置并不能任意取代，犹如碳酸盐矿物中的方解石、菱镁矿与白云石之间的关系一样。

橄榄石　Olivine　$(Mg，Fe)_2[SiO_4]$

［化学组成］ 橄榄石的组成，主要是由 $Mg_2[SiO_4]$和 $Fe_2[SiO_4]$两个端员组份所形成的完全类质同象混晶。

在富铁的成员中有时有少量的 Ca^{2+}及 Mn^{2+}取代其中的 Fe^{2+}，而富镁的成员则可有少量的 Cr^{3+}及 Ni^{2+}取代其中的 Mg^{2+}。此外还可含有微量的 Fe^{3+}、Zn^{2+}等。

［晶体参数和结构］ 正交晶系。对称型 $3L^2 3PC$。晶胞参数：

	镁橄榄石	铁橄榄石	锰橄榄石
a_o(nm)	0.4756	0.4817	0.486—0.490
b_o(nm)	1.0195	1.0477	1.060—1.062
c_o(nm)	0.5981	0.6105	0.622—0.625

橄榄石的结构（图 13－62）表现为孤岛状的$[SiO_4]^{4-}$由金属阳离子 Mg^{2+}、Fe^{2+}等连接起来。氧离子 O^{2-}接近成六方最紧密堆积，八面体空隙被二价阳离子占据。由于结构中各方向的键力相差不大，故呈等轴状，亦无完好的解理。

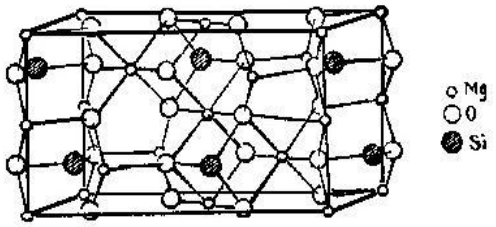


图 13－62　橄榄石晶体结构

［形态］ 单晶体少见，呈三向等长形或稍稍扁平，扁平方向多平行于{100}或{010}依(012)和(011)可形成贯穿双晶，但均罕见。集合体呈粒状。

［物理性质］ 镁橄榄石色浅，通常为白色至浅黄色，含 Fe 愈高则颜色趋深，一般呈黄绿色或橄榄绿色。锰橄榄石则呈灰色。玻璃光泽或油脂光泽。断口常呈次贝状。硬度 6 一 7。{010}、{100}解理不完全。镁橄榄石的比重为 3.222，铁橄榄石为 4.392，锰橄榄石在 3.78—4.1 间。

［成因和产状］ 橄榄石是地幔岩的主要组成之一，因此，来自地幔物质所形成的岩石往往含有橄榄石。地壳中与地幔物质有紧密关系的各种基性、超基性岩石，无论是喷出岩还是侵入岩，都含有橄榄石，并是主要造岩矿物之一。其成分随着岩石基性程度的增加，镁的含量增高。富铁的橄榄石可以在一些酸性或碱性的富钠火山岩中见到，但为量不大，已属非主要造岩矿物。应该指出的是一种含铌、钽极富的钠质花岗岩，其中含有富铁橄榄石、钠铁闪石和钙铁辉石。这一种富含铌、钽和稀土元素的花岗岩，往往构成规模特大的矿床，最著名的例子，在非洲的尼日利亚北部。

在接触变质和区域变质过程中，镁质碳酸盐岩层会因变质作用而生成橄榄石。

在石陨石中也有橄榄石的出现，构成石陨石的主要矿物。

在自变质、热液蚀变以及风化等过程中，橄榄石极易蚀变。最常见的蚀变产物是蛇纹石、碳酸盐、滑石，鲍林皂石和伊丁石等。鲍林皂石和伊丁石实际上并非单矿物，而是一种由多种矿物组成的集合体，由于颗粒极细，光学方法无法辨识，故笼统地称做伊丁石或鲍林皂石。玄武岩中橄榄石多伊丁石化，肉眼观察时呈砖红色。鲍林皂石呈绿色，一般多见于浅成的基性侵入体中。

［鉴定特征］ 橄榄石以其黄绿色，粒状，解理性差，难熔为特征。与绿帘石的区别，是绿帘石有沿 b 轴延伸作长柱状的形态。与硅镁石的区别，应依据光性方位的不同。

［主要用途］ 贫铁富镁的纯橄榄岩或橄榄岩，以及作为其变化产物的蛇纹岩，可用作耐火材料和宝石。

三、蓝晶石族

本族矿物的化学成分为 $A1_2SiO_5$。它有三种不同的同质多象变体：一为蓝晶石 $Al^{vi}_2[SiO_4]O$，一为红柱石 $A1^{vi}Al^{v}[SiO_4]O$，另一为硅线石 $A1^{vi}[A1^{iv}SiO_4]O$。图 13—63、13—64、13—65 是三者的晶体结构在垂直 c 轴平面上的投影。它们的共同点是 Si 均与 O 形成[SO_4]四面体，有半数的 A1 与 O 结合成[$A1O_6$]八面体。此种八面体，两两相接，共用一棱边，形成平行于 c 轴的链；图 13—66 是硅线石的立体透视图，可以清楚地看出八面体上下迭置的关系。在蓝晶石中这半数的 Al 仍作六次配位，形成[$A1O_6$]八面体，依旧组成平行于 c 轴的链。在红柱石里，Al 则出现配位数为 5 的罕见情况，与[SiO_4]一道使[$A1O_6$]的链彼此相连。硅线石中，这一半的 Al 作四次配位，形成[$A1O_4$]四面体，与[SiO_4]四面体上下相接，一侧相连，共用两个角顶，所以构成了一种特殊的双链，链的方向与[$A1O_6$]八面体链彼此平行并相互衔接。根据这样的认识，因此应当将硅线石归之子链状硅酸盐中，而且属于铝硅酸盐之列。但是根据硅线石与蓝晶石、红柱石二矿物的关系，无论从化学组成，还是从成因产状等方面考虑时，似应归之于同一族为宜，因此我们将硅线石一并在此描述。由于这三个矿物都有平行于 c 轴的[$A1O_6$]八面体链存在，因而都呈平行 c 轴延伸的柱状晶体，甚至成纤维状，解理方向亦都平行于 c 轴。

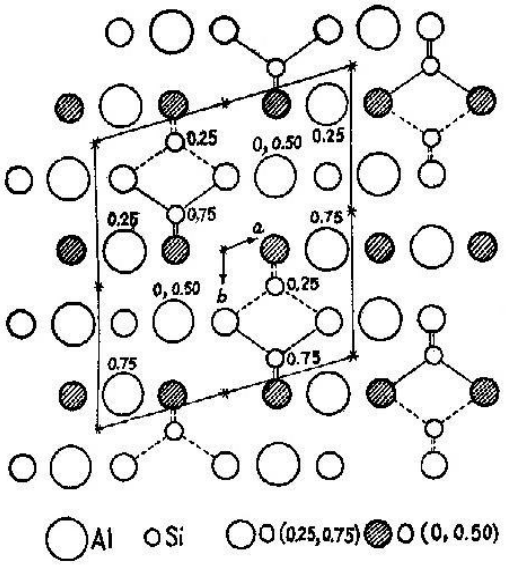


图 13－63　蓝晶石晶体结

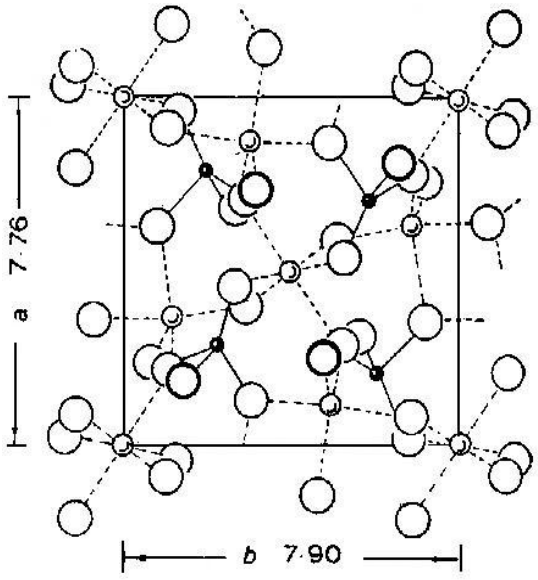


图 13－64　红柱石晶体结构

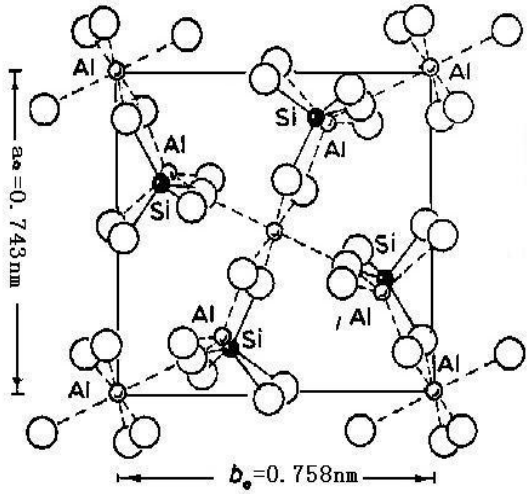


图 13－65　夕线石晶体结构

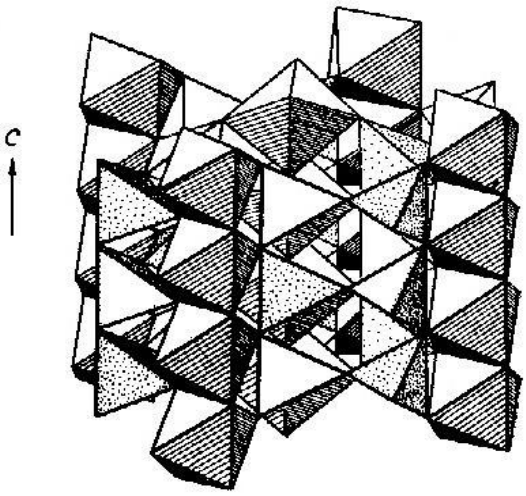


图 13－66　夕线石晶体结构的立体透视图

三个矿物的比重分别为：红柱石 3.13—3.16，蓝晶石 3.53—3.65，　硅线石 3.23—3.27。根据这三个不同的比重数据，可以推想结构的紧密程度是很不相同的。蓝晶石最紧密，其结构表现为氧离子作最紧密堆积；在硅线石中则略松；红柱石结构的紧密程度最差，导致其中的 Al 作罕见的五次配位。此种松紧程度的差异，恰好说明了三者产状之所以不同。这可用相关相图来进行说明。由于红柱石的堆积紧密程度最小，所以它仅出现在低级变质的相带里；压力增高时，将向蓝晶石转化，故在中高级区域变质带中，或者是低温高压的蓝片岩相中，会出现蓝晶石。如果压力仍然相当低，但温度增高较显著时，将会出现富铝红柱石。如果变质作用既有高温又有高压时，显然以硅线石出现的可能性最大。因此在区域变质分带时，硅线石带较蓝晶石带的变质程度为深，而红柱石带则较浅。

蓝晶石 Kyanite $Al_2[SiO_4]O$

[化学组成] Al_2O_3 63.1，SiO_2 36.9。天然产出的蓝晶石，往往接近于纯种。能以类质同象取代的组份极少，仅有 Fe^{3+}，但也不超过 1—2%。有时有少量的 Cr 及微量的 Na、K 等。

[晶体参数和结构] 三斜晶系。对称型 C。晶胞参数：a_o＝0.710nm，b_o＝0.774 nm，c_o＝0.557nm，α ＝90°5$\frac{1}{2}$′，β ＝101°2′：γ ＝105°44$\frac{1}{2}$′。

[形态] 单晶体常平行于结构中链的方向，因而多呈平行于{100}的长板状或刀片状。常见晶形如图 13—67 所示。主要单形有{100}、{010}、{001}、{110}和{1$\bar{1}$0}等。双晶常见，通常以(100)为双晶面。

[物理性质] 一般呈蓝色，但也可呈白色、灰色、黄色、浅绿色。玻璃光泽，解理面上有时现珍珠光泽。{100}解理完全，{010}解理中等到完全；另有平行{001}的裂理。硬度 5.5—7，表现出极其显著的各向异性。故蓝晶石又名二硬石。据测试结果，有一种带淡蓝的绿色蓝晶石晶体，在(100)晶面上平行 c 轴的硬度为 5.5，垂直方向为 6.5；在该晶体的(010)面上，平行 c 轴为 6，垂直方向为 7；而在(001)晶面上，平行 b 轴为 5.5，平行。平行 a 轴方向则为 6.5。显然这是由于沿链的方向，链与链之间联结力较弱，垂直于链的方向联结力较强而引起的。比重 3.53—3.65。

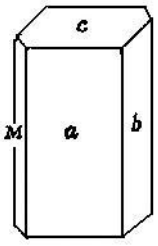


图 13－67 蓝晶石晶形

[成因和产状] 蓝晶石是典型区域变质矿物之一，多由泥质岩或碎屑岩变质而成，是一个划分变质相带的标志矿物。所谓的蓝晶石带介乎十字石带和硅线石带之间，如果是进向变质，则十字石可以与共生的石英反应转化而成为蓝晶石。如果是退向变质，则硅线石也可转化而成为蓝晶石。热变质作用条件下产生的红柱石，如果受到强烈的应力作用时，也会转化成蓝晶石。因此蓝晶石通常都看成是典型的应力矿物。不过也曾发现过非应力条件下生成的蓝晶石，如云母片岩中有切穿片理的蓝晶石石英脉，此外在伟晶岩中也有存在，这些都表明是在非应力条件下形成的。

蓝晶石的蚀变产物为绢云母或叶蜡石。

[鉴定特征] 根据其颜色，硬度的各向异性，完好的解理性，刀片状或板状形态，较易识别。

[主要用途] 蓝晶石具强耐火性，是高级耐火材料。也是用作卫生瓷、墙砖、精注模、电瓷和过滤器的原料。

红柱石 Andalusite $Al_2[SiO_4]O$

[化学组成] 红柱石的化学组成也接近于纯种，可以有微量的 Fe^{3+}及 Na、K 存在。有一种含锰铁的亚种叫锰红柱石，含 MnO 达 7.66%，含 Fe_2O_3 可达 9.60%。有一种含碳质物包裹体的红柱石，特名空晶石，碳质物在其中作定向排列。

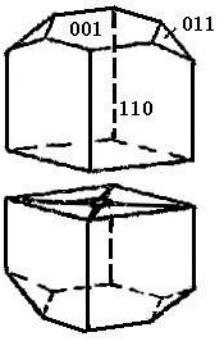


图 13－68 红柱石晶形及横切面上的十字形包裹体

[晶体参数和结构] 正交晶系。对称型 $3L^2 3PC$。a_o＝0.778nm，b_o＝0.792 nm，c_o＝0.557 nm。晶体结构见蓝晶石族描述。

[形态] 单晶体呈柱状，横切面接近于正方形，很类似四方柱(图 13—68)。很少呈双晶，双晶面为(101)。集合体成放射状或粒状。

[物理性质] 呈灰白色、肉红色，但也有呈白色、蓝色、绿色或紫色者。玻璃光泽。硬度 6.5 一 7.5。{110}解理完全，解理交角为 90°48′，{100}解理不完全。比重 2.13—3.16。不溶于酸。

[成因和产状] 红柱石是典型的中低级热变质作用的产物，常见于接触变质带的泥质岩石中。所谓斑点状构造中的斑点球粒，可由红柱石或堇青石组成。随着变质作用的加强，早期阶段结晶出来的细小而无晶形的红柱石，很快会转化成柱状晶体。在其结晶加粗时，会将许多杂质排挤出去，少量的碳质物则仍可残留在晶体的特定方向上，从而形成空晶石。如果变质程度再稍增强，则所有杂质均被排出，乃形成不含包裹物的红柱石。在高温高压条件下红柱石不稳定，会转化成蓝晶石或硅线石。如果一个地区的变质岩，在变质过程中温度压力不均匀，这种不均匀性既可以有时间上的差异，又可有空间上的差异，因而可以出现红柱石与硅线石、蓝晶石共存的现象。此外，红柱石还可形成砂矿。

红柱石易于蚀变成绢云母。

[鉴定特征] 柱状形态，解理交角近于垂直，常呈肉红色为特征。

［主要用途］ 同蓝晶石。经提纯的红柱石是陶瓷釉料熔块中氧化铝的极佳来源。

硅线石(夕线石) Sillimanite Al [A1SiO4]O

［化学组成］ 组份中有时含 Fe^{3+}、Ca 及 K、Na，可能与杂质有关。

［晶体参数和结构］ 正交晶系。对称型 $3L^23PC$。a_o＝0.744 nm，b_o＝0.759 nm，c_o＝0.575 nm。晶体结构见蓝晶石族描述。

［形态］ 单晶体很难见到，一般成针状集合体或纤维状集合体。有时被包含于其他矿物中呈毛发状或放射状。硅线石之所以呈如此形态，与其链状结构有密切关系。

［物理性质］ 通常呈灰白色，但也可因杂质关系而呈黄、棕、灰绿、蓝绿等色。玻璃光泽。硬度。{010}解理完全。比重 3.23—3.27。不溶于酸，难熔。

［亚种］ 富铝红柱石的物理性质与结构均与硅线石相似，当硅线石加热至 1545℃时即可转化而成富铝红柱石并析出石英，所以富铝红柱石是一种极高温度下的产物，多见于耐火材料或陶瓷产品中，在自然界目前仅发现于火山岩的泥质俘虏体中。化学成分为 $A1_6Si_2O_{13}$。

［成因和产状］ 硅线石是典型的高温变质矿物，产于泥质岩的高级热变质带中，如硅线石堇青石片麻岩或黑云母硅线石角岩中。通常多系由云母分解而成，但也可由低级相带中的十字石、红柱石或蓝晶石等转化而成。但是由于蓝晶石转化迟缓，因此在高级相带中可以有二者共存现象发生。

［鉴定特征］ 针状、放射状或纤维状形态，具完全解理。

［主要用途］ 同蓝晶石。

第三节 环状结构硅酸盐分述

在硅酸盐概述中曾指出过，环状结构硅酸盐可分三方环、四方环、六方环和双层六方环等几种。属于三方环的矿物很少，且不常见，故不作介绍。属于六方环的常见矿物有绿柱石、堇青石和电气石；四方坏者有斧石。

一、绿柱石族

绿柱石 Beryl $Al_2[Si_6O_{18}]$

［化学组成］ BeO 14.1，$A1_2O_3$ 19.0，SiO_2 66.9。绿柱石中经常含有碱金属，自 Li 至 Cs 均可存在，含量高者可达 5—7%。绿柱石中往往含有相当数量的水。除此之外，少量的 Fe^{3+}可以置换 $A1^{3+}$，微量的 Mg^{2+}也可置换 Be^{2+}。其他还有 Cr、Zr、Nb、Sn 等元素，但含量极为微小。

［晶体参数和结构］ 六方晶系。对称型，L^66L^27PC。a_o＝0.9188nm，c_o＝0.9189nm。晶体结构如图 13－69，硅氧四面体组成六方环，环与环之间借 Be^{2+}、$A1^{3+}$相联。Be^{2+}作四次配位，形成扭曲了的[BeO_4]四面体。$A1^{3+}$作 6 次配位，形成，[$A1O_6$]八面体。绕 c 轴方向，上下迭置的六方环错开一定角度。环平面本身就是水平方向的对称面所在。上下迭置的环内形成了一个巨大的通道。个体较大的阳离子如 K^+、Cs^+等即可置放其中。此外，其中还可以有 H_2O 及

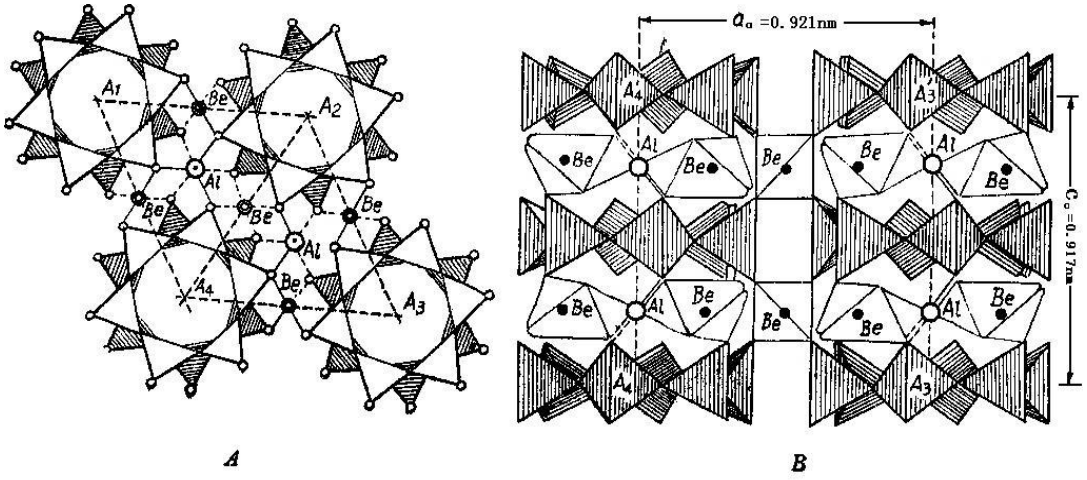


图 13－69 绿柱石晶体结构

A－在（0001）面上的投影；B－在（$01\bar{1}0$）面上的投影

He_2等存在。绿柱石的结构特征清楚地说明，何以绿柱石呈六方柱状晶体，并具有{$10\bar{1}0$}及{0001}的解理。

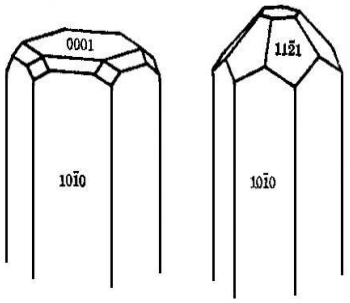


图 13－70　绿柱石晶形

［形态］ 单晶体多呈长柱状，通常发育完整，以{$10\bar{1}0$}及{0001}最为发育（图13－70）。柱面上有细纵纹。绿柱石形成温度稍低时，则可呈短柱状甚至板状。集合体呈散染状或晶簇状，偶见柱状集合体。

［物理性质］ 绿柱石一般呈不同色调的绿色。但也有白色、浅蓝色、深绿色、玫瑰色或无色透明者。根据颜色的不同，有不同的亚种名称。如祖母绿呈翠绿色，水兰宝石因含 Fe 呈透明的深蓝色，铯绿柱石因含 Cs 而呈玫瑰色，黄透绿柱石因含 U 而呈黄色。玻璃光泽。硬度 7.5～8。比重 2.66—2.83。

［成因和产状］ 绿柱石主要产于花岗伟晶岩中，气体一高温热液或热液矿床中也有产出。共生矿物除长石、石英外，尚有黄晶、锂辉石、锡石、铌铁矿、细晶石、电气石等。伟晶岩中的绿柱石单晶体，个体可以很大，重达数十吨。砂矿中有时也能发现之。

［鉴定特征］ 绿柱石以形态和颜色作为鉴定特征。与磷灰石相比时，有较高的硬度且柱面上有纵纹出现。与金绿宝石和似晶石相比，则比重较低。

［主要用途］ 是提炼铍的最主要矿物原料。主要用于某些火花塞陶瓷中和陶瓷色釉中，作为活性助熔剂，用作高温电瓷及坩锅坯体，还用于制造硼硅酸盐玻璃，质地好的可作宝石。

二、堇青石族

堇青石 Cordierite （Mg，Fe）$_2Al_3[Si_5AlO_{18}]$

［化学组成］ 堇青石的组成成分中，含量变化最大的是 Mg、Fe，通常以含 Mg 为主，含 Fe 为主者较少。堇青石中也含有少量的 Ti、Mn，但含量均很少。由于它的晶体结构与绿柱石相似，所以在结构的通道中，可有 H_2O、Na、K 等存在。

［晶体参数和结构］ 正交晶系（假六方晶系）。对称型 3L23PC。ao≈1.71 nm，bo≈0.97 nm，co≈0.94 nm。堇青石的晶体结构类同于绿柱石，所不同的地方是[BeO_4]被[AlO_4]所取代，[$A1O_6$]则被[(Mg，Fe)O_6]所取代。电荷的不平衡导致在环状络阴离子里有一个[SiO_4]被[AlO_4]所置换。置换的结果使六方环稍稍变形，致使堇青石变成假六方的正交晶系。但是在高温条件下，六方坏中的[AlO_4]可以作无序分布，所以高温条件下的堇青石与绿柱石成等结构关系。低温条件下则有序化，成为正交晶系。其间还有过渡类型存在。高温六方晶系的堇青石又叫印度石。

［形态］ 单晶体少见，呈柱状，因双晶关系常成假六方形，类同于碳酸盐中的文石。集合体成致密块状或不规则的散染粒状。双晶很普遍，依(110)或(130)而成的双晶最常见，形成简单的接触双晶或三连晶或聚片双晶。

［物理性质］ 微带蓝色或紫蓝色者最为常见，但也有呈深蓝色或灰色的。经受风化后则颜色变浅，呈黄白色或褐色。玻璃光泽。硬度 7。{010}解理中等，{001}、{100}解理不完全。贝壳状断口。比重 2.53—2.78。

［成因和产状］ 堇青石可以在许多不同的地质条件下形成。在热变质作用过程中，由泥质沉积岩变质而成的角岩中，经常含有堇青石，自低级变质阶段的斑点状板岩起到高级变质阶段的辉石角岩中，均可产生。斑点本身可以由堇青石或红柱石等组成。在辉石角岩中则可与硅线石、钾长石、白云母等共生。如果原岩缺 SiO_2，则可与刚玉、尖晶石和碱性长石共生。除泥质岩外，砂质岩石经热变质作用也能形成堇青石。

区域变质作用形成的片岩、片麻岩中也可以形成堇青石。

当酸性侵入岩或基性侵入岩侵入到泥质岩层中时，由于同化混染作用，可以形成堇青石。

［鉴定特征］ 与石英的区别，是颜色显浅蓝色，玻璃光泽而非油脂光泽。确切的鉴定应借光性测定。

三、电气石族

电气石 Tourmaline （Na，Ca）(Mg，Fe，Li，A1)$_3$A1$_6$[Si_6O_{18}](BO_3)$_3$(OH，F)$_4$

［化学组成］ 电气石是一种组成成分比较复杂的矿物，以含 B 为特征。主要有三个端员组份：

锂电气石 Na(Li，A1)$_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH，F)_4$

黑电气石　$NaFe_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH，F)_4$

镁电气石　$NaMg_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$

如果以通式表示时，则应为 $NaR_3Al_6[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$。其中只为 Mg^{2+}，Fe^{2+}或$(Li^{+}+Al^{3+})$。但是也可以含 Mn^{2+}，称之为锰电气石。如果镁电气石组份中的 $Na^{+}Al^{3+}$被 $Ca^{2+}Mg^{2+}$所置换时，则形成钙镁电气石 $CaMg_4Al_5[Si_6O_{18}](BO_3)_3(OH)_4$。黑电气石与镁电气石之间，以及黑电气石与锂电气石之间，均为完全类质同象系列。但锂电气石和镁电气石之间，则为不完全类质同象。此外，电气石中尚可含有少量的 Cr^{3+}、Fe^{3+}、K^{+}。K^{+}取代 Na^{+}，而 Cr^{3+}及 Fe^{3+}则取代其中的 Mg^{2+}、Fe^{2+}和 Al^{3+}。附加阴离子一般以$(OH)^{-}$为主，但可有 F^{-}，尤其是锂电气石中，含 F^{-}较高。

[晶体参数和结构]　三方晶系。对称型 $L^3 3P$。晶胞参数分别为：

锂电气石　a_o＝1.581 nm，　　c_o＝0.7085 nm；

黑电气石　a_o＝1.591 nm，　　c_o＝0.7210 nm；

镁电气石　a_o＝1.600 nm，　　c_o＝0.7135 nm。

电气石的晶体结构，经不同学者作过结构分析，其结果颇有分歧。但是大家都肯定硅氧四面体连接成六方环，因此是环状结构硅酸盐。关于电气石结构的解释，已知有三种模式。今介绍比较公认的模式如下：$[SiO_4]$四面体组成$[Si_6O_{18}]^{12-}$六方环，而 Mg^{2+}与 O^{2-}及$(OH)^{-}$组成层状的氢氧镁石型结构，三个$[Mg\text{-}O_4(OH)_2]$与六方环相接，共用$[SiO_4]$角顶上的一个 O^{2-}。三个八面体的交点，适位于六方环的中轴线上，被$(OH)^{-}$所占据。在该$(OH)^{-}$离子的对角处，也是$(OH)^{-}$离子的所在。六方环与氢氧镁石层之间，有呈三次配位的$[BO_3]$三角形存在其间，与八面体层共用一个 O^{2-}。如图 13—71A 所示。这样复杂的络阴离子，彼此间又借 Al^{3+}离子相连。Al^{3+}作六次配位，形成$[Al\text{-}O_5(OH)]$八面体，它与八面体层上的$[Mg\text{-}O_4(OH)_2]$八面体共用一棱，状如图 13—71B 所示。整个结构沿 c 轴方向的排布情况见图 13—71C。由图中可明显地看到，c 轴方向是一个三次螺旋轴，配位数为 9 的 Na^{+}位于六方环的上方空隙处。这样的结构分析是基于镁电气石的资料作出的，其由[SiO_4]所形成的六方环呈复三方形。但是对锂电气石分析结果，证明六方环是正六方形而非复三方形，如图 13—71E 所示。而镁电气石的晶体结构，则如图 13—71D 所示。如果这两种结构分析是正确的话，那就表明，由于 Li^{+}、Al^{3+}与 Mg^{2+}不同，对晶格产生不同的影响，所以有此种差别。而一般的黑电气石，其组份介乎两者之间，其结构可能两种情况都有。

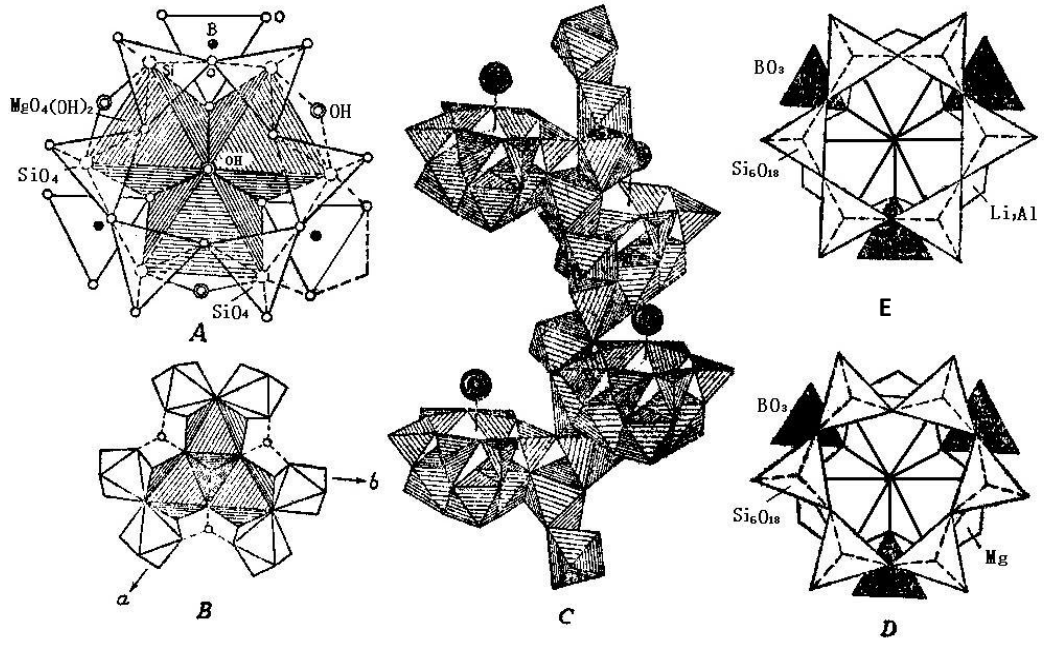


图 13－71　电气石晶体结

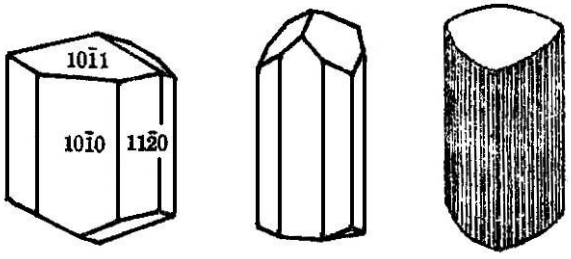


图 13－72　电气石晶形

[形态]　单晶体呈短柱状、长柱状或针状。最常见的单形是$\{10\bar{1}0\}$、$\{11\bar{2}0\}$两种柱面。前者为三方柱，后者为六方柱。柱面上常有纵纹，并因而使晶体的横断面呈弧线三角形（图 13－72）。集合体成放射状或纤维状，少数情况下成块

状或粒状。

［物理性质］ 电气石的颜色多种多样，与所含成分有关。含 Fe 高者旦黑色，所以黑电气石一般呈绿黑色至深黑色。锂电气石常呈蓝色、绿色或淡红色，也有呈无色者。锂电气石之所以呈红色是由于含 Mn^{2+}，而绿色是由于含少量 Fe^{2+}，黄绿色则是因为含微量的 Fe 中又以 Fe^{3+}为主。镁电气石的颜色变化于无色到暗褐色之间，也是由于含 Fe 量不同所致。纯粹的镁电气石无色，随着 Fe 含量的增高而逐步变深。电气石又可因呈现的颜色不同而分出若干亚种，如无色电气石(白碧硒)、红电气石、蓝电气石等。此外在同一个电气石晶体上，还会出现不同颜色所组成的水平环带，或 c 轴的两端呈现不同的颜色。此种现象在其他矿物中较为少见。玻璃光泽。硬度 7。无解理。参差状断口。比重 3.03—3.10（锂电气石）；3.10－3.25（黑电气石）；3.03—3.15（镁电气石）。电气石还有明显的压电性。

［成因和产状］ 锂电气石和黑电气石主要产于花岗伟晶岩和气成一高温热液脉中。电气石的大量出现，意味着硼的作用强烈。在伟晶岩形成的不同阶段，会有不同颜色的电气石形成。高温时生成黑电气石，低至 290℃±时形成绿色电气石，更低至 150℃±时则形成红色电气石。伟晶岩的分带现象很普遍，在不同的带中，往往出现不同色调的电气石。

镁电气石一般存在于变质岩中。

电气石作为碎屑矿物见于沉积岩中，有时还可在自生作用过程中围绕先前形成的颗粒加大。

［鉴定特征］ 电气石以其形态、横切面形状、柱面上纵纹作为鉴定特征。色泽鲜艳者，颜色有带状分布规律者，更易认识。

［主要用途］ 色泽美丽的电气石可作宝石。也是制作特种陶瓷和功能陶瓷常用的原料。

第四节　链状结构硅酸盐分述

链状结构硅酸盐有单链双链之别。辉石族是单链的典型代表，此外尚有硅灰石、蔷薇辉石等。角闪石族是双链的典型代表。硅线石按结构特征亦属双链之列，但根据化学组成、产出条件等因素考虑，我们已将它放在岛状结构硅酸盐的蓝晶石族中一并描述。

一、辉石族

辉石族矿物是最主要的造岩矿物之一。中基性深成岩，各种火山岩及许多变质岩中均含有辉石。辉石可以结晶成正交晶系或单斜晶系，因此可以进一步分为两个亚族，一为正辉石亚族，一为斜辉石亚族。

辉石族矿物的一般化学式可以用 $W_{1-p}(X,Y)_{1+p}Z_2O_6$ 表示。式中 W＝Ca^{2+}，Na^{+}；X＝Mg^{2+}，Fe^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}，Li^{+}；Y＝$A1^{3+}$，Fe^{3+}，Cr^{3+}，Ti^{3+}；　Z＝Si^{4+}，Al^{3+}。正辉石亚族的化学组成比较简单，其中 $p\approx 1$；亦即无较大的阳离子存在，$A1^{3+}$、Fe^{3+}等三价离子也极少，Z 中也仅 Si^{4+}而已。但在斜辉石亚族中，就比较复杂。p 的变化自 0 到 1，X 及 Y 的组分均广泛地存在着类质同象置换现象。由于 W 及 X、Y 的变化。相应地需要有部分的 Si^{4+}被 $A1^{3+}$所取代，使斜辉石中出现了铝硅酸盐分子。如果从类质同象关系上进行分析时，可以把辉石族矿物大体上分为下列九个端员组份：

1．$Mg_2[Si_2O_6]$　　顽火辉石或斜顽辉石
2．$Fe_2[Si_2O_6]$　　正铁辉石或斜铁辉石
3．$CaMg[Si_2O_6]$　　透辉石
4．$CaMn[Si_2O_6]$　　钙锰辉石
5．$CaFe[Si_2O_6]$　　钙铁辉石
6．$LiAl[Si_2O_6]$　　锂辉石
7．$NaAl[Si_2O_6]$　　硬玉
8．$NaFe[Si_2O_6]$　　霓石
9．$NaCr[Si_2O_6]$　　铬辉石

根据结构中阳离子的特点，顽火辉石与正铁辉石结晶成正交晶系，紫苏辉石是二者的类质同象混晶。但所有这 9

个成员都可结晶成单斜晶系，多数端员和端员之间又可形成类质同象混晶，使斜辉石的成分复杂化。其中出现最广的是斜顽辉石、斜铁辉石、透辉石及钙铁辉石四种组份。

锂辉石 $LiAl[Si_2O_6]$和产自陨石中的极为稀见的陨铬辉石 $NaCr[Si_2O_6]$与其他成员之间，没有类质同象关系。从地质意义上看，二者的产出条件也与以上各种组份很不相同，因而宜分别对待。陨铬辉石属于陨石矿物，在地质体中很少遇到，故不作介绍。

辉石的晶体结构，最突出的地方是每一硅氧四面体均以两个角顶与相邻的硅氧四面体连接，形成沿一个方向无限延伸的单链。链与链之间借 Mg、Fe、Ca、A1 等金属离子相连。链的方向即 c 轴的方向。链上的重复周期约 0.53 nm，与辉石的晶胞参数 c_o 相当。链与链之间有两种不同大小的空隙，小者记为 M_1，大者记为 M_2。如果阳离子大小相当，则任意占据某一空隙；若阳离子大小不等，则较大的阳离子优先占有 M_2，Na、Ca 即如此，而 Mg、Fe 则占有 M_1。阳离子大小不同时，影响晶胞参数和对称程度，所以只有不含或少含 Ca、Na 等阳离子的辉石，才有可能结晶成正交晶系，否则就结晶成单斜晶系。

由于不同的阳离子占据 M_1 和 M_2 位置时可以有选择性，因此辉石晶体结构可有不同的有序度。

辉石的这种结构特征，很好地说明了辉石的晶体形态呈柱状延伸，且{110}晶面很发育，以及有较完好的柱面解理；当组成成分不同的辉石在高温条件下混溶，而到低温阶段离溶属时，它们能沿{100}或{00l}方向形成有规律的连生体。

正辉石亚族(斜方辉石亚族)

本亚族矿物是由顽火辉石 $Mg_2[Si_2O_6]$和正铁辉石 $Fe_2[Si_2O_6]$两个端员组分构成的完全类质同象系列，其中间成员为古铜辉石和紫苏辉石。

顽火辉石　$Mg_2[Si_2O_6]$

古铜辉石　$(Mg，Fe)_2[Si_2O_6]$

紫苏辉石　$(Mg，Fe)_2[Si_2O_6]$

[化学组成]　含 $Fe_2[Si_2O_6]$分子在顽火辉石中<10%，古铜辉石为 10 一 30%；紫苏辉石则为 30—50%。组成成分中经常含有 Al、Ca、Mn、Fe^{3+}、Ti、Cr、Ni 等元素，但这些元素的总量均不超过 10%。Cr 及 Ni 在富镁的成员中较高，而 Mn 则在富铁的成员中较高。正辉石结晶温度较高者含 Ca 略高，反之则低。一般情况下，正辉石含 $A1_2O_3$ 仅在 3—4%以下；但在个别变质岩中，有高达 8%以上者。

[晶体参数和结构]　正交晶系。对称型 $3L^23PC$。顽火辉石的晶胞参数为 a_o＝1.8228nm，b_o＝0.8805nm，c_o＝0.5185nm。正铁辉石的晶胞参数为 a_o＝1.8433nm，b_o＝0.9060nm，c_o＝0.5258nm。古铜辉石和紫苏辉石的参数介乎其间，随组分中铁含量的增大而稍有增大。顽火辉石的晶体结构（图 13－73）中的$[Si_2O_6]$链沿 c 轴方向无限延伸，链与链之间所形成空隙，被二价阳离子占据。

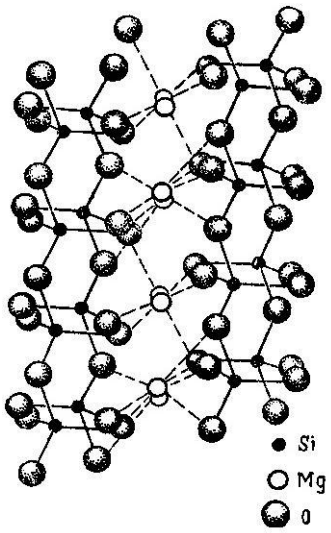


图 13－73　顽火辉石晶体结构

[形态]　单晶体通常呈平行 c 轴延伸的短柱状。常见单形有{100}、{210}、{010}、{001}、{110}、{211}等。在岩石中常呈不规则的粒状，散布于整个岩石里。常与斜辉石亚族矿物形成有规则的定向附生体。

[物理性质]　颜色随 Fe 含量的增高而加深。顽火辉石为无色或带浅绿的灰色，也有褐绿色或褐黄色；紫苏辉石呈绿黑色或褐黑色；古铜辉石则呈特征性的古铜色，故名。玻璃光泽。硬度 5—6，{210}解理完全。比重随含 Fe 量的增高而增大，顽火辉石在 3.15 左右，紫苏辉石 3.3—3.6，古铜辉石介于两者之间，至于正铁辉石则可达 3.9。

[成因和产状]　顽火辉石和紫苏辉石是正辉石亚族中最常见的矿物。它们既可是岩浆结晶作用的产物，也可是变质作用的产物。在岩浆岩中，随着 SiO_2 含量的增高，正辉石亚族矿物成分中 Fe 的含量将有所增加，Mg 的含量将有所降低。因此在纯橄榄岩或苦橄岩中，以顽火辉石、古铜辉石为主，在辉石岩、斜长岩中，则以古铜辉石、紫苏辉石为主。正辉石亚族矿物也经常在钙碱性火山岩，如安山岩及粗面岩中产出。

正辉石亚族矿物也是变质程度较深的变质岩中常见的矿物。此外，当泥质岩石遭受接触变质时，原来存在的绿泥石或黑云母等矿物将会分解，并形成本亚族矿物。因此在接触变质带里，它们的出观，表明变质程度已经转入较高级阶段。

本亚族矿物，尤其是富镁的，时常蚀变成蛇纹石。有时可以形成带有古铜色光泽的纤维蛇纹石集合体，特称为绢石。有时蚀变成浅绿色纤维状的角闪石集合体，特称为纤闪石。它们在岩石中经常呈辉石的假象。

［鉴定特征］ 短柱状形态，两组近于正交的完好解理。但与斜辉石亚族矿物的区别，一般须依靠光性测定。

斜辉石亚族(单斜辉石亚族)

透辉石　　$CaMg[Si_2O_6]$

钙铁辉石　$Ca(Mg，Fe)[Si_2O_6]$

［化学组成］ 透辉石与钙铁辉石形成完全类质同象，其中间成员为次透辉石和铁次透辉石。组成成分中经常混有一定数量的 Al 与 Mn。Mn 的含量随原组份中 Fe 含量的增高而增高。此外还可含有少量的 Cr、Ni、Zn 等。

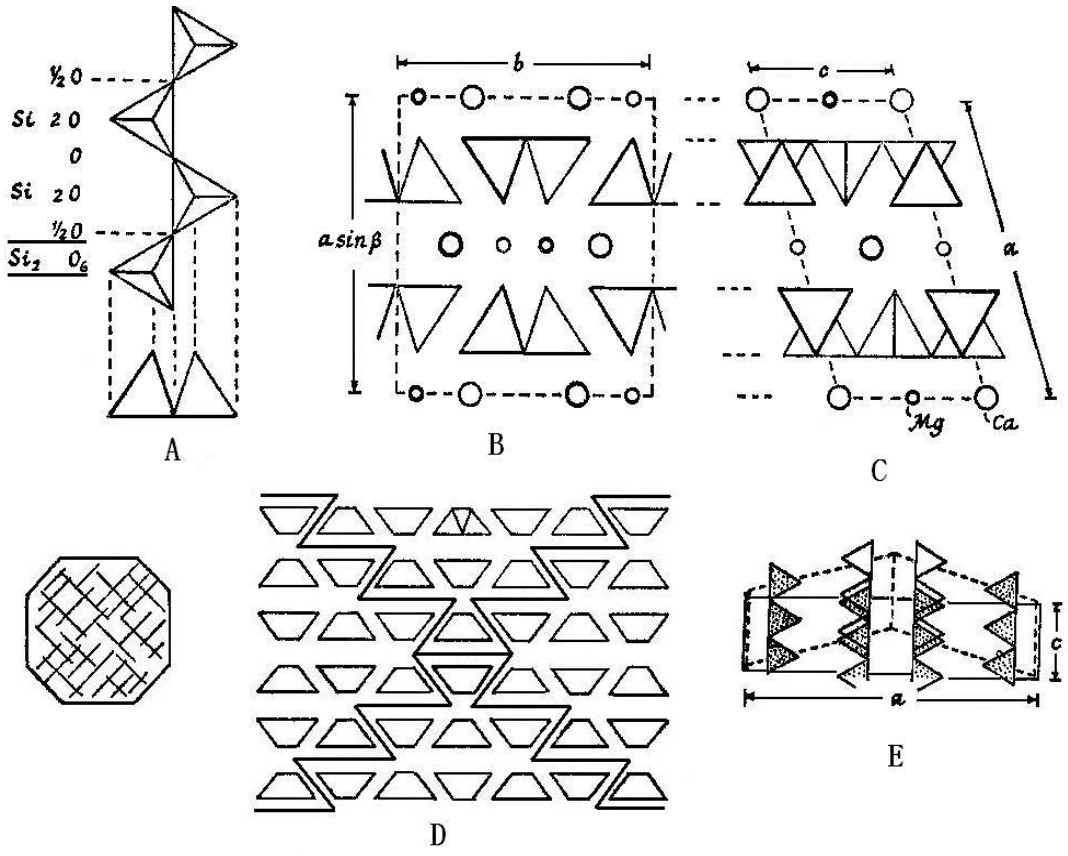


图 13－74　透灰石晶体结构

［晶体参数和结构］ 单斜晶系。对称型 L^2PC。透辉石晶胞参数为 a_o＝0.973nm，b_o＝0.891nm，c_o＝0.525nm，β＝105°50′。

晶体结构如图 13－74 所示。在结构中存在两种空隙类型：一是空隙较小 M_1 空隙；另一类是较大的 M_2 空隙。M_1 空隙，被 Mg^{2+}、Fe^{2+} 占据。M_2 被 Ca^{2+}占据。M_1 中的 Mg^{2+}离子作六次配位，而 M_2 里的 Ca^{2+}，则作八次配位。这里仅将单位晶胞中的部分结构绘在图上。图 13—74 D 表示解理方位，其中折线的方向示{110}解理所在，因为只有沿着这个方向才较易分裂。可以看出，该矿物发育二组解理。

［形态］ 单晶体呈短柱状。由于{100}、{010}及{110}晶形特别常见，所以横切面多呈正方形或截角的正方形。常依(100)成接触双晶或聚片双晶。也有依(001)作双晶者，但较少。集合体成致密块状或粒状。

［物理性质］ 纯粹的透辉石应为无色，含杂质时可染成其他颜色；如含 Fe 稍高，则呈绿色。钙铁辉石因含铁高，多呈深绿色至墨绿色，氧化后呈褐色或褐黑色。色浅者透明度较高。透辉石的条痕为白色，而绿色钙铁辉石则微具浅绿色。玻璃光泽。硬度 5.5—6。{110}解理中等至完全，解理交角 87°。有时具(100)裂理，特别称

为异剥石。比重随组份中的 Fe 含量多寡而有增减。透辉石在 3.22—3.38 间，钙铁辉石在 3.50—3.60 间。

［成因和产状］ 透辉石是典型的变质矿物之一。当碳酸盐岩层遭受接触变质时，经常形成大量的透辉石或次透辉石。一般都认为早期透辉石的形成代表了干夕卡岩化阶段。与透辉石形成的同时，在镁质大理岩中，也可以有镁橄榄石的形成。如果温度更高，透辉石与镁橄榄石又可相互作用形成钙镁橄榄石。

区域变质作用中很少有透辉石形成，但是在较高级的变质相中，也会有次透辉石的形成，只不过不及普通辉石那样普遍而已。

［鉴定特征］ 透辉石以其特有的辉石型解理以及短柱状形态，较浅的颜色为特征。钙铁辉石则颜色较深，风化表面常呈褐色。与同族矿物的区别，一般宜用光性数据作识别依据，有时还需要化学分析资料，才能准确。

普通辉石 kugite （Ca，Mg，Fe，A1）$_2$［（Si，A1）$_2$O$_6$］

［化学组成］ 普通辉石的化学式也有写成 Ca（Mg，Fe，A1）［（Si，A1）$_2$O$_6$］，这是因为，从晶体结构上讲，这种写法比较合理，说明 Ca 不能被 Mg、Fe 等取代，但是实际分析资料表明，其中 Ca 的原子个数往往不足 1，而在 0.8 左右，有时可以低到 0.6 以下。因而一般采用（Ca，Mg，Fe，A1）$_2$［（Si，A1）$_2$O$_6$］的写法。这样可以表现在晶体结构中 Ca 的不足部分，将被 Mg、Fe 等离子填补。正常的普通辉石可以看成是由透辉石组份作主体，混入了一定量的（Mg，Fe）$_2$［Si$_2$O$_6$］分子和所谓 A1$_2$［A1$_2$O$_6$］分子而形成。由于后二者的加入，使 Mg、Fe 以及 A1 的含量增高，Ca 及 Si 降低。通常普通辉石中 $A1_2O_3$ 含量在 2.5—4.0％之间，如果普通辉石中 Fe 含量超过 Mg 时，则 $A1_2O_3$ 的含量降至 1. 5—3. 0%。个别的普通辉石含 $A1_2O_3$ 特高，可以达到 8%以上，与此相应，Fe^{3+}和 Ti^{3+}的含量也有所增高。因此，可以推断，这种特高的 $A1_2O_3$ 含量，其中当有一部分 Al 取代[SiO_4]中的 Si，用以平衡电荷之不足。普通辉石中含钛高者，又名钛辉石。钛辉石中 TiO_2 含量一般在 3—5％之间，少数特高者可以达到 8％以上。

普通辉石中常含有 Fe^{3+}，其 Fe_2O_3 含量往往不超过 3％。深成岩中辉石的 Fe^{3+}含量往往不及喷出岩中的 Fc^{3+}含量高。

此外，在普通辉石中尚可有 Cr、Mn、Ni 等元素出现。富镁的普通辉石可含有较多的 Cr 及 Ni，富 Fe 者则可含有较多的 Mn。由于富镁的普通辉石结晶早，因而可以含有较多的 Cr、Ni、V、Co、Cu 等元素，而富铁的普通辉石结晶较晚，因此在岩浆晚期较富集的元素如 Li、Y、La 等元素，就相对地富集于富铁的普通辉石中。

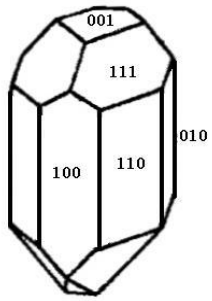


图 13－75
普通辉石晶形

［晶体参数和结构］ 属单斜晶系。对称型 L^2PC。a_o≈0.98nm，b_o≈0.90nm，c_o≈0.525nm，β ＝105°。辉石的晶体结构与透辉石相似，但由于组成成分的变易，遂引起晶胞参数的变化。值得注意的是这种变化对 c_o 的影响很不明显，对 b_o 则比较显著，对 a_o 也有影响，因此根据 b_o 的变化可以测知其组成成分。

［形态］ 单晶体呈短柱状（图 13－75）或呈平行{100}的板状，少数呈三向等长形。与透辉石不同之点是{110}柱面较{100}及{010}轴面发育，所以横切面常近于呈正八边形。依（100）而成的简单接触双晶或聚片双晶较常见；依（001）而成的聚片双晶则较少见。集合体呈粒状块体。

［物理性质］ 绿黑色或黑色，少数情况下呈暗绿色或褐色。玻璃光泽。硬度 5.5—6。{110}解理完全或中等，交角 87°。有时见到有{100}或{010}的裂理。斜辉石具有密集的（100）裂理者，统称为异剥石。

［成因和产状］ 普通辉石是火成岩中极为普遍的造岩矿物之一，尤其在辉长岩—玄武岩类岩石中最为常见。此外，在某些超基性或中性岩石内也广泛出现。有些岩石中可以同时有两种辉石，其中之一多属普通辉石，而另一种则往往是正辉石或贫钙的斜辉石。在岩浆结晶分异过程中，早期析出的辉石往往富镁，越晚则越富铁。

普通辉石亦见于陨石中。

辉石常蚀变为绿泥石和纤闪石。蚀变作用初沿边缘或解理缝或其他裂隙进行；强烈时，则全部被交代，形成假象。

［鉴定特征］ 普通辉石常利用其短柱状形态，横切面常近于呈正八边形，黑色和{110}解理交角接近直角作为鉴定特征。普通辉石最易与普通角闪石相混，仔细观察其解理角的不同，是比较可靠的识别依据。至于普通辉石与同族其他矿物的区别，需借光性测定。

锂辉石 Spodumene LiAl［Si$_2$O$_6$］

［化学组成］ 蚀辉石的组成往往接近于理想情况。分析资料证明其中的 Si 很少被 Al 所置换。锂辉石中可以含有少量的霓石和硬玉分子。此外也可以含微量的 K。

［晶体参数和结构］ 锂辉石的晶体结构以及晶系等，均与透辉石相同。但晶胞参数相差较大，a_o≈0.950nm，b_o≈0.830nm，c_o≈0.524nm，β ≈110°20′。锂辉石受热至 900℃以上时可以转变成四方晶系的β —锂辉石，因此常温常压下的锂辉石又名α —锂辉石。

［物理性质］ 无色或灰白色，可因含杂质而带有其他色调，如黄、绿、紫等色。有一种翠绿色的锂辉石，名叫翠绿锂辉石，呈色的原因是含微量的 Cr。另一种紫锂辉石呈紫色，是由于含少量的 Mn 所致。硬度 6.5—7。{110}解理完全或中等。解理交角同其他斜辉石。可有(100)裂理。比重 3.03—3.22。

［成因和产状］ 锂辉石产于花岗伟晶岩中，与绿柱石、电气石、锂云母、钠长石、石英等共串。多见于核心带与边缘带之间的过渡带内，是伟晶岩中锂矿化阶段的产物。有时可以形成粗大晶体。

［鉴定特征］ 锂辉石色浅，仅产于伟晶岩中。与硬玉的区别，可以借焰色反应(染火焰呈红色，系锂的反应)相识别。与浅色的角闪石和磷锂铝石可以解理交角相区别。

［主要用途］ 提炼锂的矿物原料之一。色彩鲜艳且透明的锂辉石，如紫锂辉石和翠绿锂辉石，可作宝石。作为助熔剂广泛应用于普通陶瓷、电瓷、特种陶瓷、功能陶瓷材料及玻璃材料中。

二、角 闪 石 族

角闪石族矿物属干典型的双链结构，成分复杂。既可以结晶成正交晶系，也可以是单斜晶系。前者属于正闪石亚族，后者属于斜闪石亚族。与辉石族矿物相比较，本族矿物无论在结构上，组成成分上以及物理性质等方面均有许多类似之处。

角闪石族矿物的晶体结构，可以透闪石 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 为例来说明。本族其余的矿物，仅组份有某些差异，或则是结构有少许变化而已。

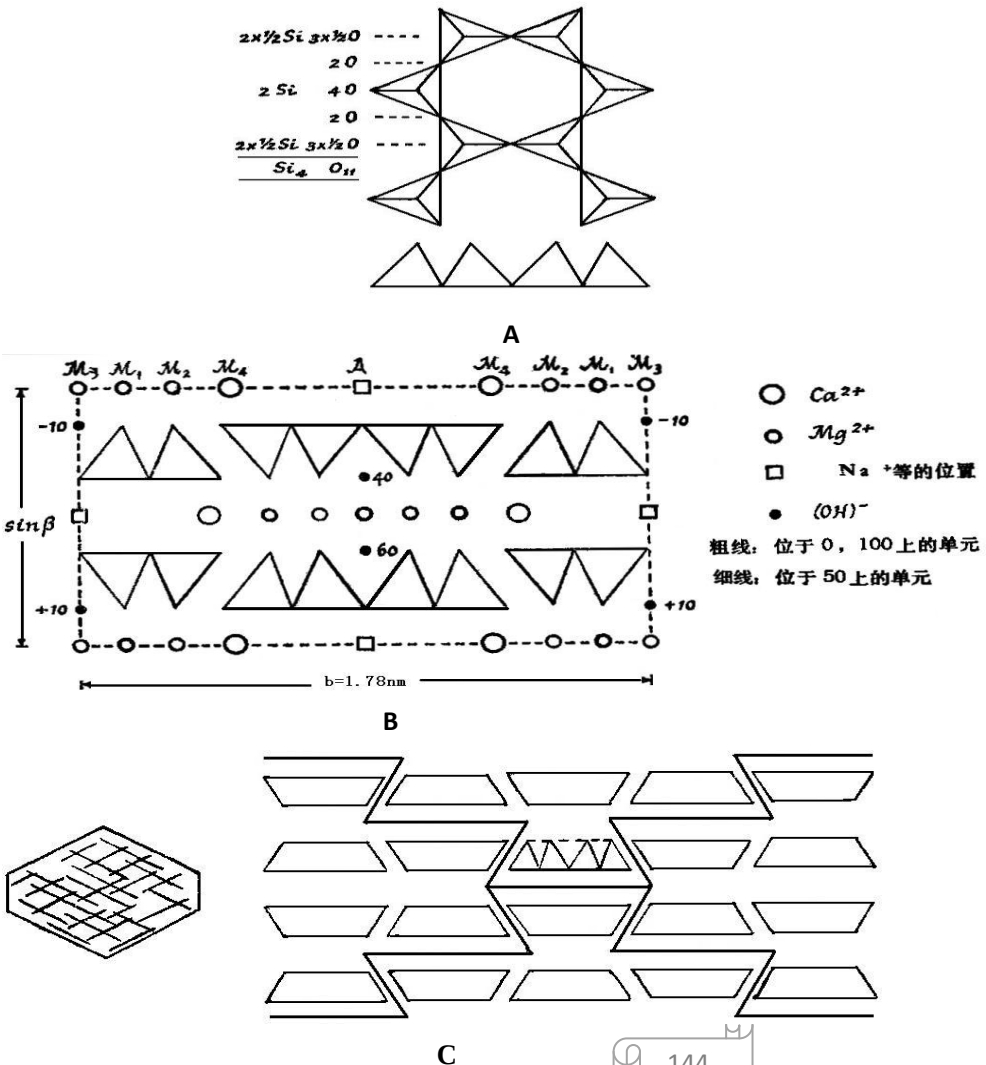


图 13－76 透闪石晶体结构

图 13—76 是以[(Si，A1)$_4$O$_{11}$]配位多面体形式绘制而成的简图。从图中可以看出，链与链之间是借位于 A、M_1、M_2、M_3、M_4 上的阳离子相互连接起来的，而链与链之间连接最弱的地方则如图 24—48C 中折线所示之处。从宏观上看，折线所代表的平面即{110}方向，其间夹角等于 56°，这便是角闪石族矿物特征的解理交角。A、M_1、M_2、M_3、M_4 等实际上是链与链之间的空隙。可以看出，这几种空隙并不相同。M_1 及 M_2 正好位于四面体角顶相对的位置上，空隙最小。M_3 位于角顶相对的空间里，但适处中心，偏离角顶较远，故空隙略大。M_4 是四面体底面相对的位置，空间比前几种均大。A 位于两个相邻的 M_4 之间，空隙最大。由于这些空隙大小不同，因此不同大小的阳离子就会分别占有不同的空隙。在透闪石里，最大的阳离子是 Ca^{2+}，占据 M_4；Mg^{2+}则占用 M_1、M_2、M_3 等三种较小的空隙；A 的位置是空缺的。但是在一些碱性角闪石里，会出现半径较大而电荷又较小的 Na^+ 离子，这种离子一般占有最大的空隙。所以，角闪石的晶体结构可以看成是由两层角顶相对的[(Si，A1)$_4$O$_{11}$]链，夹有“氢氧镁石”型结构层作夹心的结构单位组成的。这种结构单位相互堆砌，彼此间借较大的阳离子如 Ca^{2+}、Na^+等以及$(OH)^-$连结起来，其中以 Ca^{2+}为主。Ca^{2+}体积较大，适应于 M_4 的位置，作八次配位，这种结构属单斜晶系。如果组成成分中缺少 Ca^{2+}，而仅有 Mg^{2+}时，所有的 M_1、M_2、M_3 及 M_4 均被 Mg^{2+}占据，就 M_1、M_2、M_3 而言，由于空隙大小相差不大，所以仍能保持原有透闪石的结构。但是占有 M_4 时，由于 Mg^{2+}的体积较小，就不再能保持原有透闪石的结构了。于是堆积方式必须作适当调整，这样就使原来属于单斜晶系的结构，转变而成为正交晶系。这种调整，实质上只是结构单位平行于(010)方向作适当位移而已，从整个结构来说，变化并不大，所以正闪石和斜闪石的 b_o、c_o 相近。

角闪石族矿物的一般化学式可以根据上述结构情况，用 $X_{2\text{-}3}Y_5Z_8O_{22}(OH)_2$ 表示。式中 X=Ca，Na，K，Mn，相当于 M_4 和 A 位置中半径较大的阳离子；Y=Mg，Fe^{2+}，Fe^{3+}，Al，Ti，Cr，Li 等，相当于 M_1、M_2 和 M_3，位置中半径较小的阳离子；Z=Si 及 Al，但 Al 的含量不超过 Si+Al 总数的 1/4。此外$(OH)^-$附加阴离子有时可被 F^-、Cl^-、甚至 O^{2-}等所置换。

角闪石族矿物组成成分之间类质同象置换现象极其复杂多样。除了 Fe⇔ Mg 之间置换之外，还有其他许多形式。如果以透闪石作基础，通过不同置换，可以演化成多种其他组份。

斜闪石亚族(单斜角闪石亚族)

透闪石　Tremolite　$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

阳起石　Actinolite　$Ca_2(Mg，Fe)_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

[化学组成] 透闪石、阳起石化学组成的差异在于 Fe 含量的不同。如果 Fe/(Mg+Fe)＜10％时，属透闪石；大于 10％时则属阳起石。因此这一系列矿物，实质上应视为 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 和 $Ca_2Fe_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 两种组份的类质同象系列。如果该系列中发生了 A1Al→(Mg，Fe)Si 的取代现象时，则逐步向普通角闪石过渡。一般说来，在透闪石、阳起石中，Al 的含量不应过高，它取代分子式中 Si 的原子数不应超过 0.5。这是透闪石、阳起石与其他斜闪石，尤其是普通角闪石的重要区别之一。透闪石和阳起石中含 Na、K 极少，有时可含有少量的 Mn。附加阴离子以 OH^-为主，但也有 F^-、Cl^-的存在。

[晶体参数和结构] 属单斜晶系。对称型 L^2PC。a_o≈0.985nm，b_o≈1.8lnm，c_o≈0.53nm，β ≈104°50′。晶体结构见角闪石族描述。

[形态] 单晶体呈长柱状、针状，有时呈毛发状，平行 c 轴延伸。通常成放射状或纤维状集合体。其纤维状体类如石棉者，叫做透闪石石棉或阳起石石棉。如果形成坚硬致密的块体，并具刺状断口时，称做软玉。依(100)而成的简单接触双晶或聚片双晶较常见。

[物理性质] 透闪石呈白色或灰色。阳起石为绿色、浅灰绿色或墨绿色，视 Fe 的含量不同而不同。硬度 5—6。具{110}中等解理，解理交角 56°。有时可见(100)裂理。比重随 Fe 的含量之增高而增加，在 3.02—3.44 之间。不溶于酸。

［成因和产状］ 透闪石是不纯灰岩或白云岩遭受接触变质的产物。原岩中的白云石或含镁方解石与硅质相互作用而形成透闪石。变质程度增高时，透闪石不再稳定，向透辉石转化。如果原岩中缺 SiO_2 时，则可形成橄榄石。所以镁质碳酸盐岩层经受接触变质时，可以出现明显的分带现象，即透闪石与橄榄石或透辉石有随距接触带远近互为消长的情况。在区域变质作用中，也有透闪石或阳起石的形成。主要由不纯灰岩、基性或超基性岩以及硬砂岩等变质而成，属于典型的绿片岩相产物。

［鉴定特征］ 透闪石及阳起石均具有角闪石式的解理，呈长柱状至纤维状，透闪石色浅，阳起石经常呈绿色，是其主要鉴定特征。透闪石与硅灰石肉眼较难识别，但后者遇浓 HCI 能分解而区别于透闪石。

［主要用途］ 透闪石石棉和阳起石石棉是工业石棉的矿物原料之一。

三、硅灰石族

硅灰石 Wollastonite $Ca_3[Si_3O_9]$

［化学组成］ CaO 48.25，SiO_2 51.75。组份中的 Ca 可被少量的 Fe、Mn 及 Mg 所置换。

［晶体参数和结构］ 属三斜晶系。其对称型为 C。a_o＝0.794nm，b_o＝0.732nm，c_o＝0.707nm，α ＝90° 03′，β ＝95° 17′，γ ＝102° 28′。$CaSiO_3$ 有三种同质多象变体，其中两种为低温变体，即三斜晶系的硅灰石和单斜晶糸的付硅灰石，后者较少见；另一种高温变体结晶成假正交晶系，实际上为三斜晶系，在自然界极少见。硅灰石的晶体结构是一种单链结构（图 13－77），每一硅氧四面体均以两个角顶与相邻四面体连接。但它与辉石的单链不同，其一维连续的单链平行于 b 轴延伸，其排列方式每隔三个四面体重复一次，且其中仅有一个四面体的棱平行于链的方向。Ca^{2+}离子作六次配位，形成配位八面体。八面体以棱相连，彼此偏斜。

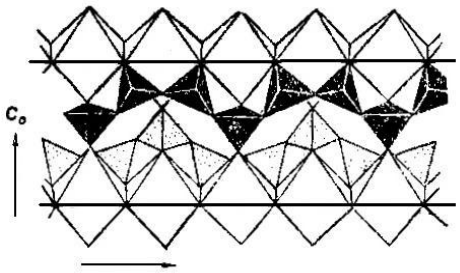


图 13－77 硅灰石晶体结构

［形态］ 单晶体沿{001}或{100}延展成板状或片状，但极为罕见。多呈片状、放射状纤维状或块集合体，尤以纤维状最常见。双晶常见，以轴为双晶轴，(100)为接合面，形成接触双晶。

［物理性质］ 色白至灰白，偶而呈黄、绿、棕色。玻璃光泽，但在解理面上可呈珍珠光泽。硬度 4.5—5。解理平行{100}完全，{001}及{102}中等。比重 2.87—3.09。遇浓 HCl 可以分解，并形成絮状物，这是与透闪石不同的地方。

［成因和产状］ 硅灰石常见于不纯灰岩的接触变质带内，由 SiO_2 与方解石反应而成：$CaCO_3+SiO_2 \rightarrow CaSiO_3+CO_2$

根据实验可知，降低 CO_2 的分压时，形成温度当可下降。因此近地表或断裂附近，CO_2 可迅速逸去，促使 CO_2 的分压下降，有利于硅灰石在较低的温度下形成。温度增高时，硅灰石成为不稳定，将转变成灰硅钙石和斜硅钙石。副硅灰石很少产出，可与硅灰石一同出现于接触变质带中。硅灰石也可以由含钙质的岩层经区域变质作用形成，但不及接触变质作用重要。

［鉴定特征］ 硅灰石以其片状或纤维状形态，浅色，解理交角，多产于接触变质带，作为特征。

第五节 层状结构硅酸盐分述

层状结构硅酸盐中的络阴离子，可以看成是由链状络阴离子进一步相互连接而成。两个单链相互平行连接时，可形成双链；如无限数的单链在同一平面内平行地连接起来，构成层状结构的络阴离子了。常见的单链和双链有辉石型和角闪石型，但是单链结构还有硅灰石型和蔷薇辉石型等，它们也可相连，形成层状结构。一种稀见矿物水硅钙石 $Ca_3[Si_6O_{15}]$•6H20 便是由硅灰石型的链相互连接而成的层状结构硅酸盐。这里阐述的结构关系，是按照演化的方式来描述的，它可以表明结构间的联系。但是就本质而言，所谓层状结构，只是硅氧四面体分布在一个平面内，而且是彼此相连的，只要符合这一点，便属于层状结构硅酸盐之列。但在层状结构硅酸盐中，还有一些特殊类型，如葡萄石便是一例。葡萄石的晶体结构属于层状与架状之间，可以称之为过渡类型的层架状结构。

层状结构里的每个硅氧四面体，有三个角顶上的氧都是与相邻的硅氧四面体共有的，它们的电荷已经达到平衡(如有 Al 代替 Si 时例外)；只有剩下的一个未被公用 O^{2-}（有时被 OH^-所取代)才有自由负电荷存在，能与其他阳离子相结合。由于[SiO_4]相互连接成层，因而阳离子的配位多面体也连接成层状分布。基于[SiO_4]所组成的层状结构有一定的排列形态，具有自由电荷的氧离子的空间位置不能任意变动，所以与之配位的阳离子的大小及电荷，就有了局限性。在常见的层状结构中，能与硅氧四面体层直接相接的阳离子，只能是 Mg^{2+}、Al^{3+}-Li^+、Fe^{2+}、Fe^{3+}等少数几种。因为只有这几种阳离子，才能形成大小合适的八面体层，而与硅氧四面体相接。

在层状结构硅酸盐中，其层状络阴离子可有不同的形式，但最常见的基本上只有一种，如图 13—58 所示。其硅氧四面体连接成具六方环状网孔的层，具自由电荷的活性氧均位于层的同一侧。此外，也有呈四方和复四方形网孔的硅氧四面体层，但罕见，仅在鱼眼石、水硅钙石等个别矿物中存在。至于配位多面体连成的结构层，由于 Mg^{2+}、Fe^{2+}均为二价，Al^{3+}、Fe^{3+}均为三价，而在相当于每个硅氧六方环网孔的范围内，最多只能容纳三个配位八面体，因此当三个八面体位置均被二价阳离子占据时，便称为三八面体型结构；若全由三价阳离子充填时，必有一个位置是空缺，故称为二面体型结构。如二价和三价阳离子共同存在时，则属于上述二者之间的过渡类型。

上述的硅氧四面体层以及铝氧八面体层或镁氧八面体层等是层状结构硅酸盐的晶体结构中的基本结构层，基本结构层与基本结构层彼此相接，则形成结构单元层。这种结构单元层有两种型式：一为高岭石型，是双层型的 1:1（或 T-O）型结构单元层，如图 13—78 A 所示。结构层里硅氧四面体的尖端，全都指向一方，故有极性。另一种是云母型，作夹心式，是三层型的 2:1（或 T-O-T）型结构单元层，如图 13—78 B 所示。其结构单元层由指向相反的两层硅氧四面体层中夹一层配位八面体层所组成。

结构单元层与结构单元层之间存在有间隙。如果结构单元层内部正负电荷已经达到平衡，则层间无需阳离子配位；如果尚未达到平衡，则需一定数量的阳离子以补偿其电荷的不足。高岭石、滑石、叶蜡石等属于前一类型，而云母、脆云母等则属于后一类型。

结构单元层之间的空隙，对于层状结构硅酸盐来说意义极为重要。所谓层间水，便是指吸附于这一空间内的水分子层。高岭石吸附极少，但多水高岭石和蒙脱石中却能大量吸附。不仅吸附水分子，而且还能吸附其他阳离子或有机质等。例如蒙脱石，如吸附 Ca^{2+}离子时，可以含有双层水分子；而吸附 Na^+离子时，通常仅含有单层水分子。对有机质的吸附，与吸附水的情况大体相似。例如对于乙二醇的吸附而言，高岭石和云母等的吸附能力最弱，蒙脱石和蛭石吸附能力特强，可以在层间吸附双层乙二醇分子。这种不同的吸附性能，导致不同种类粘土矿物的工业价值也不相同。

由于层间水的含量不同，因而影响到晶胞参数。例如 1M 型云母由三个基本结构层组成，c_0约为 1nm。而钙蒙脱石，同样是由三个基本结构层组成，当它完全

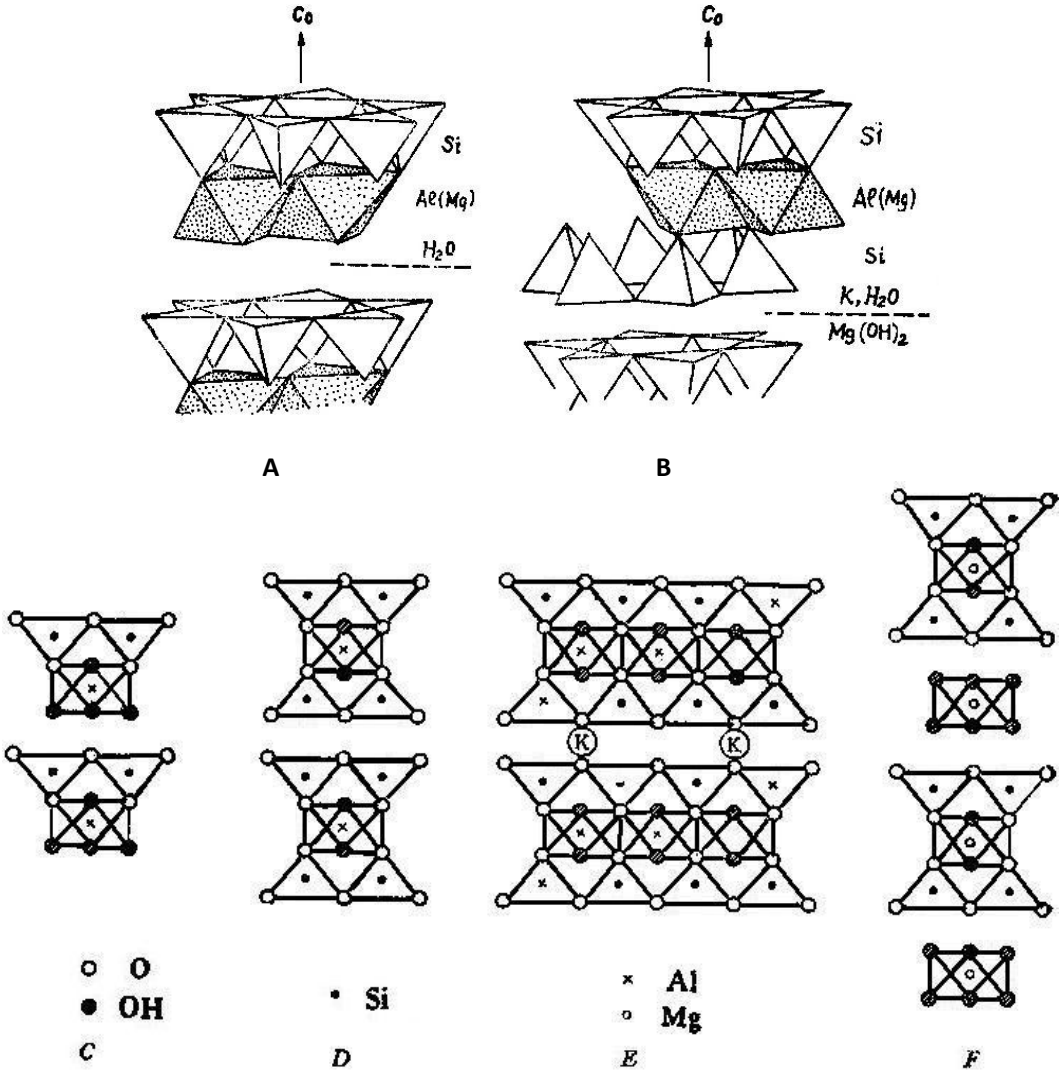


图 13－78　层状硅酸盐结构中的硅氧四面体层和阳离子配位八面体的连接方式

脱水时，c_o约 0.96nm，接近于云母。但当层间含有双层的水分子，其 c_o在 1.5nm 左右，如果是吸附双层乙二醇时则增高到 1.7nm。就蛭石而言，也属于由三个基本结构层组成的，充分水化时。c_o约为 2.84nm，随着水分子的脱失，c_o值渐次变为 2.76nm，2.32nm，至完全脱水时，c_o则为 1.85nm。这种特性，不仅使这类矿物具有广泛的应用价值，并且也是鉴定工作中的依据之一。

有些层状结构硅酸盐矿物常呈极细的颗粒产出，用一般显微镜也难以辨认。可靠的哩定途径，不外下列几种；一是电子显微镜的研究，主要是研究微粒的形态与大小。如高岭石呈假六方片状，而多水高岭石则呈管状。二是利用低角度的粉晶数据，测定其 c_o值。如高岭石或水云母，c_o分别为 0.74nm 及 1nm 左右，但蒙脱石则可高达 1.2nm 以上，且随湿度情况之不同而有所不同。三是利用热分析数据，由于这类矿物，既含吸附水，又可含结晶水和化合水，所以进行热重试验和差热分析时，会有不同的反应。根据这些不同方面的资料，可以进行对比。还有一种是利用离子交换性能与吸附有机物的性能，在实验室里从事测定，取得不同的数据。所有这些方法，都与其结构的层状性有关。

层状结构硅酸盐的许多性质，是由其特殊的层状结构所决定的。就形态而言，它们多呈假六方片状、短柱状等。在物理性质上，表现为硬度小，含水者更小，比重一般均不高，含水者更低。有完全的{001}底面解理。仅有脆云母族矿物解理差，因为层间出现了 Ca^{2+}等二价阳离子，使结构单元层之间联系得比较牢固，不易破裂。由于解理完全，所以在解理面上呈现珍珠光泽。像云母族矿物，结构单元层是借助 K(或 Na)联系的，键力不及脆云母族矿物，但又胜过高岭石、蒙脱石、滑石或叶蜡石族矿物，因而硬度稍大，但解理仍极完全。此外，当受到外力而弯曲时，结构单元层与结构单元层之间可稍有位移，从而产生了内应力。当外力释去后，则结构单元层之间的 K 离子，又能使之复原，亦即内应力起作用，导致其具有很好的弹性。至于粘土矿物的可塑性，也是因为加水后，使其层状微粒借水分子之作用而相互连接，或者是层间水使其结构单元层相互连接而引起的。

层状硅酸盐的另一特征是多型现象广泛发育，尤以云母族矿物表现突出。

为了简明地表明基本结构层、结构单元层及其间的相互迭置型式，并反映出组成成份的含量比例，通常以图 13—78C—D 的形式，绘制层状矿物的结构。图 13—78C 代表高岭石型结构，结构单元层由两个基本结构层组成，三角形层表示硅氧四面体基本结构层，长方形代表阳离子组成的八面体基本结构层。它可以分别用氢氧镁石层或氢氧铝石层表示之。每个结构单元层与结构单元层之间，无其它的离子存在，也很少有水分子或其它有机分子存在。图 13—78D 代表由三个基本结构层组成的结构单元层，滑石族和叶蜡石族矿物属之；伊利石族、蛭石族和蒙脱石族也属之，但结构单元层之间有层间水存在。图 13—78E 是云母族矿物的结构，它们也属三层型结构单元层，但层间出现 K 离子。图 13—78F 是绿泥石族矿物的结构，在三层型结构单元层之间，又出现了新的氢氧镁石层填充其间，所以它是三层型结构单元层与单层型结构单元层的复合物，也可以看成是四层型（T-O-T-O）结构单元层。

层状硅酸盐的主要结构类型有上述四种，即高岭石型，滑石一叶蜡石型，云母型和绿泥石型。但是不同的层状结构硅酸盐，相互间还可形成一些混层结构，例如蒙脱石层混入绿泥石结构中，或是相反。从结构上看是完全可能的。这种现象在粘土矿物中已经发现不少。混层结构往往极难区分，所以增加了粘土矿物研究中的困难。

层状结构硅酸盐除个别罕见矿物外，都含有化合水，或者同时还有层间水存在，这就说明了它们不可能在无水条件下形成。尽管各种地质作用中，都会有层状结构硅酸盐的形成，但以表生条件最为有利，因为表生条件最富于水。各种不同结构类型的硅酸盐矿物，甚至非硅酸盐矿物，蚀变风化的最终产物往往是层状结构硅酸盐。例如架状结构硅酸盐的长石，经常转变成粘土矿物；辉石、角闪石经常蚀变成绿泥石；又如石榴子石等岛状结构硅酸盐，也会蚀变或风化成绿泥石。因此可以认为在表生作用下，层状结构硅酸盐较之类似组份的其它硅酸盐矿物具有较大的稳定性。

层状结构硅酸盐易于根据其形态、颜色、硬度低等特点加以识别。但是同族矿物之间的区别，或者颗粒极细时，是难以利用外表特征鉴定的。有效方法除利用热分析资料、X 射线粉晶数据和阳离子交换性能等以外，还可配合进行折射率的测定(样品应预制)、染色等方法。有条件时进行红外线和电子显微镜下的研究。只有综合运用这些实验数据，配合化学分析资料，才能取得确切可信的结果。

一、滑石族

滑石 Talc $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$

[化学组成] MgO 31.72，SiO_2 63.52，H_2O 4.76。实际资料证明，天然产的滑石，接近理论值。混入物有 Fe、Al、Mn、Ca、Ni，除 Fe 外，其余元素为量甚微。一种富铁的亚种铁滑石，FeO 可达 33.7%，可能代表了 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$—$Fe_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ 类质同象系列的端员组份。

[晶体参数和结构] 单斜晶系。对称型 L^2PC 或 P。a_o＝0.528nm，b_o＝0.915nm，c_o＝1.89nm，β ＝100° 15′ 。滑石的晶体结构，是由三个基本结构层组成的结构单元层堆砌而成的(图 13—78B)。每个结构单元层中，上下两层均系硅氧四面体层，尖端彼此相对，中夹氢氧镁石层。结构单元层相互重迭时不规则，因而究竟属那种空间群，尚未彻底解决，多型现象也有待进一步研究。滑石一般不含层间水。

[形态] 偶见假六方或菱形的片状单晶体。通常成致密块状、叶片状、放射星状、纤维状集合体产出。

[物理性质] 无色透明或白色，但因含少量杂质而可呈现浅绿、浅黄、浅棕甚至浅红色。解理面上呈珍珠光泽。硬度 1。{001}解理完全。手触之有滑腻感。薄片能挠曲，但不具弹性。比重 2.58—2.83。导热导电性差。能耐火。不溶于酸，灼热后仍不溶解。滑石经高热后，硬度增高很多(约为 6)。

[成因和产状] 滑石的主要成因有热液蚀变和接触变质两种。超基性岩的皂化属于前一种。所谓皂化是指形成富含滑石的一种围岩蚀变。皂化经常与蛇纹石化作用相伴，所以滑石与蛇纹石经常共生。

此外，已经形成的蛇纹岩也可蚀变成滑石。

[鉴定特征] 低硬度，有滑感，较浅的颜色以及片状形态。与叶蜡石的区别可利用简单的研磨 pH 值法加以区分，叶蜡石的 pH 值为 6，滑石的 pH 值为 9。

[主要用途] 在造纸和橡胶工业中用作填充剂，纺织工业中用作漂白剂，陶瓷工业用作制高压电瓷、日用瓷、卫生瓷、建筑瓷、特种陶瓷、功能陶瓷、陶釉和珐琅质各式器皿，冶金工业中用作耐火材料。

二、叶 蜡 石 族

叶蜡石 Pyrophillite $A1_2[Si_4O_{10}](OH)_2$

[化学组成] Al_2O_3 28.3，SiO_2 66.7；H_2O 5.0。天然产出的叶蜡石接近于上述理想组份，不过可以有少量的 A1 取代 Si，少量的 Mg、Fe 取代其中的 Al。当少量的 A1 取代 Si 以后，引起正电荷之不足，因而就可能出现少量的 Na、K 或 Ca 填塞在层间，用以补偿正电荷之不足，这样就使叶蜡石向白云母过渡。

[晶体参数和结构] 单斜晶系。对称型 L^2PC。a_o＝0.516nm，b_o＝0.890nm，c_o＝1.864nm，β ＝99° 55′ 。叶蜡石的晶体结构，(图 13—78D)与滑石相似。所不同的只是滑石属三八面体型，而叶蜡石属二八面体型。与云母结构的不同处在于层间无其它阳离子，因此滑石及叶蜡石中结构单元层之间的键力弱得多，故而硬度低，薄片也不具弹性。叶蜡石中结构单元层相互堆积时，可以有不同的方式，故具多型性。所见情况与白云母相似，可参阅白云母部分。最常见的多型为 2M1 型。根据结构单元层相互间联结力很弱这一点，可以想象层与层之间堆积时当会有杂乱情况发生，所以叶蜡石也可以出现结构层具无序性排列的多型。

[形态] 单晶体极为罕见。通常成片状、放射状或致密块状集合体。隐晶质致密块状体俗称寿山石、冻石等。

[物理性质] 纯者白色，或呈黄色、浅蓝或灰色。解理面上具珍珠光泽，致密块体有的呈油脂光泽。硬度 1—2，{001}解理完全。具滑腻感。薄片能弯曲，但无弹性。比重 2.65—2.90。

叶蜡石绝缘性好。加水后不能水化，故无膨胀性。对有机分子不能吸附，所以难以染色。

[成因和产状] 叶蜡石主要是酸性火山岩经热液蚀变而成。在某些富含铝的变质岩中亦有产出。

[鉴定特征] 以硬度低、颜色浅为特征。

[主要用途] 在工业上可代替滑石的一部分用途。致密块状者常用于雕刻。

三、蛇 纹 石 族

蛇纹石族矿物包括三个主要的同质多象变体。分别称为纤蛇纹石、鳞蛇纹石和叶蛇纹石。所谓的胶蛇纹石是指凝胶状的蛇纹石而言，成分中富含水，外观作蛋白状或肉冻状，是胶体成因的纤蛇纹石或鳞蛇纹石，或是两者的混合物，所以胶蛇纹石实际不是一个矿物名称种的。

蛇纹石 Serpentine　$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$

[化学组成]　MgO 43.0，SiO_2 44.1，H_2O 12.9。实际分析资料证明蛇纹石的化学组成接近于上述理想数值。但可以有少量的 Al 取代 Si，也可有稍多的 A1、Fe^{2+}、Fe^{3+}取代 Mg。Ni 在蛇纹石中的作用与 Mg 相同。有人造的镍蛇纹石 $Ni_6[Si_4O_{10}](OH)_8$ 存在，在自然界里的代表是硅镁镍矿。与此相当的是铁蛇纹石 $Fe_6[Si_4O_{10}](OH)_8$。可以看成是蛇纹石中含铁的端员组份。

[晶体参数和结构]　单斜晶系。对称型 P 或 L^2PC。$a_o \approx 1.53nm$，$b_o \approx 0.92nm$，$c_o \approx 0.73nm$，$\beta \approx 90°\ 93'$。蛇纹石属于双层型结构单元层类型，与高岭石的晶体结构相似，但后者属二八面体型，而蛇纹石则属三八面体型。蛇纹石的晶体结构如图 13—78C 所示。如果将每个基本结构层分别以平面图表示之，则如图 13—79 所示。图 A 表示由四面体组成的 $[Si_2O_5]$ 的网格，其中虚线方格表示晶胞的大小。图 B 是该平面沿 b 轴方向观察时的侧视图。图 c 代表由八面体形成的平面网格，图 D 是其沿占轴方向观察时的侧视图。仔细分析时可以看到，八面体层和四面体层的大小并不一样，四面体基本结构层上晶胞的 a_o 值与 b_o 值分别为 0.50nm 和 0.87nm，而八面体基本结构层则为 0.54nm 和 0.93nm。两者结合时将会有一点不相适应。这种不相适应是蛇纹石族矿物之所以在结构上或形态上异乎寻常的根源所在。除此以外，结构单元层与结构单元层相互迭置时，也会产生层状矿物中时常发生的各种有序和无序的堆积，使蛇纹石具有多型性。为了补偿基本结构层与基本结构层结合时不相适应的差异，可以采用三种方式：一是用大阳离子取代四面体层中的 Si，并(或)以较小的阳离子取代八面体层中的 Mg，二是使八面体层或四面体层变形，这样可形成一个变了形的结构，通过增强层间键力使之稳定；三是结构单元层弯曲，使八面休层居外，四面体层居内。这三种方式，也可以混合出现。

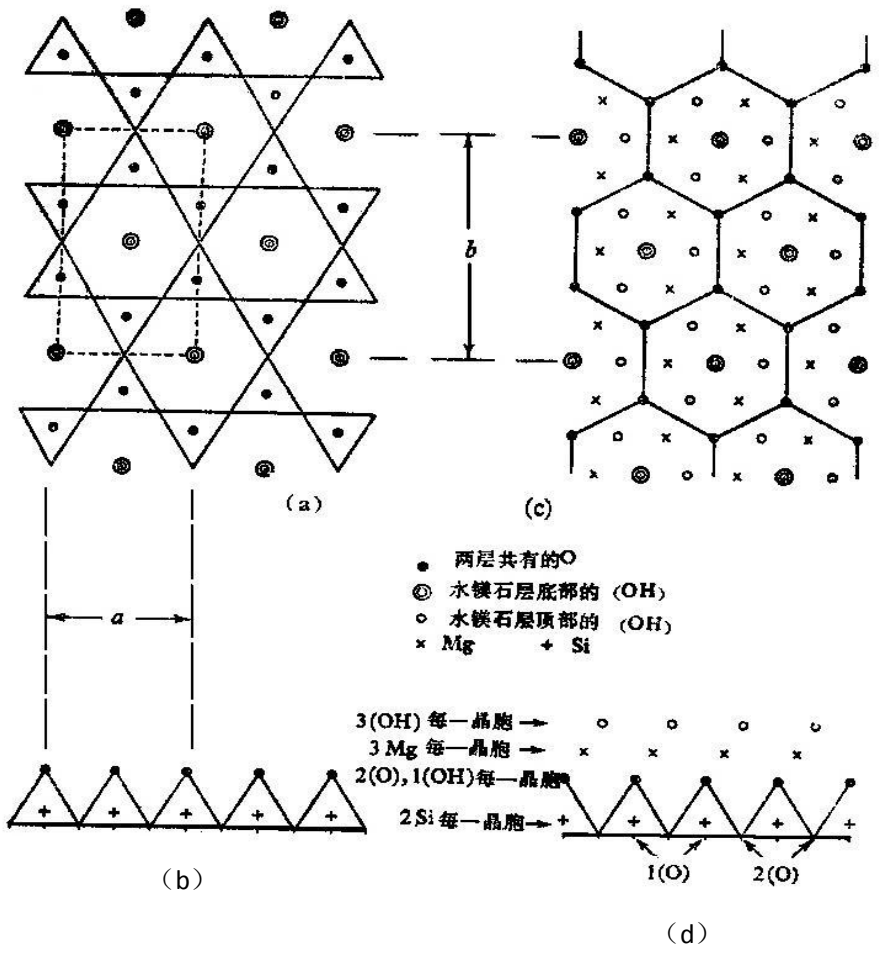


图 13－79　蛇纹石的基本结构层

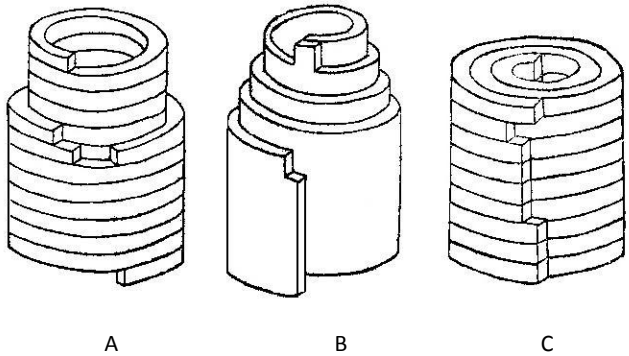


图 13－80　蛇纹石的卷曲结构

基于这三种方式，蛇纹石可区分成三种变体；一是纤蛇纹石，它是采用第三种方法以弥补结合时的差异的。这就导致结构层发生卷曲（图 13－80）。卷曲以后可以形成套管式(图 A)或螺旋式(图 B)，或卷轴式的形态(图 C)。这便是纤蛇纹石之所以呈纤维状的原因。在电子显微镜下观察时，可以看出这种纤维系空心管状，更能证实这种解释的合理性。由于 a 轴方向不相适应的程度略小于 b 轴方向，因此纤维的长轴通常平行 a 轴。少数平行于 b 轴。纤维的长轴平行于 b 轴者，称为副纤蛇纹石。二是鳞蛇纹石(或称利蛇纹石)，在电子显微镜下呈细小板状，表面平整，

既不弯曲成管状，也没有褶曲。为了补偿两基本结构层之间的不相适应性，采用较小阳离子如 Fe^{2+}取代 Mg^{2+}，使配位八面体歪曲，从而降低其间差值，使之彼此适应。因而有的鳞蛇纹石中 Fe_2O_3 的含量远高于 FeO 的含量。此外，也可采用 Mg 的短缺办法来达到上述目的。所以有的鳞蛇纹石中八面体配位的二价阳离子出观不足。三是叶蛇纹石，在电子显微镜下呈细小片状，但叶片作波状褶皱。这种基本结构层之不相适应，是通过形变而使二者结合的。形变的结果，可以使反向的结构单位层相互连接在一起。这样就导致叶蛇纹石的化学组成有一定的变异。八面体层中的 Mg 和四面体层中的 Si 不再保持 3:2＝1.5 的比值，而是有所降低，这就表明六次配位的阳离子相对减少了，而四次配位的 Si 离子相对增高了。典型的叶蛇纹石的结构式，现在认为是 $Mg_{2.813}[Si_2O_5](OH)_{3.673}$。叶蛇纹石有时也会呈纤维状，其理由当然可以想见。

由于蛇纹石的结构有前述的一些特征，加之多型观象也很多，所以其晶胞参数和单位　晶胞中理想分子的个数，甚至所属空间群及晶系也会有不同。许多内容及数据，尚有待进一步研究。

［形态］ 蛇纹石的单晶体极为罕见。一般成细鳞片状、显微鳞片状、致密块状集合体，或呈具胶凝体特征的肉冻状块体。常被揉搓，显示出带有滑动的剪切面，有时其中还夹有极薄的石棉细脉。呈鳞片状者，多为叶蛇纹石。呈显微鳞片状者可为叶蛇纹石或鳞纹石。蛇纹石之呈纤维状者，称做蛇纹石石棉或温石棉。

［物理性质］ 一般呈绿色，有时深有时浅，也有呈白色、浅黄色、灰色、蓝绿色或褐黑色。常见的块体呈油脂光泽或蜡状光泽，纤维状者呈丝绢光泽。硬度 2.5—3.5。除纤维状者外，{001}解理完全。比重 2.55 左右。温石棉的抗张强度较角闪石石棉高，但遇酸可被腐蚀，所以耐酸能力不及角闪石石棉。实验证明，纤蛇纹石的耐酸能力最弱，叶蛇纹石最强，而鳞蛇纹石居中。蛇纹石和高岭石一样，在结构单元层间一般不吸附水。但由于粒径极细，或呈纤维状，因而在纤维之间或细片之间可以吸附少量的水。需要经过较长时间的烘干，才能使其脱失。在空气中加热时，大约在 600℃左右即转变成橄榄石。

［成因和产状］ 蛇纹石主要是由超基性岩如橄榄岩或辉石岩等，经过热液蚀变而形成的。此种作用称作蛇纹石化。橄揽石和顽火辉石最易被蛇纹石所交代，透辉石和普通角闪石稍次之。大规模蛇纹石化的产物便是蛇纹岩。所以普遍地认为蛇纹岩是一种次生的交代岩石。但是也有人认为蛇纹岩是超基性岩通过岩浆后期的自交代作用而成。

许多辉石族矿物，特别是正辉石亚族里的顽火辉石或紫苏辉石，经常发生绢石化。这种绢石过去都只从形态上着眼，认为是叶蛇纹石。经过近年来的研究，认为是纤蛇纹石和鳞蛇纹石的混合物。

镁质大理岩或白云岩受接触变质作用时，也会形成蛇纹石，或者先形成橄榄石与顽火辉石，再经过蛇纹石化而形成蛇纹石。

就纤蛇纹石、鳞蛇纹石及叶蛇纹石三个同质多象变体而言，其中以叶蛇纹石最常见。纤蛇纹石的形成需要在应力条件下产生裂隙，使之得以有有利的空间。在低级变质作用下，纤蛇纹石可被改造成叶蛇纹石。剪切错动带里也常见到叶蛇纹石，说明纤蛇纹石向叶蛇纹石过渡时，可以在不高的温度压力条件下进行，也可以借剪切作用而转化。至于是否需要有利的化学环境问题，目前还不能肯定，但是这一因素肯定是有影响的。

硅镁镍矿通常呈绿色土状块体或胶状体，往往混有蛋白石和多量的水分。常见于热带，亚热带地区超基性岩的风化壳中。

［鉴定特征］ 根据其颜色、蜡状光泽、较小的硬度、致密块状加以鉴别。纤蛇纹石则可从特有的纤维状形态加以判别。它与角闪石石棉可以用研磨法区分之。角闪石石棉压研后呈碎粉状，而温石棉经研磨后，并不碎裂成细粉，而是粘结成小片，很难使之成粉末状。

硅镁镍矿可以利用其产状、土状形态以及苹绿色等加以识别。

［主要用途］ 蛇纹石可以用做建筑材料，色泽鲜艳的致密块体，叫做岫岩玉，用作工艺美术材料。含 SiO_2 低的蛇纹岩可作耐火材料。

温石棉用途更广，可以制成各种石棉制品，广泛地应用于建筑、化工、医药、冶金等部门。

硅镁镍矿是提炼镍的矿物原料。

四、高　岭　石　族

本族矿物除高岭石外，还包括珍珠陶土、地开石和富硅高岭石在内。前两种矿物一直都认为是高岭石的同质

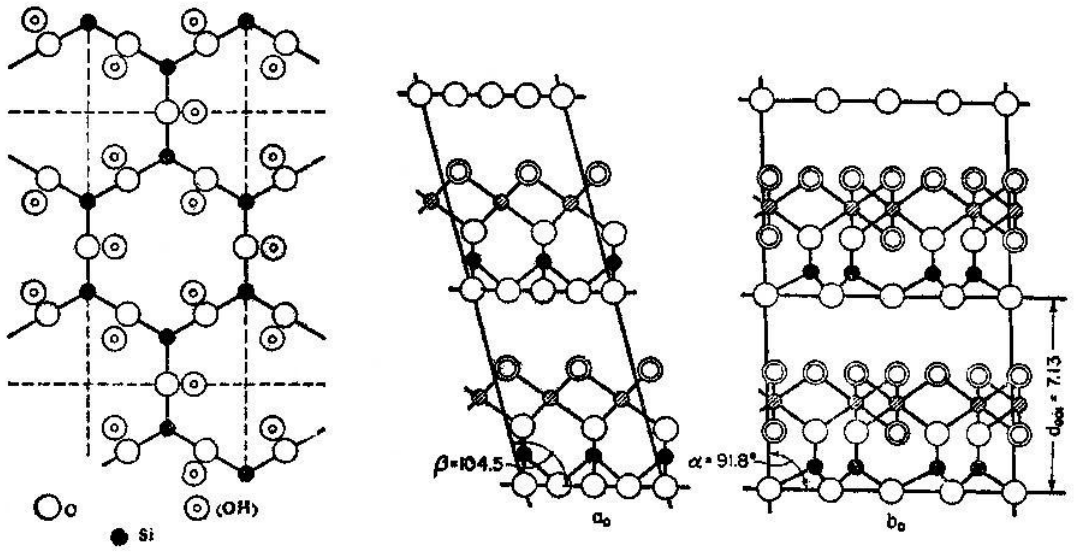
多象变体，但实质上只是不同的多型而已。

高岭石 Kaolinite $A1_4[Si_4O_{10}](OH)_8$

[化学组成] $A1_2O_3$ 39.50，SiO_2 46.54，H_2O 13.96。分析资料证明，天然产出的高岭石，其化学组成的变化很小，一般均接近于理论值。但是由于高岭石的粒径很细，可以成胶体微粒，所以能吸附其它杂质，而且又难以分离，因此组分中的类质同象替换关系尚有待研究。

[晶体参数和结构] 三斜晶系或单斜晶系。对称型 L^1 或 P。a_o＝0.515nm，b_o＝0.895nm，c_o＝0.739nm，α＝91°48′，β＝104°48′，γ＝90°；或 a_o＝0.514nm，b_o＝0.890nm，c_o＝1.451nm，β＝100°12′。高岭石的晶体结构(图 13—81)。属双层型结构单元层。由硅氧四面体组成的$[Si_4O_{10}]^{4-}$层，连接着一个由铝氧八面体组成的$(OH)_6$-$A1_4$-$(OH)_2O_4$层。当结构单元层成层堆积时，便形成高岭石的结构。但结构单元层堆积时可有多种方式，一种是毫无位移的平行叠置，另一种是沿 a 及 b 有一定位移的叠置，这样便产生了多型现象。高岭石中的堆积方式如图 13—81 所示，图 A、B、C 分别表示沿 c 轴、b 轴和 a 轴方向的投影。实验结果证明，当叠置第二个结构单元层时，沿 a 轴方向位移了 1/3 a_o，其结果将使相邻结构单元层顶、底部的 O^{2-}及 OH^-紧密相接，二者由氢键结合。

地开石和珍珠陶土的化学成分与高岭石完全相同，所不同的只是迭置的方式不同而已。在地开石中，两相邻层间的移距是 $\frac{1}{6}$ a_o 及 $\frac{1}{2}$ b_o。而珍珠陶土则无位移。所以地开石的单位晶胞中结构单元层是双层的，珍珠陶土则是六层的，而高岭石则是单层的。这样就导致了晶胞参数的某些差异。它们的数值如下：



A　　B　　C

图 13－81　高岭石结构的迭置情况

	a_o(nm)	b_o(nm)	c_o(nm)	α	β	γ	晶系
高岭石	0.515	0.895	0.739	91°48′	104°30′	90°	三斜
地开石	0.515	0.895	1.442	90°	96°50′	90°	单斜
珍珠陶土	0.515	0.896	4.30	90°	91°43′	90°	单斜

富硅高岭石，据推测是高岭石结构中混入了双层型硅氧四面体结构单元层所致。这种结构单元层的大小，和高岭石中结构单元层的大小相当，x-射线分析也难以辨识。当混入高岭石结构中时，就增高了 SiO_2 含量。也有人推测说是样品中含有非晶质的 SiO_2 引起的。

所谓的水铝英石，其组成成分也相当于高岭石或富硅高岭石，但是经 x-射线研究，证明属于非晶质体。

在自然界还常见一种所谓蠕虫状(图 13－82)结构的高岭石，它是由一系列面角不整齐的晶片

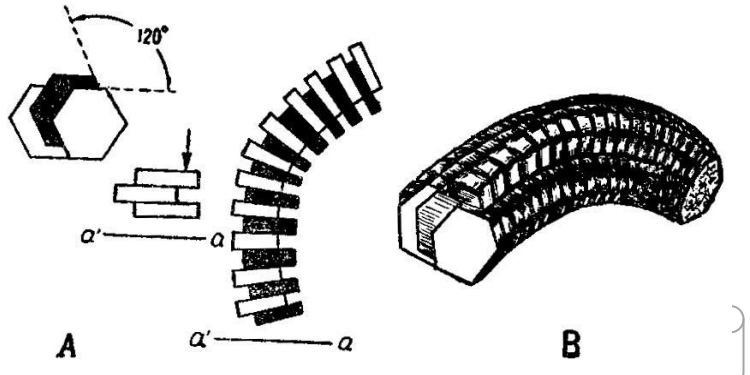


图 13－82　蠕虫结构高岭石形成示意图

堆迭而成的，这种高岭石在江西大州、高州等地区都有分布。

［形态］ 单晶体呈片状很罕见，且个体极小。在电子显微镜下，可以看到片状晶体，呈六方形、三角形或切角的三角形。集合体成疏松鳞片状、土状或致密块状，偶见钟乳状。

［物理性质］ 纯者色白，因含杂质而染成浅黄、浅灰、浅红、浅绿、浅褐色等色。致密块体无光泽或呈蜡状光泽，但细薄鳞片可以呈珍珠光泽。硬度 1 一 3。{001}解理完全。比重 2.61—2.68。

高岭石的阳离子的交换能力，在粘土矿物中是比较低的。这是由于结构单元层内部已经达到完全的电性中和状态，能够吸附阳离子的地方，仅限于颗粒的周际或裂隙中，因此吸附量小，交换能力差，通常每 100 克干样品仅能交换 10 毫克当量而已。粒径细者交换能力稍高。虽然阳离子交换能力差，但阴离子交换能力则较高，这是因为结构单元层的外表有 OH^- 离子的缘故。土壤中的高岭石就是利用这一性质来获取$[PO_4]^{3-}$，以增强肥效的。高岭石也能吸附有机分子。但多限在颗粒界面上，而不是在层间。由于有这种性质，所以高岭石也能被染色。

高岭石在加热过程中，低温下首先失去吸附水；至大约 550℃一 650℃时，失去$(OH)^-$而成为变高岭石；至 900℃以后，变高岭石即行分解。而转变成尖晶石相。在高岭石受热而失水时，还会伴随有重量的变化，因此利用差热曲线和失重曲线，可作为鉴定手段之一。

［成因和产状］ 高岭石是粘土矿物中最常见的一种。是粘土质沉积物的主要矿物成分。许多硅酸盐矿物如长石、霞石等，都能风化成高岭石。有的在原地堆积，有的则经过搬运， 再沉积。高岭石也可由热液蚀变而成。这种蚀变往往与其它蚀变相互过渡，形成蚀变分带。通常高岭石化带(或称粘土化带)居于绢云母化带与绿泥石化带之间。同种岩石在不同的条件下，可以形成不同的粘土矿物。对高岭石而言，酸性介质有利其形成。反之，富 Ca 富 Na 的碱性介质，则利于形成蒙脱石。

［鉴定特征］ 根据其呈土状、硬度低、具可塑性等易于鉴别。但与其它粘土矿物，一般难以用肉眼区分。必需进行多种鉴定手段，才能最后确定。常用方法，一是 x-射线物相分析，高岭石的 d_{001} 约为 0.7nm 左右。二是用电子显微镜研究其形态与大小。三是热分析，其中包括差热分析。高岭石的差热曲线见图 12—7 和 24—61。图 12—7 是结晶度低者，图 24，61 是结晶度高者，曲线形式相似，仅放热峰的位置稍有偏移，其次可进行光性研究、染色反应、离子交换试验等，或者还可用红外吸收光谱等进行研究。利用多种方法的综合结果，当可获得更高的准确性。

［主要用途］ 高岭石用于陶瓷、电器、建材、橡胶、造纸等许多工业部门，是主要的工业原料之一。

五、多水高岭石族

多水高岭石(叙永石或埃洛石) Halloysite $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$

［化学组成］ Al_2O_3 34.7，SiO_2 40.8，H_2O 24.5，后者半数为结晶水，半数为化合水$(OH)^-$。

［晶体参数和结构］ 属单斜晶系。对称型 P。a_o＝0.515nm， b_o＝0.89nm， c_o＝1.01nm，β ＝100° 12′ 。晶体结构与高岭石相似。但多水高岭石的堆积方式不同于高岭石。高岭石的堆积方式是沿 a 轴或 b 轴作一定间距的位移，故属有序结构；而多水高岭石的堆积，则无规则，故属无序结构（图 13－83）。有序堆积使结构单元层相互间能以较强的氢键相连，所以层间不含水。无序时则层间靠微弱的分子键相连。联结力微弱，因而水分子可以进入，形成层间水。据研究，在多水高岭石的结构中，水分子是单层的。水分子是极性分子，它可以在特定的位置上，与上下层的 OH^- 或 O^{2-} 以氢键相结合。所以层间水分子，也作六方网状排列。多水高岭石在水饱和的情况下，每一式量含 4 个水分子。但是在常温常压下，当湿度不饱和时，便能失去其中一部分水，形成变多水高岭石。变多水高岭石每一式量中，约含 0.5－1.5 个水分子，相当每四层水中丢失三层，留下一层。

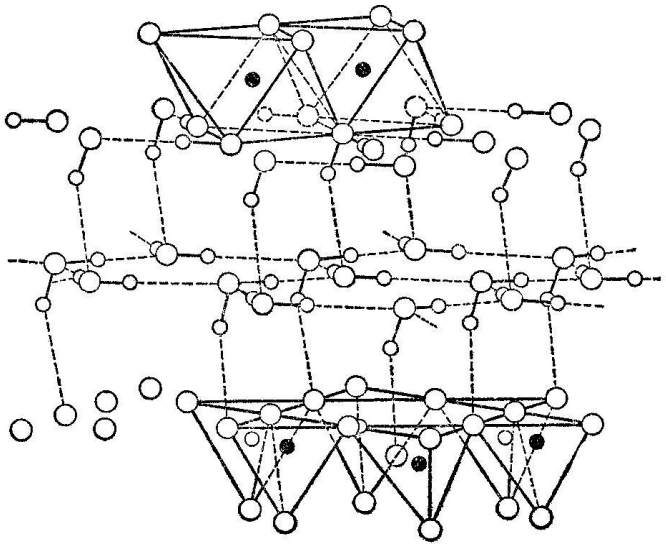


图 13－83 多水高岭石晶体结构中层间水的排列及其邻层的

多水高岭石结构中存在层间水，故而 c_o 值比高岭石的大。当失水而成变多水高岭石时，c_o 值也相应地缩小，一般在 0.736 一 0.79nm 之间。常温常压下，多水高岭石中的层间水，不能全部脱失，只有增高到 400℃左右或以上时，才能成为不含水的变多水高岭石。它的 d_{001} 与高岭石的 d_{001} 相当，为 0.72nm，尽管水分子层逸失了，但是结构单元层之间的堆积方式，仍然是无序的。

［形态］ 常呈胶凝体状的块体，干燥后压碎，可呈尖棱状碎块。表面平坦或呈贝壳状断口。电子显微镜下呈管状，与高岭石的片状形态，远不相同。多水高岭石之所以具有这种形态，其原因与蛇纹石相似，可以从其结构特征上加以解释。组成高岭石或多水高岭石的结构单元层，是由硅氧四面体层与氢氧铝石八面体层两层基本结构层组成的。八面体层上的 OH—OH 间距为 0.294nm，而四面体层上 O—O 的间距为 0.255nm，二者并不相同。单从八面体层考虑时，其 b_o 值约为 0.862nm，a_o 值约为 0.506nm；单从四面体层考虑时，则 b_o 值应为 0.893nm，a_o 值约为 0.514nm。因此二者相互迭置时，就不能彼此适应，这样就要求在外层的四面体层作适当的卷曲，以适应八面体层的大小。结果，必然弯成管状圆筒形。尽管高岭石也具有蠕虫状的外貌，但是这样的管状形态在高岭石中却很少见到。这是因为高岭石里结构单元层与结构单元层之间无层间水的存在，又是有序结构，彼此之间能以稍强的氢键直接相连，这样的键力，足以胜过使之卷曲的力量。多水高岭石中由于缺乏这样的条件，故而只能弯曲。变多水高岭石的情景，介乎其间，所以电子显微镜的图象中，则是呈破裂的管状。

［物理性质］ 色白，因含杂质而染成浅黄、浅红、浅绿、浅蓝、浅棕等色。外壳往往因吸附了铁的氧化物，而呈铁锈色。硬度 1—2。有滑感。虽然从理论上讲，可以具有完全的{001}解理，但是由于结构上的特点，实际上看不到。疏松土状者，光泽暗淡，但是瓷状块体可显蜡状光泽。比重 2.1，完全脱水后，可增高至 2.6。遇 H_2SO_4 较易溶解。

多水高岭石的阳离子交换能力，远大于高岭石，一般每 100 克干样品，可以有 40 毫克当量的交换能力。多水高岭石的层间水，可以被有机分子所代替，所以对有机物具有很强的吸附能力及容许其透过的能力。不过完全脱水后，吸附能力和容许透过的能力，将大大下降。看来层间的水分子起了媒介作用。正因为此，多水高岭石也能被染色。

多水高岭石受热后，将逐渐失去水份，先将变成含层间水较少的变多水高岭石，然后再全部脱失。脱水以后，不再水化。

［成因和产状］ 多水高岭石常与高岭石相伴生。有些情况下先形成多水高岭石，然后再被高岭石所替代。当含$[SO_4]^{2-}$的水溶液作用于高岭石时，可以变成胶凝体，然后再晶化而形成多水高岭石。多水高岭石也能独自与水铝英石、明矾石共生。这种情况常见于火山岩的次生石英岩中。石灰岩区的喀斯特盆地，以及富于有机酸的酸性土壤中亦产之。

［鉴定特征］ 多水高岭石与高岭石外形相似，难以区分，需要利用 x-射线粉晶数据，差热分析等手段加以鉴别。如果发现是致密块体，且干燥后裂开成带棱角的碎块时，则多系变多水高岭石。

［主要用途］ 多水高岭石由于焙烧脱水温度较高岭石低，因而工业上，如系利用焙烧脱水的高岭石产品时，均可用多水高岭石代替，可以降低其成本。例如人工合成某些类型的分子筛时，即能利用此种原料。

需要说明的是，埃洛石（Halloysite）这个名字是 1826 年别而岭（Berthier. P.）为纪念奥马利斯第洛埃洛（Omalius. d. Haolly）而命名的。之后马克埃温（Macewan D. M. C）建议，把具有一定水化程度，含水的层状 1:1 型硅酸盐矿物统称为埃洛石。在我国，彭琪瑞把 $4H_2O$ 的埃洛石称为水合多水高岭石，而低水的称为多水高岭石。目前，我国采用 7Å 和 10Å 埃洛石分别代表少水和多水状态的埃洛石。

六、蒙脱石族

蒙脱石，是达牟尔和萨利维塔特（Damour A. A. Salvetat, D.）于 1874 年在法国蒙脱摩利龙（Montmorillon）所收集的标本的称呼。1933 年霍夫曼（Hofmamm,U.）等人确立了它的结构模型。蒙脱石族矿物的结构类型，与叶蜡石、滑石的结构相似，其结构单元层由三个基本结构层组成，所不同的是结构单元层内的电荷并没有达到中和状态，因此结构单元层的层间，必然地要有一定数量的阳离子加入，同时还有多量的水分子存在。这就使蒙脱石族矿物在组成成分上、结构上以及物理性质等方面不同于其他粘土矿物。三层型结构单元层的蒙脱石，既可以作叶蜡石型，也可以作滑石型。前者属于二八面体式，后者则属三八面体式。蒙脱石族矿物包括蒙脱石、贝得石、

囊脱石、皂石等。就中以蒙脱石最为重要，分布最广，实际利用也最多。

蒙脱石(胶岭石或微晶高岭石)　Montmorillonite

$$(\frac{1}{2}Ca，Na)_{0.66}(A1，Mg，Fe)_4[(Si，A1)_8O_{20}](OH)_4 \cdot nH_2O$$

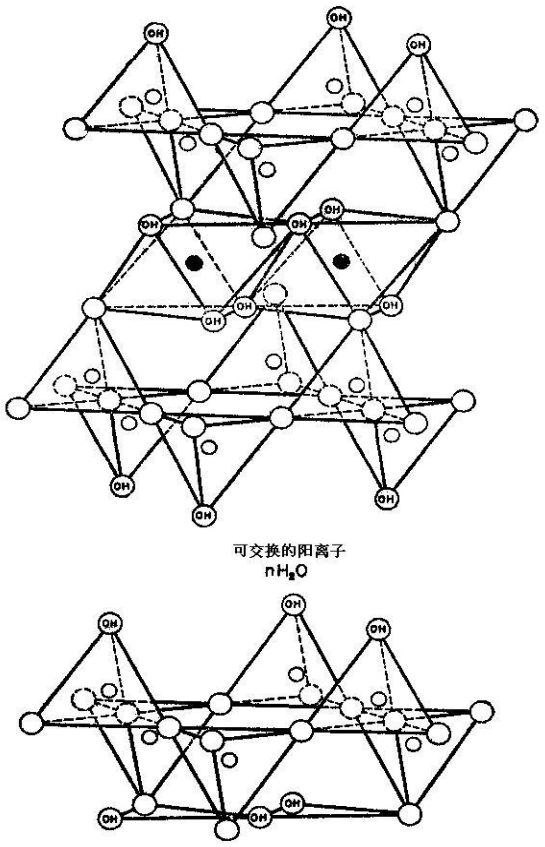


图 13－84　蒙脱石晶体结构

[化学组成]　由于蒙脱石的结构，基本上与叶蜡石、滑石相同，所以它的化学组成，也与这两种矿物相似，所不同的地方有如下几点：一是四面体层中的 Si 可以被 A1 甚至 P 或微量的 Ti 所置换，置换的结果引起电荷的改变，还有人认为可以有 4(OH) 取代[SiO_4]四面体的可能。二是在八面体层中，除了 Mg^{2+}、Fe^{2+} 可以取代 Al^{3+}以外，还可以有 Fe^{2+}、Zn、Ni、Li 等离子取代其中的 Al^{3+}，取代的结果，不仅使二八面体式转化而成为三八面体式，而且也会引起电荷的改变。这种电荷的改变，有一部分被紧邻的硅氧四面体层中的 $Al \rightarrow Si$ 所补偿了，还有一部分可借 $OH \rightarrow O$ 的途径来补偿。但是尚有一部分未能得到补偿，这就需要在层间充填部分其他阳离子，用以补偿正电荷之不足。大量的分析资料证明，单位晶胞中剩余的负电荷为 0.66，所以层间的一价阳离子数也是 0.66。这些阳离子称之为可交换的阳离子。在蒙脱石中多为 Ca，也可以是 Na。蒙脱石组成成分上不同于叶蜡石或滑石的第三个特点是富含大量的层间水。层间水的量是可变的，湿度大时，含水多，湿度小时含水少。层间不但可以吸附水分子，而且可以吸附有机质。所有这些特点，不仅能说明蒙脱石族矿物的一系列特点，而且使蒙脱石有广泛的使用价值。

[晶体参数和结构]　单斜晶系。对称型 L^2PC。a_o＝0.523nm，b_o＝0.906nm，c_o 的数值可变；β 角也随堆积情况不同而不同，有一个数据 c。＝0.995nm，β ＝99° 54′ ±30′ 。通常吸附有水分子的钙蒙脱石，其 c。值在 1.5nm 左右。蒙脱石的晶体结构情况，前面已经叙述过，这里需要补充一些细节。现在多数人都是采用叶蜡石或滑石型的结构来描述蒙脱石的结构，因为这种结构模式，与 x-射线的数据，比较吻合。但是也有人采用图 13—84 的模式，即认为硅氧四面体的尖端，有一半或不足半数作相反指向。利用这种模式，虽然对于解释阳离子交换现象更为有利。但前一种模式却比较合理，因为它与结构分析的数据比较接近。

其次是层间水和层间可交换阳离子的存在。它们存在的多寡和种别，对蒙脱石值的影响很大。已知完全脱水的蒙脱石的 c。大约在 0.96nm 左右，层间阳离子较大时，c。值也稍大；小时则稍小。但是当层间充满了水分子或其他有机分子时，c。值将显著加大。通常层间阳离子为 Ca 时，可以存在有两层水分子层，故 c。大约为 1.55nm，若为 Na 时，一般说来，仅有一层水分子层(也可以有二层、三层)，故 c。值在 1.25nm 左右。这些水分子可因外界的温度、湿度的变化而变化，脱失以后，如果湿度条件许可，又可复得。但是如果脱水彻底，也难以复得。不过要彻底脱水，就得经通 600℃以上的高温处理，才有可能。

应当指出，层间水或层间有机分子是成层分布的，水分子层在层间既可以仅有一层，也可以有二层、三层。因此一个具体样品中就可能有规则的分布与不规则的分布两种情况出现。所谓规则分布，是指各层间的水分子层是同样的数目，或全部为单层，或全部为双层。所谓不规则分布是单层与双层的相互混杂。显然这与所含可交换的阳离子种类的不同，以及所在环境的不同有关。

再次是结构单元层内部的置换情况。蒙脱石之区别于叶蜡石或滑石的地方，是四面体层里的 Si 和八面体层里的 A1，均能同时被其他离子所置换。分析资料证明，在四面体层中，Si 能被置换的量，不超过 15%；而八面体层的置换，则有两种情况：一是 Mg 或 Fe 对 A1 的置换是一对一时，这样置换的结果，还保持原有的二八面体式。但是如果是 $3Mg^{2+} \rightarrow 2A1^{3+}$时，那就由叶蜡石型转变为滑石型，二八面体式转化成三八面体式。三八面体

式的蒙脱石族矿物以皂石为代表。如果八面体层中有 Li 取代 Mg 时，便成为锂皂石；有 Zn 时便是锌皂石。此外还可有含 Cr 的亚种，含 Cu 的亚种，前者叫铬蒙脱石，后者叫铜皂石。实际资料证明二八面体式和三八面体式两者之间，并不能任意混溶，只是少量存在而已。所以在二八面体式里，主要的取代方式是 Fe^{2+}对 $A1^{3+}$的取代。囊脱石与贝得石之间便是如此。故而蒙脱石—贝得石—囊脱石三者，可以看成是类质同象系列。

由于蒙脱石的结晶程度很差，在电子显微镜下，也呈绒毛状，所以无法从事单晶体的研究。结构单元层与结构单元层的迭置情况，尚不清楚。

［形态］ 单晶体尚未发现。颗粒极细，属胶体微粒。在电子显微镜下呈绒毛状或毛毡状。通常呈土状、块状集合体。

［物理性质］ 白色或灰白色，因含杂质而染有黄、浅玫瑰红、蓝或绿等色。土状者光泽暗淡。硬度 1—2。比重 2—3。

蒙脱石的阳离子交换能力很强。这是因为层间的阳离子结合不强，并没有固定的晶格位置所致。常见的蒙脱石含 Ca 或含 Na，但经过处理，可以成为含 K、Cs、Sr、H、Mg 等离子的蒙脱石。蒙脱石的阳离子交换能力，约在 80 毫克当量／100 克至 150 毫克当量／100 克间。也就是说每 100 克的蒙脱石，可以含有 80—150 毫克当量的其他阳离子。通常电价高的阳离子具有较高的交换能力，显然与其吸附力强有关。

蒙脱石的膨胀性和吸附性也很特征。膨胀性和吸附性都与其结构有关。一个饱和了水的样品，体积可以数倍于不含水的样品。因为样品中含水多寡不一，所以其比重、光性等有关物理性质，也相应地有所改变。蒙脱石的层间，往往可以吸附一些极性有机分子如甘油、乙二醇、胺、间氯苯等，这些分子也呈层状排列，与层间水一样，也可有一层、二层等。吸附了有机分子后，使 c_0 值更大，可以高达 4.8nm。蒙脱石的这一特性，使之具有过滤、漂白、净化的能力。这是蒙脱石最主要的用途所在。

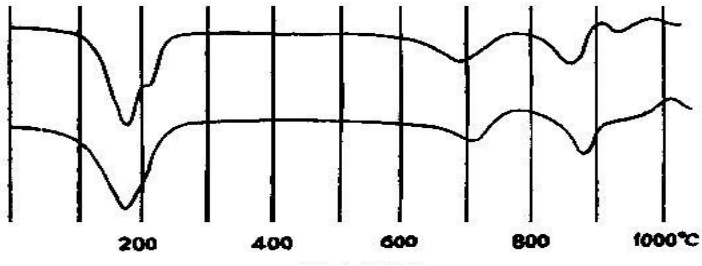


图 13－85　蒙脱石的差热曲线

蒙脱石受热后，层间水易于脱失，大约在 100—250℃区间，绝大部分已被脱去。$(OH)^-$离子的释出，大约在 300℃左右时开始，至 500℃左右最强烈，至 750℃左右时全部失去。800—900℃以后蒙脱石即行分解。蒙脱石的差热曲线见图 13—85

［成因和产状］ 蒙脱石是斑脱岩、膨润土中最主要的组成矿物。是由基性火山岩特别是基性的火山凝灰岩或火山灰风化而成。所谓的漂白土也是一种以含蒙脱石为主的粘土，它的吸附性强，故名。由于蒙脱石的化学组成有 Mg 无 K，由此可以推断，形成时需要这样两个条件：一是碱性环境，有利于 Mg 的存在，但贫 K。基性岩作为原始岩石，符合这一条件。二是雨量偏少的干旱或半干旱的地区，在这样的地理环境下，能够使 Mg 不至于全部淋失。所以说基性岩风化后多形成蒙脱石。还应指出，蒙脱石并不是表生条件下最稳定的矿物，当受地表水的长期淋滤，也会向高岭石转化。

蒙脱石也可以由热液蚀变作用或热泉作用形成。

［鉴定特征］ 蒙脱石的定性鉴定，一般利用其加水膨胀性。但精确鉴定需要采用几种早段，诸如 x-射线粉晶数据、差热分析曲线、阳离子交换性能、电子显微镜下的形态特征以及染色效应等。

［主要用途］ 蒙脱石由于有一些特殊性能，所以广泛地应用于陶瓷、染料、造纸、橡胶等工业部门。还广泛用于油脂或石油的净化工艺中。目前，利用蒙脱石研制高性能的电池方面已取得了重大突破。

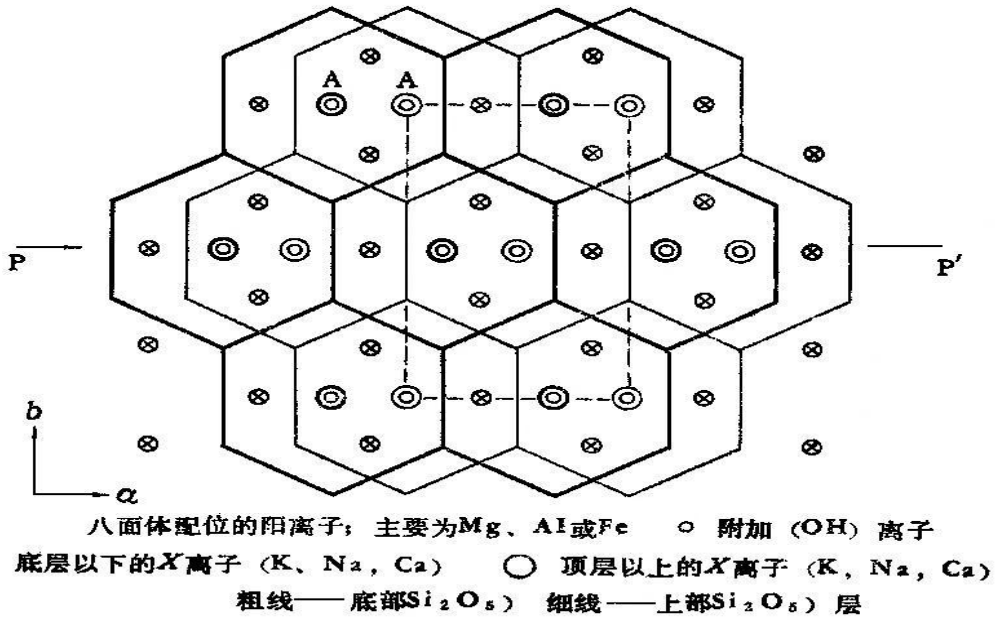
七、云母族

云母族矿物的结构与叶蜡石、滑石的结构相似，结构单元层均由三个基本结构层组成。四面体层与八面体层的比例为 2:1。所不同的是四面体层的 Si 约有 1／4 被 Al 所置换，使 Si: A1 等于 3:1。但是它又不象蒙脱石那样，能够采用八面体层的取代形式加以补偿。因此结构单元层里多余的负电荷，就得用层间存在的阳离子 K^+或 Na^+来加以补偿。这样的方式似乎又类同于蒙脱石，但是却有几点显著的区别。首先是结构单元层里多余的负电荷的产生有所不同。在云母中，无疑地是由硅氧四面体层导致的，但在蒙脱石中，则主要是由八面体层引起，四面体层通常处于从属地位，只是在部分贝得石、囊脱石或皂石中可以处于主导地位。其次是蒙脱石中用作补偿多余负

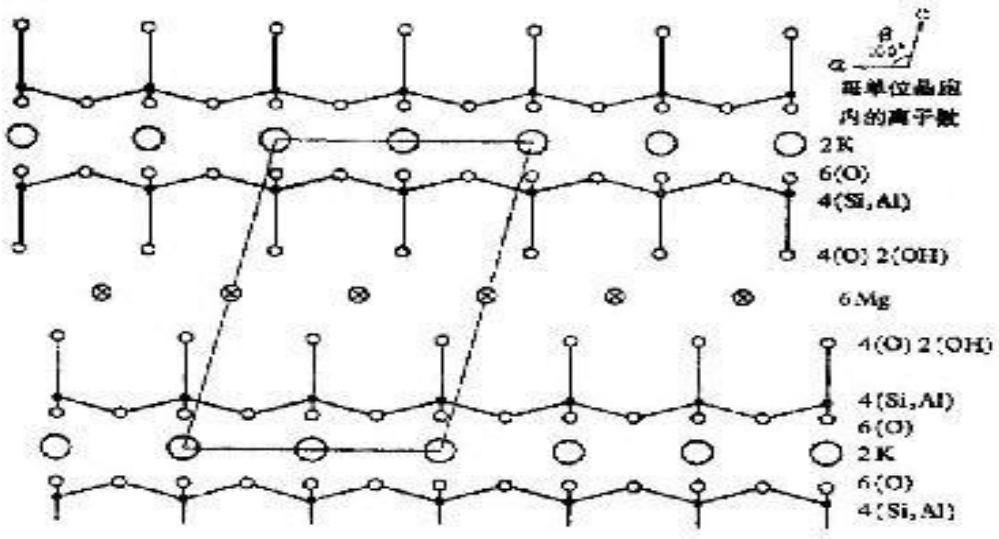
电荷的阳离子，只是存在于层间，并无固定晶格位置，周围被水分子围绕着，而且通常以 Ca 为主，Na 次之。它的作用是补偿八面体层中多余的负电荷，中间隔了一层四面体层，所以是远程中和，键力显然不强，形成可交换的阳离子。云母中情况迥异，剩余电荷来自硅氧四面体层，用以中和的阳离子常为大阳离子 K^+，有时是 Na^+。K^+离子半径大，电价低，能够适应结构单元层与结构单元层迭置时所形成的较大空隙，而且位于固定的晶格点上，使相邻结构单元层直接借其离子键维系起来，其联结力远较氢键为强；但相对于结构单元层内部的键力面，其联结力又弱得多。这些特点使云母族矿物具有一些特有的性质。首先是它依然具有极为完全的解理。但由于结构单元层之间有离子键力，所以能够借此种维系力使晶体横向发育成较粗大的片状；而在纵向上层层迭加时，又能形成柱形。鉴于面网作六方网格，所以常呈假六方形态。因此云母族矿物的结晶程度，在层状结构硅酸盐中是极高的。单晶体可以很大，其面积有时可以达到数平方米。由于层间联结力较强，所以当薄片受力弯曲时，将变形而产生内应力，当外力释放后，内应力即起作用而使之复位，从而显示出弹性。薄片之所以能变形而不断裂，其原因也是由于 K^+在层间分布，其配位多面体可以稍稍变形，而不破裂。由于层间充填了 K^+离子，使结构单元层连接较紧，所以水分子不能进入，因此导致了云母不能吸附水分子，更难吸附其他有机分子。所以云母族矿物不含层间水，难以染色。阳离子交换量也极其微小。云母的晶格相对说来，比较稳定， 加热时欲使其$(OH)^-$脱失，需要较高的温度。

如图 13—78B 所示，硅氧四面体层是作六方网格状分布的。其平面简化图将如图 13-86 所示。图中粗线是底层的四面体层，细线为上层的四面体层。八面体层夹在中间，位于其中的阳离子是 A1、Mg 或 Fe，在图中以中心带叉的圆圈表示。它们上下均与硅氧四面体层中的二个 O^{2-}，以及位于六边形中心的一个$(OH)^-$相配位，形成氢氧铝石$[A1\text{-}O_4(OH)_2]$或氢氧镁石$[Mg\text{-}O_4(OH)_2]$夹层。图中以小圈表示$(OH)^-$离子的位置。 图中大圈代表 K^+或 Na^+离子，它的位置在四面体层之下方或上方，位于下方者为粗线圆圈，上方者为细线圆圈。共平面位置与$(OH)^-$重迭在一起，图面上标有“A”。由于两个相反指向的硅氧四面体层，由八面体层连接起来，所以结合的方式就受到 A1、Mg 等位置的制约，上下两层四面体，在图面上投影的位置并不重合，而必须沿 PP’方向，即 a 轴方向，位移 $a_o / 3$。显然 PP’方向，即对称面所在。图 13—86B，是 A 图中平行 PP’方向的侧视剖面。图中绘出了单位晶胞的大小，横向为 a_o，纵向 c_o。属单斜晶系。从 A 图上可以看出 $b_o \approx \sqrt{3}\, a_o$，所以 a_o 与 b_o 分别为 0.53nm 及 0.92nm。从图中也明显地可以看出，位于 A 处的 K 离子，正巧处于六方网格的中轴线上，上下都有六个等距离的氧离子与之配位，形成六方柱状的配位多面体。这种配位多面体相互紧密镶嵌，毫无空隙，因而不能容纳任何其他离子或水分子填塞共间。这便是云母中不含层间水或可交换离子或有机分子的原因。但是应当指出，在该六方柱状配位多面体的上下结构单元层里，仍然有构造空隙存在，它是由硅氧四面体作六方网格状排列所引起的，而且这种空隙是密闭的。这样的结构，就决定了云母族矿物的 c_o 值为 1nm 或其整倍数。它既不同高岭石族(c_o 为 0.72nm 左右)，又不同于叶蜡石或滑石(c_o 为 0.93—0.95nm 的 2 倍)，也不同于蒙脱石(可变，通常为 1.5nm 左右)和蛭石（2.84nm），但是却与伊利石相似。

结构单元层与结构单元层的不同堆积方式是云母族矿物多型性的由来。由于结构单元层作六方网格的基本外貌依然不变，加上结构单元层中上下两层指向相反的四面体层需要有 $a_o / 3$ 的位移，这样结合起来，就会产生为数众多的堆积方式，亦即出现多型现象。不同的堆积方式使相邻结构单元层中的相应离子改变了位置，这样就会引起重复周期和对称程度发生变化，从而导致晶胞参数不同，空间群甚至晶系也发生变化。在图 13—86 B 中，



A



B

图 13－86　云母的晶体结构

设结构单元层继续沿用相同的方式堆积，并不发生旋转，而且沿 a 轴的位移始终沿同一方向进行，如此增厚时，可以看出单位晶胞始终是一致的，它仅包含一个结构单元层，亦即是范层重复，在 c 轴方向的重复周期是 1nm，属单斜晶系。特记为 1 M 形，M 表示单斜晶系，1 表示单位晶胞内仅含有一个结构单元层，也表示单层重复，c_0 值当然为 1nm。如果相邻两结构单元层堆积时，上下两结构单元层内部的位移方向恰巧相反时，在图 13—86 B 中，原来斜向左方的单位晶胞，将会选置在一个斜向相反方向的晶胞之上。状如“之”字形的折线。结构的这种变化，将使重复周期加倍，故 c_0 值不再是原来的 1nm，而成为 2nm。晶胞的形状也不再是单斜晶系的斜平行六面体，而改变成正交晶系的矩形平行六面体，所以记为 2 O。O 代表正交晶系，2 表示单位晶胞中包含两个结构单元层，亦即为双层重复。如果相邻的结构单元层以左旋形式扭转 120°，第三层扭回，第四层再左旋 120°，如此反复不已地重迭时，仍然会形成两层重复的结构，即单位晶胞中含有两个结构单元层，但属单斜晶系，c 轴方向的重复周将为 2nm，特记为 $2M_1$ 型。如果采用相似的重迭步骤，但系右旋 60°，则形成仍属单斜晶系，但为单位晶胞参数不同的另一种单斜晶胞，特记为 $2\ M_2$。记号右下角的 1、2，无特殊意义，只是表示区别而已。如果重迭方式逐层采用左旋 120°的方式进行，最终形成三层重复的结构，属三方晶系，记作 3T。如果每次均左旋或右旋 60°重迭时，将形成六层重复的六方晶胞，记为 6H。这是云母中常见的六种，也是最简单的六种多型。此外还可有许多复杂的重迭方式，导致 18 层或 12 层重复，分别记为 18M 或 12M。也可作 8 层重复，形成三斜晶胞，记作 8Tc。

虽然每种云母都有多种多型，但对每一种云母而言，不同多型的出现几率并不相同。白云母主要呈 $2M_1$ 型；金云母、黑云母和铁锂云母则多呈 1M 型，次为 $2M_1$ 型和 3T 型；而鳞云母主要呈 1 M 和 $2M_2$ 型，也有呈 3T 型。

云母族矿物的化学式可以用通式

$$XY_{2\sim3}[Z_4O_{10}](OH,\ F)_2$$

表示之。式中

X 主要为 K，次为 Na 或 Ca，也可有 Ba、Rb、Cs 等。

Y 主要为 Mg、Al 和 Fe，但也可有 Mn、Li、Cr、Ti 等。

Z 主要为 Si 及 Al，可能有极少量的 Fe^{3+}或 Ti。

Y 如为三价阳离子时，形成二八面体式的云母，如为二价阳离子时，则形成三八面式的云母。前者有白云母、钠云母；后者有黑云母、金云母等。应当指出，两种类型的过渡成员很少，说明二者类质同象混晶的范围很窄小。

白云母 Muscovite $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$

[化学组成] K_2O 11.8，$A1_2O_3$ 38.5，SiO_2 45.2，H_2O 4.5。白云母中的 K，可被 Na、Rb、Cs、Ba、Ca 等离子所替换。通常置换量很小。如以 Na 为主而以 K 为次者，则称为钠云母。如 K 被较多的 Ba 所替换时则称为钡白云母，但含 Ba 之黑云母，也被称作钡白云母，实质上应称钡黑云母。白云母遭受冰化作用，可以淋滤出部分的 K，而由 $(H_3O)^+$ 离子取代之，此种水化白云母又名水白云母。不同学者对于水云母(包括水黑云母等在内)有不同的认识。有人将水云母看成是独立的矿物族，有人将它们等同于伊利石族，也有人视之为云母族矿物的亚种，意见很不一致。考虑到水云母是云母族矿物水化的结果，因此其成分可变，而且随着水化作用之进一步增强，不但 K 淋失量多，而且会伴随着结构中其他组份的变化，如结构中八面体层里的 A1 也可被 Mg 所取代。这些成分上的变化会影响到物理性质和形态特征。因此建议将水化不强烈，仍保有云母特色的水云母，视为云母族的亚种，而将强烈水化，组份、物性以及形态均变化很强烈的水云母归之于伊利石族。白云母如呈极细的鳞片状(包括钠云母在内)时，名叫绢云母。绢云母在化学组成上与白云母无差异，但是鉴于它的粒径特细，极易水化，所以通常较白云母的 SiO_2、MgO、H_2O 略高，K_2O 略低，除了自身的水化可引起成分改变外，颗粒细、表面吸附能力强、混有难以分离的杂质也较多，也是引起成分变化原因之一。

白云母八面体层和四面体层中的 A1，也可被其他离子所取代。如果八面体层中的 Al 被 Fe^{3+}替换一部分时可称含铁白云母；如果被 Cr 及 V 置换较多时，则称为铬云母和钒云母；如被 Li、Mn 部分替换时，则名叫含锂或含锰白云母，如果在 Li、Cr、Mn 替换八面体中的 Al 的同时，又有 Si 替换四面体中的 A1 时，则分别称鳞云母、铬硅云母及淡云母。如果八面体层的部分 A1 被 Mg、Fe 所置换，并伴有 Si 置换四面体层中的 Al 时，则总的 Si: Al 比值有所增高，此种亚种称为多硅白云母。

[晶体参数和结构] 单斜晶系。对称型 L^2PC。a_o＝0.719nm，b_o＝0.904nm，c_o＝2. 008nm，β ＝95° 30′ 。上述系最常见的 $2M_1$ 型的参数。其他多型仅 a_o 和 b_o 值相同，其余数据并不相同，甚至空间群和晶系也会不同。

[形态] 单晶体呈假六方柱状、板状或片状。横切面成六方形或菱形。柱状晶体往往向一端收缩成锥形，锥面不平坦，有明显的横纹。集合体成鳞片状或叶片状。绢云母则成隐晶质或微细的晶质块体。双晶常见，双晶轴[310]，接合面为(001)。

[物理性质] 薄片无色透明，含杂质者则微带浅黄、浅绿、浅红或浅灰等色。解理面上显珍珠光泽，绢云母显丝绢光泽。硬度 2.5—3。具{001}极完全解理。比重 2.77—2.88。薄片具弹性。绝缘隔热性特强。

[成因和产状] 白云母是一种广泛分布的造岩矿物，在三大岩类中均有分布。

在区域变质作用，白云母可以从低级变质作用到高级变质作用中普遍存在。原先为泥质的沉积物，经受轻微的变质作用，便有绢云母和绿泥石的形成。在进向变质过程中，由于应力作用和温度的增强，云母会定向排列，成层分布，与此同时会引起颗粒加粗，致使板岩向千枚岩过渡再转化而成片岩，后者片状构造的出现，绝大多数是由绿泥石和云母这类层状矿物引起的。

在中酸性火成岩遭受区域变质时，初期阶段也会发生绢云母化，形成钠长石一绢云母一绿泥石片岩。变质加深时，则粒径加粗，同时也会分解成钾长石，所以在一个相当宽广的范围内，白云母与钾长石共存。

接触变质作用过程，很少有白云母的形成。仅在泥质岩石与酸性深成岩接触，且发生中等程度以上的变质作用时，而且还要在有大量矿化剂存在的条件下，才有白云母的形成。

在火成岩中，白云母远不及黑云母那样分布广泛。在酸性花岗岩类岩石中，白云母常交代长石而形成，表明此类花岗岩中的白云母应为岩浆晚期甚或期后的产物。在长英岩脉或伟晶岩脉中，白云母则屡见不鲜，这些现象表明花岗岩中的白云母，可能属晚期残余岩浆的自交代产物。如果花岗岩是花岗岩化的结果时，白云母的形成则表明它是晚期钾交代的证据。

伟晶作用能够形成个体极为粗大的白云母，这是天然白云母矿的唯一来源。据研究，在伟晶作用中所成的白云母都是 $2M_1$ 型。但其他地质作用所形成者都会有其他多型存在。

在气成—热液作用过程中，也有白云母的大量形成，所谓的云英岩化作用以及绢云母化作用，都有白云母形成。

白云母抵抗风化能力强，原岩风化后，白云母鳞片可以被水流搬运很远，再行沉积，作为碎屑岩的碎屑矿物之一。强烈的化学风化作用，可以使白云母水化成水白云母、伊利石，再转化而成蒙脱石、高岭石。

［鉴定特征］ 白云母易于从形态特征、极完全的{001}解理、薄片具弹性等方面识别之。与浅色金云母的区别，应利用光性数据。

［主要用途］ 最主要用于电器工业中。边角废料和云母粉则用于建材、耐火材料、橡胶等工业中。

八、蛭石族

蛭石 Verminculite

$(Mg，Ca)_{0.7}(Mg，Fe^{3+}，A1)_6[(Si，Al)_8O_{20}](OH)_4 \cdot 8H_2O$

［化学组成］ 蛭石类似蒙脱石，也是三八面体式。不同的地方是结构单元层里的多余负电荷，主要是由四面体层中 Al 取代 Si 引起的。这种多余负电荷，有一部分被八面体层中的三价阳离子取代 Mg^{2+}所中和。尚不足者，则由层间阳离子补偿之。所以蛭石中，总是有层间阳离子，且以 Mg^{2+}为主。因此，这样的电荷平衡属于近程中和，不象蒙脱石那样，属于远程中和。层间阳离子的数量如用结构式中的原子数表达时，通常为 0.7。它在结构中的地位，与蒙脱石中的 Ca、Na 一样，也可以被其它阳离子，如 K、Rb、Cs、Ba、Li 或 H_3O^+等所置换。八面体层里主要是 Mg 及 Fe^{2+}，但也含有 Fe^{3+}及 Al，还可有微量的 Ti、Li、Cr、Ni 等阳离子。蛭石层间有含量不定水分子，其最高含量约相当于两层水分子层所需的水量。

［晶体参数和结构］ 单斜晶系。对称型 *P*。a_o＝l. 53nm，b_o＝0. 92nm，c_o＝2. 84nm，β ＝97°。蛭石的结构是格鲁涅尔首先作出的，以后汉德烈克斯、白夏德等也作了补充。蛭石的晶体结构基本上类似于蒙脱石族中的皂石。整个结构单元层是带有负电荷的。负电荷的剩余，由层间阳离子使之中和。这些阳离子是可交换的阳离子，阳离子交换量在 100—260 毫克当量／100 克间。通常由黑云母变成的蛭石，其阳离子交换量在 150—260 毫克当量／100 克间，而由其它矿物变成的蛭石，阳离子交换能力较弱，在 100—150 毫克当量／100 克间。天然产的蛭石其层间阳离子多数是 Mg，也有少量的 Ca，不同于以 Ca 为主的蒙脱石。

蛭石的层间，除有可交换的阳离子外，还存在有大量的层间水，而且水分子是成层分布的。据研究认为不同的层间阳离子，将含有不同数量的层间水。层间水和层间阳离子的分布有一定的空间位置。层间水分子有两种形式；一种作为层间阳离子的水化外壳，形成水合络离子$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$，呈稍稍变形的八面体形，Mg^{2+}居中，上下有两层水分子层。水分子层中的水分子，彼此间借微弱的氢键相连。这种水受到 Mg 的束缚，可称为被束缚水分子。这种带有水壳的 Mg^{2+}离子，在层间有固定的位置，但并没有满布整个层间。此外，还有一种不受 Mg 束缚的水分子，称自由水分子。其含量约占整个层间水的 8 / 14。加热到 110℃，即全部脱失。而被束缚水分子的全部脱失，需要较高的温度。双层水分子的厚度约为 0.498nm，单层水分子厚度约 0.254nm。如果再加上结构层本身的厚度时，即相当于晶胞中的 c_o / 2 值。水化完全时，此值约为 1.42nm。自由水分子的逸失，并不影响其数值。但随着蛭石受热而逐步脱失其被束缚的水分子层时，c_o / 2 值将渐次变成 1.38nm，1.18nm，再变成 0.93nm，愈益接近云母的数值。推敲其变化，实际上是水分子层变化的结果。水化完全(自由水存在与否可不予考虑)时，水分子有两层。故为 1.42nm。然后 Mg 离子移位到贴近的结构单元层上去，破坏了水合络离子，结构单元层与结构单元层接近了一些，故变成 1.38nm。再后双层水分子变成单层水分子，因而间距更近，成为 0.8nm。最后全部逸去，作云母型结构，所以变成 0.93nm，此值与滑石或云母中的数值极为相近。

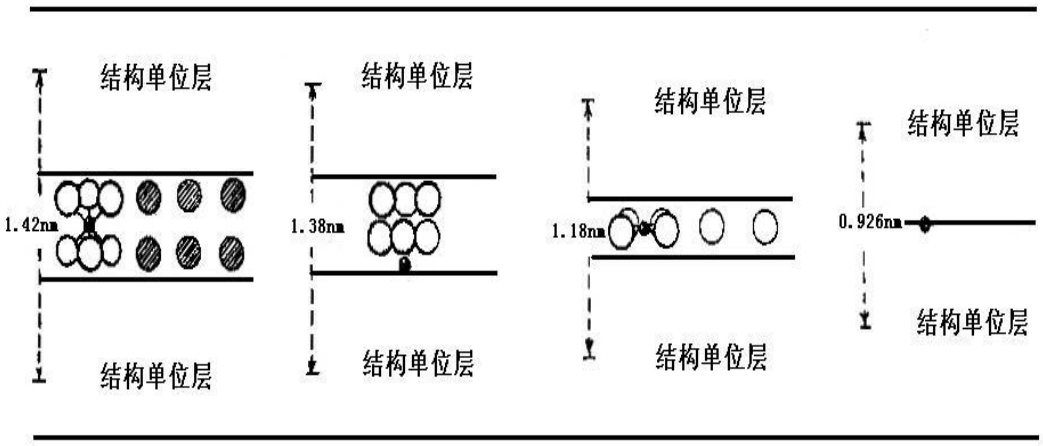


图 13－87　蛭石中层间水的结构示意图

由于阳离子不同，水合络离子的构型可以不同，因此也存在不同的 c_o 值。这些特点，不仅具有理论上的意义，而且在鉴定工作中，也有很大的帮助。利用粉晶数据区分未经过处理过的蛭石与绿泥石，比较困难，因为二者衍射线的 *d* 值相似。但将蛭石加热脱水以后，水分子层脱去了，1.42nm 的间距转变成 0.93nm 间距，便能使二者相互区别。这种系统变化见图 13－87。

[形态]　蛭石有粗细两种，所谓粗者多由黑云母等转化而来，留有云母本身的片状或鳞片状形态特征；细者成土状与其它粘土矿物混在一起，极难区分。

[物理性质]　褐黄色至褐色，有时带有绿色色调。光泽较黑云母弱，常呈油脂状。不透明。硬度 1—1.5。{001} 解理完全。薄片无弹性或具微弱弹性。比重≈2.3，因含水量不同而有变化。蛭石最特征的性质是加热后的膨胀性。急速加热时，由于层间水分子的气化所形成的蒸汽压，可以使蛭石沿 c 轴方向发生层裂，形成蛭虫状，具银灰或古铜色的膨胀体，比重迅速下降到 0.6 一 0.9 间，可以漂浮于水面上。此种经过焙烧过的蛭石，具有极高的绝热性能，远胜于石棉。隔音性能也很高。蛭石的工业用途，主要是利用这些特有的性质。

[成因和产状]　由云母经低温热液蚀变或风化作用所形成，通常形成粗大的蛭石片，具云母的假象。这样形成的蛭石，也可因机械破碎作用，使粒度减小，而转入粘土中。其次由基性岩受酸性岩浆的变质作用所形成。在这种情况下，蛭石将与刚玉、磷灰石、蛇纹石、绿泥石、滑石等矿物伴生。海洋沉积物由于富 K，难以使云母转变成蛭石，因此推测系绿泥石等变化而成。

[鉴定特征]　结晶粗大的蛭石，形如云母，但无弹性，焙烧时，能爆裂成蛭虫状，非常特征。但细小如粘土者，还须利用 X-射线粉晶、阳离子交换性能等方法进行测试，然后才能确定。

[主要用途]　可用作耐火材料，焙烧以后的蛭石，用作绝热消声材料。也用于造纸和涂料中。

九、伊　利　石族

伊利石是格里姆等人（Grim、Brany 和 Brindley）于 1937 年研究美国伊利诺斯页岩中的云母类粘土矿物时提出的，之后，高德特和伊兹（Grudette、Eades 1965）等人研究了以往的结果，确认了混合层的存在。伊利石族矿物由于粒径细，经常混有其它粘土矿物，所以长期以来，一直是一个有争议的矿物族。现在一般都采用 1964 年国际粘土矿物命名委员会的意见，将伊利石等同于水云母，当作一个独立的矿物族。鉴于水云母这一名称由来也很久，而云母水化以后，如果作用不强烈，仍保有云母的特色时，此种水云母应视为云母族物矿的亚种；但水化作用强烈者，则宜同意上述意见，归之于伊利石族，视之为同义词。二者的界限问题，则有待商榷。初步意见见伊利石的化学组成。

伊利石 Illite $K_{1\sim1.5}A1_4[Si_{7\sim6.5}Al_{1\sim1.5}O_{20}](OH)_4$

［化学组成］ 伊利石的组成成分，与白云母相似。其主要区别是：四面体层中的 Si:Al 比大于 3:1，这样需要中和的负电荷就有所下降，因而 X 位置上的 K，也有所降低。这种情况与水云母有所不同。水云母中主要由于水化时引起 K 的流失，并通过， H_3O^+离子的取代，加以补偿，所以四面体层中 Si:Al 大体上还能保持在 3:1 左右。两者的主要差异是水含量的多少以及 Si:Al 的比值。如果四面体层中 Si:Al 在 3—4$\frac{1}{3}$ 之间时，应属于水云母或云母之列？超过 4$\frac{1}{3}$ 时，则归入伊利石族。当四面体层中的 A1 全部或接近全部被 Si 所取代时，则转化成为蒙脱石。因此伊利石似可看成是云母与蒙脱石之间过渡的产物。

伊利石族矿物中的 X 离子主要为 K，但也可以是 Na，还可含少量的 Ca、Mg、H。以 Na 为主者叫钠伊利石。Y 离子以 A1 为主，也可被 Mg、Fe 等置换一部分，形成二八面体式及三八面体的过渡类型。

伊利石不含层间水，主要是表层吸附水。

［晶体参数和结构］ 单斜晶系，晶胞参数因多型之不同而异，以较多的 1M 型为例： a_o＝0.520nm， a_o＝0.900nm， a_o＝1.00nm， β ＝？

伊利石的晶体结构与云母基本上相同。由于四面体层中的 Si 部分被 A1 取代，所以层间的 K^+离子数量下降。在云母中单位晶胞里有 $2K^+$，但在伊利石中，一般约在 1. 3 个左右。K^+数量减少使层间联结力下降，因此结构单元层堆积时常作无序型，在横向方向上也难以连成大片。因此伊利石从未发现有肉眼能观察到的单晶体，粒径通常都在 1—2μ 以下，伊利石不含或仅含极少量的层间水，因此它和云母一样，d_{001} 间距在 1nm 左右，x-射线粉晶图象与云母属同一类型，只是由于晶体极为细小，加上无序排列，衍射线比较弥散而已。由于层间以阳离子为主，层间的联结力虽然不及云母中强，但又胜过蒙脱石，所以阳离子交换能力很弱，通常是 10—40 毫克当量／100 克，虽大于高岭石，但远小于蒙脱石、蛭石、多水高岭石等。不存在层间水，也同样表明层间难以有有机分子。所以伊利石对有机物的吸附能力也不强。其所以能吸收，主要由于表层电荷未达到平衡而引起的。由于层间的 K^+离子可以因淋失或被生物所吸收，所以土壤中的伊利石能吸收钾肥中的钾，使之储藏于层间。

［形态］ 伊利石呈显微或超显微的鳞片状。在电子显微镜下，常现不规则的集合体，类似蒙脱石。个别鳞片成六方形，大小在 l 一 3μ 间。

［物理性质］ 纯者洁白，因杂质而染成黄、绿、褐色。块状体可呈油脂光泽。硬度 1—2。{001}完全解理。比重 2.6—2.9。伊利石由于粒径过细，又经常有其它杂质及含量不定的吸附水，所以有些物理数据，难以准确测定。

［成因和产状］ 伊利石常见于粘土以及粘土质岩石中。它主要由长石、云母等硅酸盐矿物风化而成。也可以在成岩阶段由其他粘土矿物转变而来。低温热掖蚀变过程中也能形成伊利石。主要由钾长石分解而成。在潮湿的环境里，伊利石不很稳定，可进一步向蒙脱石转化。

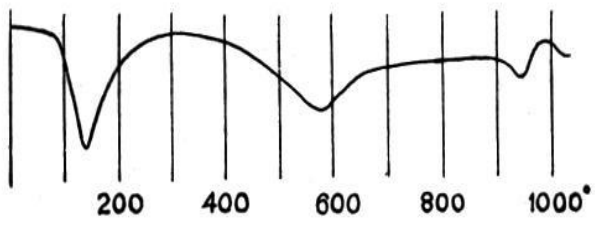


图 13－88 伊利石的差热曲线

［鉴定特征］ 伊利石的鉴定，单凭肉眼观察，不可能与其它粘土矿物相区别，需借助于差热分析、x-射线分析等手段。伊利石的差热曲线(图 13—88) 可因产地之不同而有所差异，但基本类型是相似的。

十　粘土矿物概述

（一）　粘土概念

所谓粘土(clay)意思是粘的物质。由于粘土的种类多，成分复杂多变、性质独特，目前各个研究领域对粘土的理解各有所侧重，所下的定义也不完全相同。在地质学中，大家比较统一的认识是把粘土比作岩石。岩石是矿物的集合体，因此，粘土就是粘土矿物的集合体。粘土的特点是粒径很小的质点性矿物，肉眼看不到它的形态大小。这种“微细颗粒”的粒度界限在历史上有不同的划分方法，目前国际上都趋向于以 2μ 为界限，也就是说<2μ 的颗粒为粘土，>2μ 的颗粒为粉砂，砂……等。因为在自然界中<2μ 的颗粒组成经常是以一种被称为“粘土矿物”的含水层状硅酸盐矿物为主，而其它矿物(如石英，长石等混入物)很少量，所以从岩石学角度作这样规定是比较适宜的。

上述粘土的定义，应该说明的是：粒度不是本质，本质的东西是粘土矿物。

（二）　粘土矿物

所谓粘土矿物，应该是细分散的含水的层状硅酸盐及含水的非晶质硅酸盐矿物的总称。这种矿物常见的粒径是<2μ，多具有离子吸附性与交换性及可塑性、烧结性……等性。

这样粘土矿物可以划分为两部分：

1．晶质含水的层状硅酸盐，如高岭石、蒙脱石、云母、绿泥石……等。这里所说的层状硅酸盐包括过去所说的链状的坡缕石、海泡石等纤维状矿物，这些矿物是属于层状(或称为层链状)硅酸盐。

层型	单位化学式电荷数	族	亚　族	种（举例）
1:1	0	高岭石－蛇纹石	高岭石	高岭石、地开石、埃洛石
			蛇纹石	纤蛇纹石、鳞蛇纹石、镁绿泥石
2:1	0	叶腊石－滑石	叶腊石	叶腊石
			滑　石	滑石
	0.2－0.6	蒙皂石	蒙脱石	蒙脱石、贝得石
			皂　石	皂石、锂皂石、锌皂石
	0.6－0.9	蛭石	二八面体	粘粒蛭石
			三八面体	蛭石
	－1	云母	二八面体	白云母、钠云母

2．非晶质含水硅酸盐矿物，如水铝英石、胶硅铁石……等。

（三）　粘土矿物分类

不同时期随着对粘土矿物的发现和认识的不同有不同的分类。这里只想介绍，1980 年公布的国际分类方案和 1981 年中国全国第一次粘土学术会议所讨论的粘土矿物分类。

表 13－2　1980 年公布的国际分类方案简表

			三八面体	金云母、黑云母、锂云母
	－2	脆云母	二八面体	珍珠云母
			三八面体	绿脆云母、钡铁脆云母
	不定	绿泥石	二八面体	顿绿泥石
			过渡型	锂绿泥石、须藤石
			三八面体	斜绿泥石、鲕绿泥石、镍绿泥石
	－0.1	坡缕石－海泡石	坡缕石	坡缕石
			海泡石	海泡石

表 13—2 是国际粘土研究协会（AIPEA）1980 年公布的国际分类方案，它同以前分类不同的是：(1)根据 1975 年墨西哥城会议的决议(Brindley 和 Pedro，1976)，正式采用蒙皂石(Smecteite)代替蒙脱石一皂石作为 2:1 型中单位化学式电荷数为 0.2—0.6 的矿物族的统称；(2)取消 2:1:1 型，把绿泥石看作层间含有氢氧化物片的 2:1 型矿物，这是为了强调绿泥石与其它含有层间物质的粘土矿物的相似性(Brindley 和 Pedro，1972)。用 Kandite 和七埃绿泥石作为族名建议始终未能通过。

1981 年 11 月我国第一次全国粘土学术会议，组成专题组讨论了我国粘土矿物分类命名与译名问题。会议起草了粘土矿物分类。这个分类基本与国际分类方案相同，只是增加了一个半晶质和非晶质矿物，并保留了 2:1:1 结构层的地位。但对混层枯土矿物没有给予考虑。现将该分类简列表 13 一 3。

表 13－3　粘土矿物及有关层状硅酸盐矿物分类表

	单元类型	层间物	层间电荷	族	亚族	种
晶质	1:1 $Si_4O_{10}(OH)_8$	无或有水分子	X－0	高岭石－蛇纹石	di	高岭石、地开石、珍珠石、变埃洛石（7Å）、埃洛石（10 Å）
					di-tri	镁绿泥石、正鲕绿泥石、绿锥石、凯利石
					tri	纤蛇纹石、斜纤蛇纹石 叶蛇纹石、斜叶蛇纹石、镍蛇纹石
		无	X－0	叶腊石－滑石	di	叶腊石
					tri	滑石
	2:1 $Si_4O_{10}(OH)_2$	有阳离子或水化阳离子	0.2＜X＜0.6	蒙皂石	di	蒙脱石、贝得石、绿脱石、铬绿脱石
					di-tri	斯温福石
					tri	皂石、锌皂石、锂皂石、斯蒂文石
			0.6＜X＜0.9	蛭石	di	二八面体蛭石
					tri	三八面体蛭石
			0.6 ＜X＜ 1	水云母	di	伊利石、钠伊利石、水白云母、水钠云母
					tri	水金云母、水黑云母
			X－1	云母	di	白云母、钠云母、钒云母、多硅白云母、铬云母
					di-tri	鳞云母、铁锂云母、锂铍云母
					tri	金云母、黑云母、镁黑云母、铁云母
			X－2	脆云母	di	珍珠云母
					tri	绿脆云母、黄绿脆云母
	2:1:1 $Si_4O_{10}(OH)_8$	有氢氧化物层	X 不定	绿泥石	di	顿绿泥石、硼锂绿泥石
					di-tri	须藤绿泥石、锂绿泥石
					tri	叶绿泥石、斜绿泥石、鲕绿泥石
	2:1 层链状	有水化阳离子	X－0.1	纤维棒石	di-tri	坡缕石、约佛帖石、锰坡缕石
					tri	海泡石、镍海泡石、蛸螵石
非晶质		水铝英石、硅铁石、伊毛缟石、硅锰矿				

（四）　粘土矿物基本结构

自然界的矿物主要有两大类，一种是非晶质，一种是晶质。所渭非晶质的就是那些原子在结构排列上完全没有秩序和规律的物质。这种非晶质矿物的物理性质在各个方向上完全相同，在受热过程中逐渐由一种物态转变为另一种物态时其熔融曲线是均匀的，如火山玻璃，水铝英石、硅铁石……等都属于非晶质矿物。但是非晶质矿物在自然界是非常不稳定的，或者说是一种暂时状态(以地质年代而论)。而晶质是自然界矿物的主要状态，组成该矿物的元素是有规律、有结构地排列着的。

粘土矿物大体上分为晶质粘土矿物和非晶质粘土矿物，前者属于层状硅酸盐。所谓层状硅酸盐就是由 Si 一 O 四面体层和 Al(Mg)一 O(或 OH)八面体层按照不同规律组合起来的一系列矿物。

这里所说的四面体是指硅离子在中心，氧离子在四周紧密结合在一起，于是便构成一个立体几何图形。这个立体图形正好有四个面，所以就简称为四面体。四面体在排列的过程中产生了八面体层，八面体层中，八面体阳离子位置全部被阳离子所占据者称三八面体(缩写为 tri)；而出现一部分(以 3:1 比率)空位的称二八面体(缩写为 di)。

（五） 粘土矿物的性质

粘土矿物由于它的微粒性，一般矿物的硬度、比重，条痕等常见的性质退居于第二位，代之是粘土矿物所特有的性质。

1．可塑性：所渭可塑性就是用粘土和水揉和的粘土泥团，给它加以外力就产生变形，去掉外力这种形变不再改变，也不破裂。人们把这种性质称为可塑性。

如果把这个泥团继续加水，泥团就变成粘糊状而且能缓慢流动。把达到这个界限的水重量与风干粘土的重量百分比，称为液性界限(W_L)。另一方面，水量逐渐减少就变脆而破裂或者破碎，不发生变形。把达到这个界限前所失去的水量与干样品的重量比叫做塑性界限(Wp)。W_L 一 Wp＝Ip 称为塑性指数。这个指数表明塑性的含水量范围。

2．膨胀性：所谓膨胀性，是指因吸水而体积增大的现象。膨胀性可根据产生膨胀的原因，分内膨胀性与外膨胀性。

内膨胀性，就是水分子进入晶层间而发生的膨胀。如蒙脱石 d。＝15.4Å，如果加水成为胶状则增大到 20 Å 左右。诺里斯(Norrish)用 Na 型蒙脱石浸在不同的盐类溶液中，逐渐降低溶液浓度，观察其底面的间距，到 20 Å 为止呈阶梯性的增大，到 100—120 Å 左右则以与盐类浓度的平方根之倒数成比例地增大。须藤俊男推断比 20Å 更大的值，可能不单是底面间距的增大，而是由各种不同值的混合层引起的。

外部膨胀性，是水存在于颗粒与颗粒之间而产生的膨胀性。因为粘土矿物都是层状硅酸盐，所以它的表面积主要是底表面积。也就是说，水主要存在于小薄片与小薄片之间，而使其发生膨胀，这种膨胀性称为外部膨胀性。

3．稠性：表示原来既不是固体(在外力作用下不容易发生形状和体积变化的物体)，也不是液体(在常温下虽然不具有固定形状，却具有一定体积的流体)的中间型物体的硬度一柔度的术语叫做稠度。换言之，稠度就是“将要变形时显现出的抵抗性质”(这里包括液体和固体两端的状态)。

4．分散性：把粘土悬浮在水中则难于沉淀，这种性质叫做分散性，或称反絮凝性。这种液体称为悬浮液或溶胶。这种性质的产生不仅是由于粒度细小，而更主要的是粘土矿物表面带有很多阴电荷，吸附阳离子。由于粘土质点之间同号离子相互排斥，颗粒不能顺利地按照重力关系沉降，而在水中长期浮游。

5．凝聚现象：如果在前面所说的悬浮液中加入盐类溶液，这时小的粘土质点就会凝聚成较大的颗粒，这是由于离子浓度过高而引起的。其实引起凝聚的因素很多，例如加热、蒸发、干涸、冷冻及振荡等。这些因素对减少电偶层厚度或者对促进颗粒与颗粒的接触方面都有作用。

由凝聚而成的粘土矿物的聚合状态并非全紊乱状态，而是具有各种各样的结构。近来用骤冷干燥或者用特殊树脂加以固结，用金刚石刀切制超微薄片，在透射及扫描电子显微镜下观察，其中一种为卡片房架状结构。这种结构在 pH 值小的时候容易形成。这种，结构的成因是颗粒的表面多半是由层间域剥落下来的氧原子面，带有一些负电荷。与此同时，在 a、b 轴端点破裂面，则有 A1 离子和(OH)离子暴露出来，这个粘土颗粒端点是带正电荷，底面是负电荷，因此，端点与底面相吸引，于是造成一系列如同卡片搭起的小房子的样子。

当外界的 PH 值高的时候，颗粒表面(OH)离子浓度高，则丧失了对端点正电荷的吸引力。当 PH 值小时，颗粒的端点易与底面吸引结合。这样看来，颗粒的端点在 pH 值小时带正电荷，pH 值大时带负电荷。

近年来，处理水用的絮凝剂特别被重视。

6．粘性：大家一般都有感性认识。严格物理概念应该是：粘性是在流动着的物质内部设想一平面，在与速度(移动速度、变形速度、速度梯度)(D)同一方向上，外力(移位的应力)(F)以该面为界，相对地表现在两侧流体部分的性质。这样粘性可以用 D 与 F 的关系来表示可分为为宾厄姆流动(Bingham flow)和牛顿流动。

不管是牛顿流动还是宾厄姆流动。其 D、F 的比例系数η 都可用于粘度对比，所以。叫做粘性系数或粘度。

因为 F 的单位为克厘米／秒$^{-1}$，D 为秒$^{-1}$所以η 的单位就是克／(厘米．秒)，叫做泊“(P)”，泊的百分之一为“分泊”(CP)。

7．触变性：粘土凝胶经搅拌后就变成溶液，再放置些时候又变成凝胶，这种性质称为触变性。

在英国某海岸地区及我国的黄河湿地等区域，初看好象是一片很硬的砂地，但是踏上去就立刻变成溶胶状态而成为危险的地方，这就是由于砂中存在的粘土造成的触变性所致。古代沉积沼泽相里，由于具触变性粘土的存在，成岩后形成表面膜，观察研究这种表面膜对相分析有用处。

8．离子交换性：所谓离子交换性是指含有离子(A^+)的物质(AR)与含有离子(B^+)的溶液(BS)相接触时，一部分B^+进入 AR 中，A^+的一部分进到溶液中。这时，进入 AR 中的 B^+和进入到溶液中的 A^+的当量数相等。

粘土矿物中发生离子交换可分成两大类：

(a)是在层间包含着交换性阳离子，如蒙脱石、蛭石等，其交换基为 2:1 型，层间电荷 0.2－0.9。

(b)是出露在晶体破碎面上的一部分氧原子价，可以把它看做出露在破碎面上的一部分氧原子价在未平衡的情况下进入溶液中。与未饱和原子价相结合的交换性阳离子和位于层间的交换性阳离子相比较，虽然其数量较少，但在所有粘土矿物中都能见到。如果溶液中有氢离子存在时，这种破碎面的氧，就形成未解离的（OH）。在破碎面上生成氧离子而吸附溶液中的离子，这时被吸附的离子承担着交换性离子的任务。

在离子交换反应中，被交换的程度因离子的种类而不同，称之为离子交换选择性。

经离子交换反应，离子进入粘土矿物并结合于粘土矿物中，这种现象称为粘土矿物对阳离子固定。

根据 Grim，1962 年的资料，不同粘土矿物离子交换容量(CEC)：

蛭　石	100～150meg／100g(每 100 克的毫克当量)
蒙脱石	80～150meg／100g
高岭石	3～15meg／100g
云母粘土矿物(A1，di)	10～40meg／100g
埃洛石(10Å)	40～50meg／100g
准埃洛石(7 Å)	5～10meg／100g
海泡石，坡缕石	20～30meg／100g
绿泥石	10～40meg／100g

关于阴离子也有人进行过研究。主要是研究了磷酸根离子。发现 pH 值越小，而且样品中含有可交换性铝离子或者水铝英石的情况下，磷酸根离子越容易被固定。另外，在磷酸与粘土矿物反应中，粘土矿物的结构被破坏，磷酸根与这些分解物相结合，而生成各种磷酸化合物。

（六）　粘土矿物研究法概述

粘土矿物由于粒度细小，所以对粘土矿物的研究要比一般矿物研究复杂得多。

1．粘土矿物的分离：首先要进行系统粒度分析，按不同粒级进行分离，分别研究各粒级粘土矿物成分，因为不同粘土矿物经常分布在不同粒级中，高岭石常常出现在粗粒级，而蒙脱石在细粒级比较富集。常用的方法是用沉速法(沙巴宁法)分离小于 0.002 毫米的颗粒。还要进行单矿物的分离，这是难度非常大的问题，方法很多，但有效的不多，目前有的人在探索用电泳法分离，效果如何，尚无定论。

2．热分析(通常包括差热分析、热重分析、比热分析、热膨胀与收缩分析等)，它是粘土矿物热学性质研究的不可缺少的手段。差热分析法简便、易行，由于石英、长石等非粘土矿物是热惰性矿物，在热谱中反映很不明显，因此差热分析可以对粘土矿物进行总体定性鉴定，大体确定高岭石、埃洛石，地开石和珍珠陶石。

3．X 一光衍射分析是粘土矿物的主要研究方法，它不仅是主要的鉴定方法及结构的手段，也是粘土矿物定量、半定量的分析手段。

4．红外吸收光潜分析是粘土矿物鉴定的一个重要手段，同时也是矿物结构分析的一个重要的辅助手段，特别是对矿物有序一无序的认识是一个简易快速的方法，主要是要有目的地进行矿物学研究。如定量分析中有微量绿泥石(7Å)存在时，利用红外吸收谱 3700Cm^{-1}很容易鉴别。

5．电子光学方法：包括电子显微镜下的矿物形态观察与电子衍射的结构分析，以及格子象的直接观察测定

与分析。这是现代粘土矿物研究中很有用的研究法。

6．核磁共振吸收。所谓核磁共振，就是原子核置于外部静电磁场中，这时可发生原子的核磁从外部磁场吸收能量或发散能量的现象，当吸收时产生吸收谱。对粘土矿物目前主要应用于 H_2O 及(OH)的原子核磁共振谱的研究。如高岭石、埃洛石、蒙脱石能看出吸附水和结构水之间能量级的差异，但在沸石或水铝英石中难以看出能量级的差异。

7，穆斯堡尔效应：是 Mossbaure 1958 年发现的一种原子核γ 射线照射固体时发生的无反冲散射及共振吸收现象。这种方法对铁族元素研究有意义，研究绿泥石、蒙脱石、铁皂石、水黑云母、铁海泡石……等含铁粘土矿物八面体中铁、钛占位情况，根据吸收带的面积求出结构中 F^{3+} / Fc^{2+}的比值。

8．紫外吸收光谱：主要是研究有机粘土，在石油部门应用很多。

9．各种无机和有机试剂处理及热处理的研究法：各种处理法都要与 X 一光衍射相配合，测定矿物(001)的衍射数据。

粘土矿物鉴定的方法非常复杂，要建立一个完善的粘土矿物鉴定程序是非常困难的，应用时，一方面根据粘土矿物的特征特点，抓住彼此间的主要区别。另一方面，多实践，多实验，增加鉴定粘土矿物的经验和水平。只有这样，才能对粘土矿物做到有效鉴定和研究。

第六节　架状结构硅酸盐分述

架状硅酸盐矿物的结构特征是每一硅氧四面体的所有四个角顶，均与相邻硅氧四面体的角顶相连。在完全没有其他离子替代硅氧四面体中的 Si^{4+}时，Si 和 O 的原子数之比为 l:2，所以整个结构是电性中和的。这种情况只见于石英中，在氧化物中已经叙述过，这里不作介绍。但是有一点是应该明确的，那就是从晶体结构的观点看来，石英族矿物具有典型的 Si—O 架状结构，但从化学组成而言，它们是氧化物而并非硅酸盐。真正的架状结构硅酸，除极个别外，无不都是铝硅酸盐矿物。

当结构中有 Al^{3+}取代 Si^{4+}时，会出现多余的负电荷，负电荷的出现，必需要有阳离子来进行中和，最常见的阳离子是 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Ba^{2+}等，偶尔还有 Cs^+、Rb^+、NH_4^+等。在岛状、链状、层状结构硅酸盐中，常见的具有六次配位的 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、$A1^{3+}$、Fe^{3+}等离子，在架状结构硅酸盐中已经退居次要地位，只在个别矿物中尚能存在。这是因为架状硅酸盐中能被 Al^{3+}所置换的 Si^{4+}，为数有限，一般仅 1 / 3 或 1 / 4，不超过 1 / 2。因而需要配位数高而电价低的阳离子。其次是由于硅氧四面体骨架能够形成巨大的空隙，非大阳离子不足以适应其空间的需要。例外情况，见于日光榴石中，这是因为替代硅氧四面体中 Si^{4+}的离子不是 $A1^{3+}$而是 Be^{2+}，电荷相差大，必须要有电价较高，而且体积又要稍大的离子，才能满足其结构要求，于是 Mn^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}成为这一族矿物中的主要阳离子，这种情况应视为特殊情况。此外在沸石族矿物中，也有一些含有 Mg、Fe 等元素，但是不占主导地位。

架状结构硅酸盐由于它可以有各种连接方式，随着连接方式的不同，在结构，可以形成形状、大小不同的空隙或通道，有的纯粹是空洞，有的则可以填塞一些离子或分子。因此使架状结构硅酸盐可以具有一些在其他类型的硅酸盐中很少见到的 $C1^-$、S^{2-}、$[SO_4]^{2-}$、$[CO_3]^{2-}$等离子，以及 He、H_2O 等分子或其他元素或络离子。至于沸石族中的水，尤为突出，它与层状结构硅酸盐中所含的层间水全然不同。它不是分布于层间，而只是占有结构小的空腔或通道位置。由于水分子是极性分子，将与结构中的离子作一定的配位，所以它的位置有相对的稳定性，这一点颇似结晶水。但是由于联系力很微弱，因而能随外界湿度的变化而变化。轻微加热后，能全部逸失，但不变更晶体的结构，因而又类似吸附水，这种水称为沸石水。

由于架状硅酸盐特有的结构，遂使类质同象置换现象复杂化。前述的各种结构硅酸盐中，其离子替换，往往都采用一对一的形式。但是架状结构硅酸盐中，往往可以有 $2Na^+ \Leftrightarrow Ca^{2+}$的现象发生，这种大离子和大离子之间不等量交换，如果没有较多的巨大空隙，是不可能发生的。所以一般仅见于架状结构硅酸盐中，沸石族矿物中尤其突出。

由于架状结构硅酸盐的上述种种特点，使其结构产生多种类型，表现于形态上，有三向等长的粒状，如方钠石、日光榴石等，有柱状甚至毛发状者，如方柱石、丝光沸石、钠沸石等，也有呈片状者，如片沸石等。

总的说来，架状结构的结合力均较强，所以架状结构硅酸盐的硬度普遍偏高。但结构的空隙中甚少有重元素

存在，而且紧实程度较低，所以比重偏低。颜色一般呈浅色。

一、长石族

长石族矿物是地壳中分布最广的矿物，约占地壳总重量的 50％。火成岩中含长石最多，约占长石总量的 60％。除了分布极少的某些超基性和碱性岩外，没有那一种火成岩，不含长石。所以在火成岩的分类中，往往将长石的相对含量和长石的种别，当作分类的标准之一。另有 30％的长石，分布在变质岩中，尤以结晶片岩和片麻岩中的含量最多。其余的 10％则分布在其他岩石中，主要是砂岩或砾岩等碎屑岩。

组成长石的主要组分有四种，

钾长石　　$K[A1Si_3O_8]$　　Or

钠长石　　$Na[AlSi_3O_8]$　　Ab

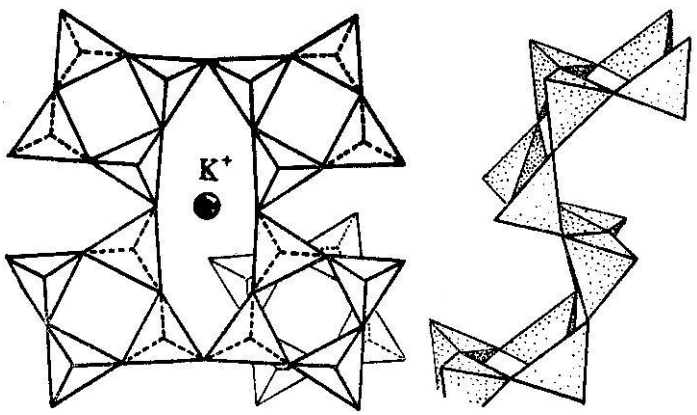
钙长石　　$Ca[Al_2Si_2O_8]$　　An

钡长石　　$Ba[Al_2Si_2O_8]$　　Cn

在高温条件下，Or 和 Ab 可以形成完全类质同象系列，但在低温条件下则只形成有限的类质同象。钾长石与钠长石合称碱性长石。碱性长石里一般含 An 不超过 5—10%，Ab 中所含的 An 数略大于 Or 中所能含的 An 数。Ab 与 An 一般说来能形成完全类质同象，构成斜长石系列。斜长石系列中，也含有一定数量的 Or 分子，含量通常低于 5—10％。在碱性长石或斜长石中含 Cn 分子极少，如果 BaO 含量超过 2％时，则可称为某一长石的含 Ba 亚种。长石中如果 Cn 分子的含量超过 90％时，便称做钡长石。所谓的钡冰长石则是碱性长石中富含 Cn 分子的亚种，实际材料证明，其中的 Cn 往往低于 30%。鉴于钡长石本身以及含钡长石分子的各种长石比较罕见，在从事岩石中的长石工作时，往往不加考虑。值得注意的是钡长石和钡冰长石，绝大多数仅出现在与锰矿床有关地质条件下，从产状来看，这种矿物也是局限性很大的。

Or—Ab—An 的三元相图表明了在不同温度下的相互混溶情况。所以当某一岩浆由于冷却而结晶时，其原始组分，一般说来应落在相图的不混熔区，但在结晶过程中，因互不混溶会分裂为二：一属碱性长石系列，一属斜长石系列，二者成对出现。如果没有外来组分的加进，或系统中有的组分被带出的话，那么二组分之和，应和原始组分中的总成分一致。所以，根据这一原理可以利用共生的二种长石中的 Ab 含量(用化学方法或物理方法测定之)，判断该熔融体形成长石时的温度，这便是二长检温计的原理及其应用。

自然界里，由于成岩成矿条件多种多样，随着形成作用的不同，不仅可引起组分上的差异，也可引起结构上的差异。根据研究，碱性长石和斜长石均有不同的结构状态，由于结构状态不同，因而影响到它们的形态或物理性质以及类质同象置换能力等各个方面。钾长石如果形成于高温条件下，将结晶成单斜晶系的透长石，其中形成于最高温条件下者为高温透长石。温度较低则形成单斜晶系的正长石。而所谓的微斜长石，结晶温度更低，属于三斜晶系。　对钠长石而言，也有高温钠长石、低温钠长石之别，其间还有过渡类型存在。高温钾长石(即透长石)与高温钠长石，能够形成完全类质同象。当 Ab 组分在 63％一 100％之间时，结晶成三斜晶系；但当 Ab 组分小于 63％时，则结晶成单斜晶系。后者仍叫透长石，但前者特称歪长石。当形成温度略低，这时可以出现高温钠长石和透长石的混溶，但是这种混溶是有限的，因此在 Ab 与 Or 含量接近相等的中间区，不能混溶，其结晶产物将是两种相的混合物。不过个体极细，利用显微镜也不能分辨出来。长石如果是由两种相组成者，称条纹长石。条纹长石中一般是钾长石含量大于斜长石含量，斜长石以各种形态散布在钾长石中。如果斜长石的含量大于钾长石含量时，则称反纹长石。反纹长石一般不及条纹长石常见。条纹长石中的两个结晶相，有的能以肉眼识别，有的要借显微镜才能辨认，有的甚至连显微镜也无法辨认，必须借 x-射线，或透射电子显微镜等仪器才能识别。因此条纹长石又可进一步划分出微纹长石和隐纹长石等名称。微纹长石指在显微镜下分辨的，而隐纹长石则是超微大小，显微镜下也不能识别。近来由于电子显微镜的不断发展，放大倍数



A　　B

图 13－89　理想化的长石晶体

以及分辨率日益提高，过去不能看到的隐纹长石，现在已经可以利用这种新式的透射电子显微镜或其他手段如相衬显微镜、干涉显微镜等得以分辨。前述的高温钠长石与透长石的混晶，也会因组分含量的不同，结晶成单斜晶系或三斜晶系，其分界点在 Ab_{63} 点上。成三斜品系结晶者依然叫歪长石。低温钠长石与正长石或微斜长石的混晶，其混溶范围更狭。因此经常以条纹长石或微纹长石形式存在。视其中主要矿物的不同，而用双重命名法去命名，如正长石隐纹长石，微斜长石条纹长石等，前者表明主体矿物是正长石，后者则为微斜长石。

对于斜长石而言，也有不同的结构状态以及高温低温之别，其间也存在着过渡类型，详细情况将留待斜长石中加以叙述。

长石的结构可以单斜晶系的透长石为例说明。结构中的硅氧四面体相互连接，构成如图 13—89 B 所示的链状，这种链是由四个四面体围成的四方环组成的，链与链之间仍然彼此相连，如图 13—89 A 所示。13—89 B 图是一个平行于 a 轴的链，该链由四方环构成，作曲线状排列，结合很紧。链与链之间，由于键的密度降低了，因此结合力就弱得多，这样就形成了平行于链方向的解理。链中相邻的两个水平坏，在结构中。彼此扭曲了一定角度， A 图的右下角以细线表示其间关系。图 13—89 A 是一个理想化的结构图。图中明显地存在有较大的空隙，是 K^+、Na^+、和 Ca^{2+}等大阳离子所占据的位置。由于 K^+的离子半径远大于 Na^+和 Ca^{2+}，所以当 K^+被 Na^+或 Ca^{2+}所置换到一定数量时，结构将有变化，原属单斜晶系的透长石或正长石，将变成三斜晶系。严格说，在透长石的结构中，K^+是位于对称面上的，它的配位数是 9，但在钠长石中，Na^+取代了 K^+，对称程度下降了，原有的对称面消失了，所以 Na^+的位置并不是原来 K^+的所在，而是有所偏离，它的配位数也改变为 6。

长石中的 Al 和 Si，均与氧组成配位四面体，［$A1O_4$］和［SiO_4］的大小相近，可以相互替换。这种替换关系，随着结晶时的温度不同，有所不同。精确测量结果表明，四面体中 Al—O 间距为 0.1761nm，而［SiO_4］四面体中，Si—O 间距则为 0.1603nm，所以实际上［$A1O_4$］要大于［SiO_4］。当结构中[SiO_4]被［$A1O_4$］所取代时，显然会引起结构上的变化。在高温透长石中，每个 Si 被 Al 置换的几率是相等的，亦即为无序结构。但是当结晶温度下降时，它会逐步有序化，所以低温透长石就有了少许有序性，温度再低，结晶成正长石，其有序度亦随之增高。温度更低，结晶成三斜晶系的微斜长石，是有序程度更加增高所致。由于有序度的增高，原来的对称性也被破坏。对钾长石而言是由单斜晶系向三斜晶系转变。对斜长石而言，都属三斜晶系，随着结晶温度的降低而引起的有序度的增高，将表现为晶体参数上的变易。有序程度的变化，可以用有序度 S 表示之。以钾长石为例，高温透长石的有序度最低，S 值在 0 附近，正长石不超过 0.33，微斜长石在 0.33—1 之间，完全有序，即 S＝1 的微斜长石叫做最大微斜长石。

对于钾长石而言，随着 Al—Si 的无序向有序转变过程，会从单斜晶系转为三斜晶系。这样就会引起轴角的变化，有序度的增高，偏离单斜对称的程度就越大。

长石的形态虽有多种多样，但是由于结构上是类同的，因而不同的长石种，可以出现相似的形态，即使是外形很不相同的晶体，也可以出现相同的单形。长石晶体通常呈平行{010}的板状或板柱状，有时呈平行于 a 轴的短柱状。最常见而且发育最好的单形是{010}和{001}两种板面，均平行于结构中链的方向，与完善程度最好的解理方向一致。

另外有一种特殊形态的钾长石，{110}特别发育，名叫冰长石。仅见于低温热液矿脉中，或在沉积岩中作为自生矿物产出。冰长石外貌象正交晶系的晶体，但是—般属似单斜晶系或三斜晶系，不过α 及β 角近于 90°，通常仅几分之差。往往{110}单形愈发育，{010}等单形愈不发育者，三斜度愈大。根据光性及 x-射线的研究，确证它不是一个单一的晶体，在一个个体内部往往随着部位的不同，光性和结构均有所不同，可分别表现出透长石和最大微斜长石的性质。现在倾向于认为这是一个在低温条件下快速结晶的产物。由于结晶快，来不及有序化，而且不同的部位，有序化程度也可以很不相同，总的说来象正长石，但实质上是一个不均匀体。因此说冰长石是一个具有特殊形态、特殊产状的钾长石，与正常的钾长石不能混同。

肖钠长石是钠长石的低温产物，类如钾长石中的冰长石。形态特征是沿 b 轴延长。

歪长石的晶形，它与冰长石的相似点是{110}很发育，呈菱方柱形。不同点是{001}和{101}不发育。有酷似正交晶系的外貌。

所有的长石都具有{001}及{010}的完全解理，比重均不大，在 2.5～2.8 之间，仅钡长石为例外，可以高达 3.39。色浅。玻璃光沣，在解理面上有时可以现珍珠光泽，有的微斜长石或隐纹长石在某种特定面上，表现出特殊的晕彩，呈浅兰至乳白色，特称月长石。这是因为其晶体内部，由两个相组成。当光线透射到晶体的两相界面

上时；由于二者光学性质上的差异，可以引起反射，不同界面之间的反射光可以相互干涉，因而引起晕彩。在斜长石里，大约在 An_{1-5} 到 An_{21-25} 区间，低温时并不是类质同象混晶，而是由超微大小的两种相组成的，一种相富 Na，属于钠长石范围，一种相较富 Ca，属于更长石范围。当光线射进时，也可见到像月长石那样的晕彩，呈蓝色，在{010}面上特别显著，特称晕长石。

在 An 为 50—70 区间内的斜长石，在特定方向上观察时，可以看到带有紫、蓝等鲜艳彩色的变彩，特称为拉长石晕色。所谓的星彩长石或日长石，与拉长石晕彩相同，但范围不限于拉长石中，在钠质很高的钠长石或更长石中也能出现。其产生原因，有的学者均认为是由于长石中含有定向排列的微细赤铁矿薄片，透射光自其界面上反射，从而引起干涉所致。现已查明除赤铁矿外，还可由于超微大小的金属铜的反射而成。有的学者用类似晕长石的方式作解释。还布另一些学者用混有少量的 Or 细片来解释，指出在拉长石中此种细片厚约 100—200nm，在中长石中更薄。此种晶体，对 X 光而言是均匀的。

正长石亚族

这一亚族均属碱性长石之列，就中有属于钾长石的透长石、正长石和微斜长石，以及以 Ab 为主的歪长石。碱性长石中的钠长石，习惯上均归之于斜长石亚族。除透长石、正长石结晶成单斜晶系以外，余者均属三斜晶系。

透长石 Sanidine $K[AlSi_3O_8]$

[化学组成] 在透长石中经常混有一定数量的 Ab 分子，偶含 Cn 分子。

[晶体参数和结构] 单斜晶系。对称型 L^2PC。$a_o=0.8562nm$，$b_o=1.3030nm$，$c_o=0.7175nm$，$\beta=115°59'$。透长石的晶体结构特征是其中的 Al—Si 作高度无序性排列，有序度一般小于 0.1 或略高。在 500℃以上稳定。

[形态] 透长石常平行于{010}发育而成板状，有的沿 a 轴方向延长。最发育的单形是{010}和{001}。双晶以卡尔斯巴律最常见，巴温诺律和曼尼巴律较少。

[物理性质] 典型的透长石为无色透明，也可呈白色、灰白色。因含杂质而呈现其他色调，如肉红、浅黄、棕色等。玻璃光泽。硬度 6。{001}和{010}解理完全，{110}解理不完全。有时见到{100}的裂理。比重 2.54—2.57。

[成因和产状] 透长石是中酸性火山岩中的常见矿物，尤以在粗面岩中最为常见，为斑晶或石基产出。

透长石易于风化成高岭石、绢云母等。

[鉴定特征] 与其他长石的区别见正长石中的描述。与正长石的区别，可以利用产状特点。但是可靠的鉴定应利用光性资料。

正长石 Orthoclase $K[AlSi_3O_8]$

[化学组成] K_2O 16.9，Al_2O_3 18.4，SiO_2 64.7。经常含有 Ab 分子，高温条件下含量高，低温条件下含量则低。当由高温转为低温条件时，分别可离溶形成条纹长石、微纹长石或隐纹长石，视具体条件不同而定。例如冷却缓慢时，离溶作用进行得缓慢，条件可以变宽，以至形成肉眼可见的条纹长石，故而在深成岩中一股多成条纹长石或微纹长石，而喷出岩中则多呈隐纹长石。在伟晶岩中由于介质富含矿化剂，结晶时间也颇充分，所以经常见到条纹长石。正长石中，也含有少量的 An 和 Cn 分子。正长石可以含有少量的 Ba^{2+}以取代其中的 K^+，也可有少量的 Fe^{2+}取代其中的 Al^{3+}，至于微量的 Mg^{2+}，Fe^{2+}、Sr^{2+}及 Mn^{2+}等，则多半取代其中所含 An 分子中的 Ca。

[晶体参数和结构] 单斜晶系。对称型 L^2PC。$a_o=0.8562nm$，$b_o=1.2996nm$，$c_o=1.7193nm$，$\beta=116°$。正长石的晶体结构与透长石相同，但序度偏高，在 0.33 以上。其有序度的增高，说明形成温度则逐渐降低，因此有向三斜晶系过渡的趋势。

[形态] 单晶体常呈柱状，或沿 c 轴伸长，或沿 a 轴伸长。这也反映了结晶时的温度变化。温度最高的是透长石，它形成平行(010)的板状；温度稍低，则向平行 c 轴延伸的柱状过渡；温度更低时，则沿 a 轴延伸呈柱状晶体。常见单形如透长石中所见者。双晶律亦与透长石相同。

[物理性质] 通常呈肉红色，微现红色的灰白色或浅黄色。光泽、硬度、解理、比重等性质同透长石。

[亚种] 冰长石是钾长石的亚种之一，以特有的形态和低温产出条件为特征。应属三斜晶系或单斜晶系。个体内部极不均匀，有各种结构状态同时并存。这是由于在低温下快速结晶，不能同时达到一致的有序度所致。

[成因和产状] 包括正长石在内的各种碱性长石，均为碱性、酸性火成岩中的主要造岩矿物。尤以花岗岩、

正长岩、二长岩、花岗闪长岩等最为主要。在相应的火山岩中，也是主要造岩矿物。在伟晶岩、长英岩以及其他中酸性岩脉中也很重要，不过出现更多的是微斜长石。从交代成因观点出发，所谓的混合岩化作用或花岗岩化作用，都是使原来非花岗岩类的岩石，改造成花岗岩类岩石的过程。这种改造过程，必然要形成大量的包括正长石在内的碱性长石。这样形成的长石，不同于岩浆熔融体的结晶作用，它是由碱交代方式形成的。由于形成时的温度相对说来较低，更多的情况是形成微斜长石以及有关的条纹长石或微纹长石。

在变质岩中，包括正长石在内的钾长石，在高级的区域变质带内，比较普遍。主要是由含 K 较高的云母转变而成。有资料证明，在深变质带中以正长石为主，但在中变质带内则可兼有正长石与微斜长石。也有资料表明，在接触变质带，原有较低温形成的钾长石甚至可以转变成透长石。这些都表明由于温度的不同，会引起有序度的变化。温度的降低，则使钾长石自高温相的透长石转变为低温相的微斜长石以及相应的各种条纹长石。

沉积岩中的钾长石，可以区分出两类。一类属于碎屑，如长石砂岩中所见，这是在特殊的沉积环境下生成的。另一类是自生作用所形成的长石，既可以有正长石，也可以有微斜长石或钠长石等。它是在成岩过程中或成岩以后因交代而形成的。物质来源来自沉积物自身。自形程度高，可以带有不清洁的原长石碎屑作核心，围绕它结晶加大，透明度很高，比较纯净，含 Na_2O 很低，外形可以类似冰长石。因此可以用冰长石的一些特征加以说明。因为自生长石的形成温度与冰长石相类同，都属于低温条件下的产物。

正长石易风化成高岭土，也易受热液蚀变成绢云母等。

［鉴定特征］ 在手标本上通常以共完好的解理，常呈肉红色加以识别。它与斜长石的区别，可以利用聚片双晶纹之有无加以鉴别。利用染色法效果更好。将岩石薄片或手标本的磨光面用 HF 酸蒸薰约 15—30 秒钟，再浸入 5%的 $BaCl_2$ 溶液内，并迅速取出以水洗之，然后浸入亚硝酸钴钠饱和溶液(60 克试剂溶于 100 毫升水中)中，约 15—20 秒钟，最后取出以水洗净。所有的钾长石均染成黄色，而斜长石则不被染色。此法也能使反纹长石中的钾质条纹染色。

［主要用途］ 是用作陶瓷、搪瓷、玻璃、无机非金属新材料最基本的工业原料。

斜长石亚族

斜长石亚族是由钠长石和钙长石两个端员组份组成的类质同象系列，但常温下在某些区间内只形成超显微的两相混合物，并不能相互混溶，在结构、物理性质等方面均有突变，但通常仍习惯于把它看作是完全类质同象系列。本亚族人为地划分成六个矿物种：

钠长石	A1bite	$Ab_{100\sim90}\ An_{0\sim10}$
更(奥)长石	Oligoclase	$Ab_{90\sim70}\ An_{10\sim30}$
中长石	Andesine	$Ab_{70\sim50}\ An_{30\sim50}$
拉长石	Labradorite	$Ab_{50\sim30}\ An_{50\sim70}$
培长石	Bytownite	$Ab_{30\sim10}\ An_{70\sim90}$
钙长石	Anorthite	$Ab_{10\sim0}\ An_{90\sim100}$

由于，它们的化学组成、结构特征、物理性质等方面均作规律的变化，故合并叙述之。

［化学组成］ 斜长石的组成中经常有 Or 存在，如果 Or 中的 K 被 Ba 所置换时，则又可有 Cn 分子存在。一般说来含 An 愈高的斜长石，含 Or 分子愈少，常不超过 5%，但含 An 少者则稍多些。经分析，还发现斜长石中含有少量的 Ti、Fc^{3+}、Fe^{2+}、Mn、Mg、Sr 等。Ti 及 Fe^{3+}应取代结构中的 A1，而其它离子，如果不是混入物的话，则应取代结构中的 Ca。

［晶体参数和结构］ 三斜晶系。其晶体参数与钾长石中的微斜长石很接近。由于低温斜长石有不同的结构类型，同时随结晶温度的不同，又有高温相、低温相及过渡相的不同。

斜长石的结构，是个相当复杂的问题，目前尚未彻底解决。

钠长石有高温相和低温相之别，转换点大约在 450℃左右，应看成是同质多象转变点，低温钠长石的结构与微斜长石相似。高温钠长石在 450℃以上不能稳定。低温钠长石有序度高，高温者则低。有序度的变化，随着温度的变化而改变。当接近共熔点时，可能会转变成单斜晶系。

钙长石组份包有几种同质多象变体，但是只有属于三斜晶系的钙长石才是稳定的。此外钙长石还有高温相、

低温相之别，这表现于有序无序的变化上。但是经过细致的研究证明，这种有序无序的转化是由 Ca 表现出来的。即使是在很高的温度下，A1—Si 的有序性都很高，只右接近共熔点（1554℃）时，才完全无序。Ca 的有序—无序转变，是由于结构中离子的位置有两组，如果全部 Ca 仅占有一组位置，便是完全有序的。如果在两种位置上任意排列时，便是完全无序的。某一组位置多，另一组位置少，则是过渡型的。有序转变成无序，也随着温度的改变而改变，故而有序度也是温度的函数。高温钙长石是体心格子，低温钙长石为原始格子，前者以钙长石(B)表示，后者以钙长石(P)表示之。由高温向低温过渡时，由 B 型向 P 型的过渡，不是在某一温度上发生突变，而是晶体结构中某些块段由 B 型变成 P 型，形成二者的混合体，这便是过渡型结构。温度继续下降，已经转变了的块段加多加大，变成整体的 P 型结构。

高温时所有的斜长石除 An>90 者外，均具高温钠长石结构，所以是一个完整的类质同象系列。但当温度降低后，将转化成过渡型至低温型。低温型的斜长石，就结构类型而言， 可以划分出六个不同的结构区。

具高温钠长石结构的高温斜长石，除 An 极高者外，当温度逐步下降时，均经过过渡型斜长石阶段，再向低温斜长石转变。

［形态］ 单晶体平行于{010}延展，呈板状，有时沿 a 轴延伸，很少沿 c 轴延伸。有一种呈叶片状产出的钠长石，特称叶钠长石，其叶片也平行于{010}面，见于高温矿床中。钠长石如沿 b 轴延伸，则成为肖钠长石，形成于低温条件下。

斜长石的双晶多种多样，最常见的是依钠长石律或肖钠长石律的聚片双晶，斜长石不现钠长石律双晶者是极罕见的。这种聚片双晶，一般要靠偏光显微镜来识别。卡尔斯巴律也颇普遍，偶然间也有曼尼巴律双晶，巴温诺律出现的几率较少。复合双晶也颇常见，其中以钠长石一卡尔斯巴律最为常见。

［物理性质］ 白色或灰白色，如出现其他色调时，往往是由杂质引起的。玻璃光泽。比重 2.61—2.76，硬度 6—6.5。{001}及{010}解理完全，{110}解理不完全。斜长石的许多物理性质如比重、折光率等都是随着成分的有规律变化而变化的，如钠长石纯者比重小，含 An 分子愈多，则比重愈大。折光率也是如此，还有其他许多光学性质也随着组份的不同而不同。除 HF 酸外，一般均难溶解，但自拉长石起，随着 An 的增高，可以缓慢地溶解，而钙长石则比较容易，而且溶解时还有胶状体的形成。

［成因和产状］ 斜长石是分布很广的造岩矿物。高温斜长石产于某些火山岩及浅成岩中，低温斜长石产于深成的火成岩及区域变质岩中。

斜长石易于蚀变，最常见的蚀变现象有绢云母化和泥化。

［鉴定特征］ 斜长石种别的鉴定，需要借偏光显微镜的观察。在手标本上，一般可根据岩石类型的所属，大体可以区分为酸性、中性或基性三类。

［主要用途］ 作为玻璃和陶瓷工业的原料。

二、沸　石　族

沸石是一族含水的架状结构铝硅酸盐，一般化学式可表示为：

$$M_{x/n}[A1_xSi_yO_{2(x+y)}]\cdot WH_2O。$$

其中 *M* 主要代表 Na、Ca、K，次有 Mg、Sr、Ba 等阳离子，有时会因阳离子交换现象的发生，而出现稀土元素之类的高电价离子。*n* 为其电价。*y*:*x* 在 1—5 间变化。*w* 的数值可大可小，视各个种别之不同而有不同，但同一种矿物也会因水化状态之不同而异。

在架状结构铝硅酸盐中，可以区分成三类，一为长石，二为似长石，三为沸石。前面所述的架状矿物中，长石自成一类，余六族中除方钠石、日光榴石因其结构相似于方沸石，有人认为可属为沸石一类外，余者均属似长石。这三类矿物的结构，虽均属架状，但结构之松紧程度，大不相同。其中以长石最紧密，似长石次之，沸石最松。这可从比重上体现出来：长石的比重约在 2.6—2.7 间，似长石则在 2.3—2.5 间，沸石最低约在 1.9—2.3 间。这是因为沸石结构存在着许多大小不同的空腔所致。

天然产的沸石，现已发现有三十多种。沸石是天然的分子筛，有吸附性。在工农业的许多方面都有应用，并且需要很大的数量。天然产的沸石，已经远远不能适应，所以发展了人造沸石这一新工艺。现在已知的人造沸石已逾 200 种以上。

沸石的晶体结构据近年来的研究，已知有多种类型，沸石的分类基本上是按照结构情况从事分类的。早先分成链状、层状和架状三类。新的分类方法则依据所谓的次生结构单位的类型，将沸石分成七个亚族。所谓次生结构单位(Secondary building units)简称 SBU，是由原始的结构单位[SiO_4]和[$A1O_4$]演变而来的。如果将结构中相互连接的四面体忽略不顾，仅将其中的 Si 或 Al，分别连成直线时，便可构成。据研究，沸石中已知的次生结构单位计有 8 种。

分别被命名为：

(1)简单四元环，简记为 S 4R

(2)简单六元环， S 6R

(3)简单八元环， S 8R

(4)双层四元环， D 4R

(5)双层六元环， D 6R

(6)复杂的五四面体构型；称做复杂 4—1， T_5O_{10}

(7)复杂的 5—1， T_8O_{16}

(8)复杂的 4—4—1， $T_{10}O_{20}$

次生结构单位在结构中组成了一些多面体。这种多面体称做笼。

沸石结构中的笼，可以彼此相通，形成各式不同的通道。这种通道体系有三种不同的类型：

(1)一维通道体系：彼此不能沟通（图 13－90）。

(2)二维体系：由两种大小不同的通道彼此连通。

(3)三维体系：对于彼此相交的三维通道体系而言，又分两种类型：

一是不管属何方向的通道，彼此大小相等，二是随方向之不同，通道的大小相异。

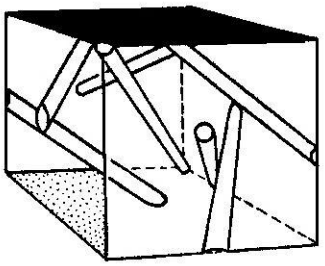


图 13－90　方沸石的通道

研究沸石中的通道体系，对于理解沸石族矿物的一些物理性质和化学性质，特别是所谓的沸石水，吸附性，阳离子交换性能极有意义。由于沸石主要用作分子筛，使大小不等的流体混合物，借分子筛的过滤而进行分选，因此通道的孔径大小，是否沟通，是否曲折，能否被其他离子或结构上的断折所堵塞等等都应予以注意。所以研究通道体系，至为重要。

通道孔径是通道中最狭窄处的最大直径。它由相连四面体上的氧离子围成，四面体连成环形，环的大小决定了孔径大小。环的形态愈是规则，则孔径愈大，若有变形，则孔径将相应减小。孔径的大小是将 O^{2-}视为球形刚体进行计算的，氧离子半径取值 0.135nm。鉴于 O^{2-}的半径会随配位情况，配位的阳离子，热力学条件等的变化而变化，此外当外界原子或分子在通道中扩散时，动能不同。所有这些因素都会影响孔径的大小，所以孔径不是固定值，常温常压下将会有 0.01 一 0.02nm 左右的变动，温度增高时变动幅度更大。还有一种因素能够影响孔径的大小，也应予以注意，这便是吸附现象。

沸石中所含的水是一种特殊形式的水，介于结晶水与吸附水之间，特名沸石水。受热时可以连续脱失，而不是分阶段脱水，因此基本上是吸附性质的水。脱水或半脱水后的沸石，原有的晶格并无变化，所以置放在含水分的大气中或水中，又能重新得水。脱水后的沸石除还能再吸附水分外，还可以吸附其他的液体或气体，如氨水、酒精、NO_2、H_2S 等。沸石水均占有结构中的空隙位置，一般位于笼中。近年来，有人用核磁共振法研究了菱沸石中的水分子，证明水分子在晶格中几个位置上不时地交换着。交换所需的时间极短，而停留在晶格上的时间则较长。如果晶格中的空隙较大，那么水分子就不能占有晶格位置，只能当成是孤立存在于空隙中的水分子。在空隙小的沸石里，水分子往往团聚在阳离子的周围。如方沸石中 Na^+离子周围有两个水分子，而锶沸石中，Sr^{2+}的周围有五个水分子，菱沸石中 Ca^{2+}周围有五个最接近的水分子。在交沸石、钠沸石和钙交沸石中，水分子与阳离子相连。水分子与阳离子的结合可以很好地阐释沸石的导电性。总之对于处于狭窄空腔中的水分子而言，水分子似有一定的晶格位置，并与其中的阳离子配位，只要空间许可，阳离子周围的水分子在充分水化的条件下要尽可能多一些。而阳离子的位置又不能离开铝硅酸盐格架过远，因为格架提供了与之相适应的阴电荷。

脱水后的沸石，由于空腔和通道中的水分均已丧失，但晶格并来被破坏，变成了一个疏松多孔的海绵状体，因而具有吸附性。当气体或液体通过时，小于有效孔径的一些原子或分子，可以穿过，大于有效孔径的分子，则

不能穿过，这样就可以使多种分子的混合物得到分离。因此被命名为分子筛。这种脱水后的沸石，其中所含的阳离子，由于与之配位的水分子脱失了，有的位置还会移动。这些阳离子具有高度的化学活泼性，因此是很好的催化剂。许多化学反应，利用沸石作触媒时，将加快许多倍，因此分子筛现在在这一方面使用最广。近年来，分子筛的应用取得了广泛的发展。目前的趋势，偏重于人工合成，以解决天然沸石之不足或缺陷，并合成新型分子筛，以适应技术上的特殊要求。

沸石纯者为无色或白色，含杂质时可被染成其他颜色，如红色的菱沸石系氧化铁之染色。有些染色是因为有过渡型离子或其他离子以阳离子交换形式取代其中的 Ca、Na、K 等元素所致。而且呈色情况，与其水化状态有关。如果沸石中因阳离子交换现象而出现有少量的 Mn、Pb、Ag、Cu 等离子时，还可以使有些沸石在受紫外光或阴极射线照射后具有磷光。如脱水的含 Mn 菱沸石、片沸石、钠沸石、束沸石在阴极射线照射下具磷光，含 Cu 者在紫外光照射下也具磷光，可是水化以后，发光性消失。

沸石的比重，由于结构松，又无重元素存在，所以都属于轻矿物之列，比重在 1.9—2.3 间。个别较高。硬度一般在 4—5 间。

沸石受热时，因水分急速气化排出而会引起沸腾、膨胀。沸石即由此得名。

沸石的成因和产状也有多种多样，产于玄武岩或其他火山岩气孔中的沸石，往往系火山热液成因的。另外岩浆期后的热液作用也能形成，因此见于一些低温热液脉中。不同沸石的组成中 Si / A1 不同，因此原始环境中可用游离 SiO_2 的多寡，作为对比产出环境依据。

不同种类沸石的分布，悬殊极大，有的分布极广，如钙交沸石、浊沸石、方沸石、斜发沸石等，有的则极为稀少罕见，如锂沸石、锶沸石、环晶沸石、钡沸石、八面沸石、锌磷沸石等，就中锌磷沸石和锂沸石、锶沸石等目前尚仅发现于一个地点。

沸石的鉴定，除非是个体较大，形态发育完好者，能用肉眼进行观察鉴定者外，绝大多数难以用肉眼准确定出。比较可信的方法是利用 x-射线粉晶数据，从事识别。也可配合一些其他手段如显微镜下的光学性质、脱水曲线、差热曲线、离子交换性能、吸附性等等。

关于利用阳离子交换能力进行鉴定的方法，目前在国内已经普遍应用。因为沸石的阳离子交换性能与其组成成分有一定关系的原故。一般说来 SiO_2 / $A1_2O_3$ 愈低，则阳离子交换能力愈强。但是由于阳离子交换性能受到水化状态、杂质以及本身组成成分的影响，结构状态也与之有关系，如果结构中错位多，使通道堵塞也能影响共阳离子交换能力。因此并不能精确地取得一个标准值，并以此标准值作为鉴定标准，因此必须配合其他手段，方能得到准确可靠的结果。一般说来，鉴定效果以粉晶数值比较准确有效。

第八类　硼　酸　盐

第一节　　概　　述

硼酸盐矿物是金属阳离子与硼酸根相化合而成的盐类。其中有许多是提炼硼的矿物原料。硼酸盐中的硼酸根不仅仅是以孤立的$[BO_3]^{3-}$三角形和$[BO_4]^{5-}$四面体的形式出现，并且与硅酸盐的硅酸根相似，这些$[BO_3]^{3-}$三角形和$[BO_4]^{5-}$四面体以各种不同的方式相互连接，组成一系列不同的络阴离子，其情况远比硅酸盐中的络阴离子更为复杂。目前已知的硼酸盐矿物约 90 种左右。另一部分硼酸盐矿物的络阴离子中含有以不同形式结合的$[SiO_4]$四面体，这就组成了通常所称的硅硼酸盐矿物。这些矿物代表着硼酸盐类矿物与硅酸盐类矿物之间的过渡矿物。

(1) 化学成分：与硼酸根相化合形成硼酸盐矿物的金属元素阳离子约有二十余种，但最主要的只有镁、钙、钠，其次有铁、锰、铝、铍、锡、锶、钾、锂、钛等。大多数的硼酸盐矿物含有水分子、含量 1—20 不等。常含附加阴离子 F^-、Cl^-、OH^-、O^{2-}，常含$[SiO_4]^{4-}$，偶然还含有$[CO_3]^{2-}$、$[SO_4]^{2-}$、$[PO_4]^{3-}$、$[AsO_4]^{3-}$等。

(2) 晶体化学特征：　硼酸盐矿物晶体结构中的基本构造单位是$[BO_3]^{3-}$三角形和$[BO_4]^{5-}$ 四面体。三角形中的 B—O 平均间距为 0.137nm，在四面体中的则为 0.147nm。方硼石中$[B04]^{5-}$畸变为三角锥形，锥顶 O^{2-}与 B 的间距增大到 0.178nm。此外，$[BO_3]^{3-}$和$[BO_4]^{5-}$中的 O^{2-}可以常被$(OH)^-$所替换。

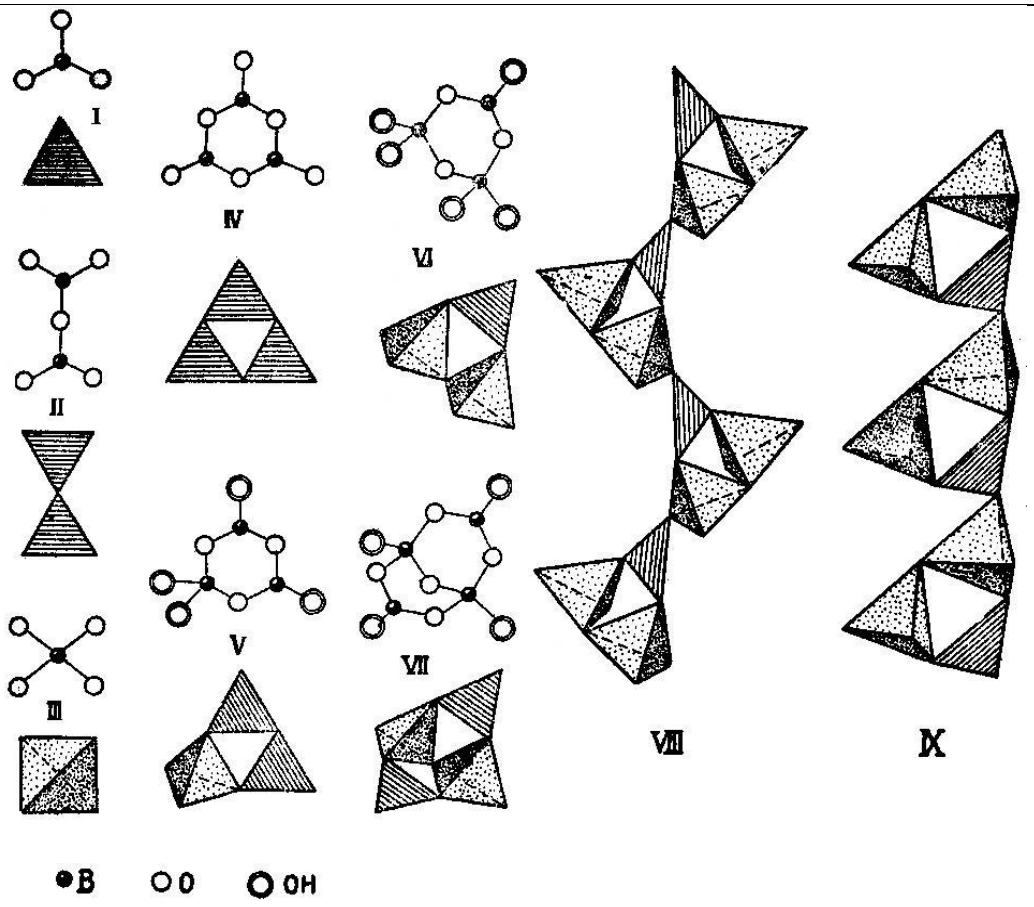


图 13－91　硼酸盐矿物晶体结构中的络阴离子类型

根据$[BO_3]^{3-}$和$[B04]^{5-}$在结构中是否连接和不同的连接方式，硼酸盐矿物结构中的络阴离子可以分为下列五种类型。至于人工产品中的各种络阴离子，在此不作介绍。

1．岛状络阴离子：这类络阴离子包括孤立的$[BO_3]^{3-}$三角形、$[BO_4]^{5-}$四面体、$[B_2O_5]^{4-}$双三角形和$[B_2O_7]^{8-}$双四面体（图13－91）。

2．环状络阴离子：这类络阴离子是由三个、四个或五个$[BO_3]^{3-}$和$[BO_4]^{5-}$彼此以角顶共用而连接成的孤立的封闭状单环或双环。包括$[B_3O_6]^{3-}$、$[B_3O_7]^{5-}$和$[B_3O_8]^{7-}$三联单环；$[B_4O_9]^{6-}$四联双环（图13－91）；$[B_5O_{10}]^{5-}$、$[B_5O_{11}]^{7-}$和$[B_5O_{13}]^{11-}$五联双坏。

3．链状络阴离子：这类络阴离子是由一系列$[BO_3]^{3-}$或$[BO_4]^{5-}$相互以角顶共用连接而成的一维无限连续链。包括$[BO_2]_n^{n-}$、$[B_3O_6]_n^{3n-}$、$[B_3O_7]_n^{5n-}$、$[B_4O_8]_n^{4n-}$、$[B_5O_{10}]_n^{5n-}$和$[B_5O_{11}]_n^{7n-}$连续链

4．层状络阴离子：这类络阴离子是由一系列$[BO_3]^{3-}$或$[BO_4]^{5-}$相互以角顶共用连接而成的二维无限延续层。包括$[B_3O_6]_n^{3n-}$、$[B_5O_{10}]_n^{5n-}$和$[B_6O_{11}]_n^{4n-}$延续层。

5．架状络阴离子：这类络阴离子是由一系列$[BO_3]^{3-}$或$[BO_4]^{5-}$相互以角顶共用连接而成的三维连续骨架。自然界矿物中，目前只在方硼石族中发现了一种$[B_7O_{12}]_n^{3n-}$连续骨架。

(3)物理性质：在硼酸盐矿物的物理性质中，最特出的是比重，除一种硼钽铌矿(Ta、Nb)$[BO_4]$的比重为7.86外，其余所有硼酸盐矿物均在4.28以下；其中约有半数在2.5以下。这主要是由于组成硼酸盐矿物的阳离子大多数是属于轻金属元素，而属于其他至于硬度，变化的范围较大，史硼钠石$Na[B_5O_6(OH)_4]\cdot 3H_2O$的硬度为1.713，是硼酸盐中的最低者。方硼石的硬度为7.5，是硼酸盐中硬度最高者之一。一般情况，凡含水愈多者硬度愈低；属于环状结构者硬度一般也偏低。

在颜色方面，大部分为无色或白色，只有含色素离子Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Cu^{2+}、Ti^{4+}、Ta^{5+}、Nb^{5+}的矿物，才具有各种鲜明的颜色。

(4)成因；硼酸盐矿物内生成因和外生成因者均有。内生成因者主要形成于接触交代作用过程中，如硼镁石，硼镁铁矿等，它们有时可富集成有工业价值的硼矿床。但硼酸盐矿物的大规模聚积则是在外生条件下，主要形成于湖盆或盐湖中，时代较新，含硼物质的来源往往与火山活动有关，可形成巨大的硼矿床。

(5)分类：

岛状结构硼酸盐

1．硼镁铁矿族：硼镁铁矿

2．硼镁石族：硼镁石

环状结构硼酸盐

1．硼砂族：硼砂

链状结构硼酸盐

1．钠硼解石族：钠硼解石

层状结构硼酸盐

1．图硼锶石族：图硼锶石

架状结构硼酸盐

1．硼石族：方硼石

第二节　分　　述

现就（环状结构）硼砂族中的硼砂及（架状结构）硼石族中的方硼石分述如下：

一、硼砂族

硼砂　Borax　　$Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8H_2O$

［化学组成］　Na_2O 16.26，B_2O_3 36.51，H_2O 47.23

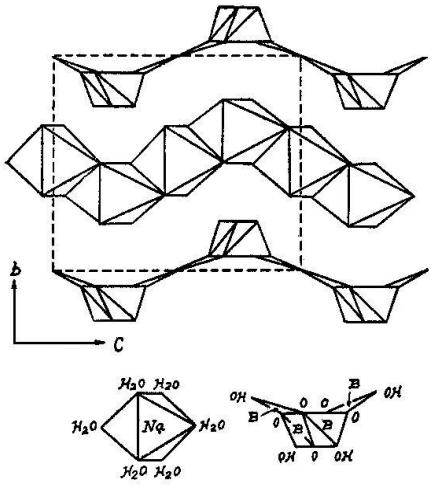


图 13－92　硼砂晶体结构

［晶体参数和结构］　单斜晶系。对称型 L^2PC。

a_o＝1.184nm，b_o＝1.063nm，c_o＝1.232nm，β ＝106° 35′ 。晶体结构（图 13－92）中有六个 H_2O 分子围绕 Na^+构成的配位八面体所成的链和 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$四联双环络阴离子联结，平行于 c 轴方向构成平行于{100}的结构层。而这些层与层之间则借微弱的分子键相维系。此种晶体结构正好说明了硼砂晶体常呈{100}完全解理的原因。

［形态］　单晶体常呈{100}板状或沿 c 轴延伸的短柱状。双晶依(100)而成，但不常见。集合体常成粒状或土块状。

［物理性质］　白色或微带绿色、蓝色。条痕白色。玻璃光泽，土状者暗淡。解理平行{100}完全，平行{110}中等，平行{010}不完全。硬度 2－2.5。性极脆。易溶于水，微带甜味。烧时膨胀，易熔成透明的玻璃状体。具抗磁性。

［成因和产状］　硼砂是最常见的硼酸盐矿物之一，主要产于含硼盐湖的干涸沉积物中。我国西藏拉萨附近的盐湖沉积矿床是世界上著名的硼砂产区之一。

［鉴定特征］　以其白色、易溶于水具甜味、烧时膨胀熔成玻璃状体为鉴定特征。

［主要用途］　提炼硼的最重要矿物原料。 硼砂常常作为助熔机广泛应用于陶瓷、陶瓷行业中，硼砂是生产耐热玻璃、玻璃纤维和其它特殊玻璃必不可少的原料。它能促进玻璃的熔化，提高光泽度、强度、耐用性，改善玻璃表面。

二、方硼石族

本族矿物主要包括铁、镁、锰的含有附加阴离子的无水硼酸盐。相应的矿物及其实际化学分析数据如下：

方 硼 石 $Mg_3[B_7O_{12}]OCl$　　MgO　30.70，　B_2O_3 62.10，　Cl 8.1

铁方硼石 $Fe_3[B_7O_{12}]OCl$　　FeO　35.26，　B_2O_3 50.56，　Cl 8.1

锰方硼石 $Mn_3[B_7O_{12}]OCl$　　MnO　42.06，　B_2O_3 49.09，　Cl 7.0

三种矿物之间存在类质同象置换。它们均有正交晶系和等轴晶系两个同质多象变体。

方硼石　Boracite　　$Mg_3[B_7O_{12}]OCl$

［化学组成］　见方硼石族描述。

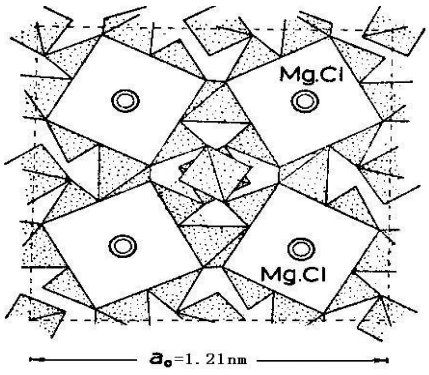


图 13－93　方硼石晶体结构

［晶体参数和结构］ α —方硼石属正交晶系(假四方晶系)。对称型$L^2 2P$。a_o＝0.854nm，b_o＝0.854nm，c_o＝1.207nm。β —方硼石属等轴晶系。对称型 $3L^4 4L^3 6P$。a_o＝1.210nm。晶体结构（图 13－93）为：每个[BO_3]三角形的每个角顶都和一个[BO_4]四面体的角顶相连，同时每个[BO_4]四面体的每个角顶也都和一个[BO_3]三角形的角顶相连，从而构成了具有大孔穴的三向空间架状结构。Mg^{2+}和 Cl^-则位于大的孔穴之中。Mg^{2+}被 $4O^{2-}$和 $2Cl^-$围绕成八面体配位，而 Cl^-则被 $6Mg^{2+}$也围绕成八面体配位。高温等轴晶系变体中 Cl^-呈旋转态，并与六个 Mg^{2+}等距离；而低温正交晶系变体中 Cl^-则呈固定态，但与三个 Mg^{2+}的距离和另三个 Mg^{2+}的距离不等。

［形态］ 单晶体常呈四面体、立方体和菱形十二面体的聚形。双晶依(111)面呈二个四面体的贯穿双晶，但少见。集合体常成粒状。

［物理性质］ 无色或白色，有时微带黄绿色。玻璃光泽或金刚光泽，半透明。硬度 7—7.5。无解理。贝状断口至参差状断口。比重 2.91—2.97，含 Fe 量高者可增高至 3.10。晶体具强压电性和焦电性。

［成因和产状］ 方硼石是外生沉积作用的产物，常见于石膏，硬石膏、石盐等层状沉积矿床中。我国北方的锰方硼石矿体呈透镜状、似层状矿体，出现于黑色白云岩及黑色页岩中，与菱锰矿、黄铁矿、铁白云石、锰方解石等共生。在地表部分均已分解，硼质流失。

［鉴定特征］ 以其四面体、立方体和菱形十二面体的形态，硬度高和无解理为鉴定特征。进一步的鉴定工作需进行化学分析。

［主要用途］ 提炼硼的重要矿物原料。

第十四章　　有机矿物及可燃有机岩

有机矿物和可燃有机岩是天然有机物在外生作用和埋藏变质作用过程中形成的。已知的有机矿物约有 20 多种。

按有机矿物的化学组成，可分以下两类：

一、有机酸盐类：如草酸钙石、密蜡石等。

二、碳氢化合物和氧化的碳氢化合物：如琥珀等。

至于可燃有机岩，这咀主要是指煤。对于煤的工业种类不拟全部一一列举。本部分按上述划分简述如下：

一、 有机矿物

1．有机酸盐类：由天然有机酸与无机阳离子包括 NH_4 构成的盐。主要有草酸盐、醋酸盐和柠檬酸盐等。在这些盐类中较常见的矿物有：

草酸钙石(Whewellite)　　$Ca[C_2O_4]\cdot H_2O$

［化学组成］ CaO 38.38，C_2O_3 49.28，H_2O 12.34。

［晶系和形态］ 单斜晶系，属 L^2PC －2 / m 对称型。晶体沿 X 轴延长呈柱状（图 14－1），柱面具条纹；常构成“心状”双晶（图 14－2），在这种双晶上可以出现凹角也可以没有。集合体通常为粒状或致密块状。

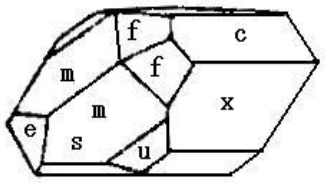


图 14－1　草酸钙石的晶形

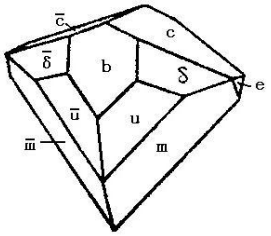


图 14－2　草酸钙石的双晶

［物理性质］ 无色或呈淡黄、淡褐色，条痕白色，玻璃光泽，解理面珍珠光泽，透明，解理平行{$\bar{1}$01}完全、{010}不完全，贝状断口，性脆，硬度 2.5—3，比重 2.23，易溶于盐酸并起泡沸腾。

［成因和产状］ 主要产于煤层底板岩石中，系真菌和软体、棘皮、脊椎动物腐化后的矿化产物。此外，在一些浅成热液脉中也偶有产出。与褐色方解石和石英等共生。

［鉴定特征］ 以其产状和在闭管中加热时，常碎裂成粉末并放出一氧化碳为特征。

［主要用途］ 量多时，可作为制取草酸的原料。

草酸铵石(Oxammite)　　$(NH_4)_2[C_2O_4]\cdot H_2O$

［化学组成］ NH_4 21.95，C_2O_3，53.3，H_2O 24.75

［晶系和形态］ 正交晶系；属 $3L^2$—222 对称型。晶体呈楔状，但较少见，通常多呈不规则粒状或叶片状集合体。

［物理性质］ 常呈淡黄白色，条痕白色，丝绢光泽，透明，解理平行{001}中等，硬度 2.5，比重 1.5，加热时释放氨臭气。

常产于鸟粪层中。量多时，可作为制取草酸和氨的原料。

密蜡石(Mellite)　　$Al_2[C_{12}O_{12}]\cdot 18H_2O$

［化学组成］ $A1_2O_3$ 14.27，C_4O_3(苯六甲酸) 40.3，H_2O 45.4。

［晶体参数和形态］ 四方晶系；属 L^44L^2－422 对称型。晶体沿 Z 轴延长呈柱状或双锥状，常以{100}、{110}和{101}构成聚形，集合体为致密块状、结核状或被膜状。

［物理性质］ 颜色多为密黄、淡红和淡褐色，条痕白色，树脂光泽或玻璃光泽，透明至半透明；解理平行{011}不完全，贝壳状断口，硬度 2—2.5，比重 1.55 一 1.65，具热电性，在紫外光照射下发蓝色萤光，不溶于酒精，但可溶于 HNO_3；在烛焰中灼烧时呈白色，但不形成火焰。

［成因和产状］ 系由植物分解而成。常产于泥炭和褐煤的裂隙中。

［鉴定特征］ 以其蜜黄色，在紫外光下发蓝光，具热电性和不形成火焰为特征。

［主要用途］ 色泽美丽的可制作各种装饰品。

2. 碳氢化合物和氧化的碳氢化合物：这一类化合物为天然界存在的一类特殊“矿物”。它们不仅以“可燃性”与有机成因为特征，而且在物理性质和化学性质方面也与一般矿物明显不同。它们都是以碳、氢为主的各种有机化合物的混合物，在成因和产状方面与石油的关系极为密切。它们是：

地蜡 (Native Paraffin) C_nH_{2n+2} (n>16)

［化学组成］ 地蜡系石蜡族的高分子碳氢化合物的混合物，常含泥土杂质，有时还存在有石油的残余物。主要组成元素的大致含量为：C 84—88，H 13—16，S+O+N<15—20。成分较纯的白色或淡黄白色地蜡，称为石蜡。含氧化物少，柔软并具弹性的地蜡，称为地沥青。

［物理性质］ 地蜡通常是一种呈膏状的粘稠度很高的半固态物质，常呈淡黄、淡绿、淡褐乃至褐色或黄色；硬度 1，比重 0.9—0.94；溶点一般为 65—85℃，燃点较低，不溶于酸，但可溶于汽油、苯、松节油和二硫化碳中。

结晶地蜡晶体呈针状，但极少见。

［成因和产状］ 地蜡系富含石蜡烃的石油沿地层裂隙向地表运移时，因温度和压力的急剧降低，或因深部构造裂隙的形成引起油、气在绝热条件下发生膨胀而使原溶于其中的石蜡烃凝结析出而形成。多呈脉状和层状产于断层裂隙及含油、气岩层的露头处。

［主要用途］ 经精制提纯后，可作绝缘、蜡烛、蜡纸、氢氟酸瓶、润滑油脂及凡士林的原料。

沥青(Pitch)

［化学组成］ 所谓沥青及系高分子碳氢化合物及其非金属衍生物的复杂混合粘液。

［物理性质］ 常为黑色和褐色，有时为浅火红色或淡黄褐色和灰褐色。在反射光下呈与白钛石类似的白黄色或呈与赤铁矿相似的血红色或象褐铁矿一样的淡黄一赭色，能全部或部分地溶于二硫化碳、三氯甲烷、酒精和苯中，溶液在紫外光照射下发淡蓝色、黄色、褐色及棕色萤光，易燃易熔，具强烈的沥青臭味。

［成因和产状］ 是石油在自然蒸馏过程中挥发组份从其中逸散后未经氧化或氧化聚合而形成的一种产物。经这种作用形成的沥青有地沥青和石沥青。它们都可呈层状、脉状和其它形式的堆积体产出，其中地沥青多出现在沥青湖表面(向下变为软沥青)。此外，也常以碎屑岩的胶结物、油页岩和臭灰岩的组成成分产出。

［主要用途］ 主要弼作建筑材料，铺设公路，储油池衬里和制造油毛毡及木材防腐等方面，在电气工业上用以制造电器零件和电池箱以及绝缘材料等，化学工业上用作橡胶，涂料，油漆，印刷油墨和提炼其它化学产品的原料

琥珀 (Amber) $C_{16}H_{16}O$

［化学组成］ 琥珀是一种遭受过局部氧化的碳氢化合物。其化学组成不十分固定，通常是由琥珀松脂酸的龙脑醚、游离琥珀松脂酸和非晶质琥珀等构成。其碳、氢、氧的平均含量为：C 78.96 H 10.51 O 10.52.

［形态］ 非晶质体。常呈各种粒径的圆粒状，滴状和致密团块产出，颗粒表面光滑。

［物理性质］ 颜色为黄色、棕色、橙黄色霜带绿或带白的黄色。在阴极射线和紫外光照射下发玫瑰色，浅橙色或浅绿色莹光，条痕白色，树脂光泽或油脂光泽，微透明至透明，性脆，贝壳状断口。硬度 2—2.5，比重 1.05—1.09，加热至 150℃时开始变软，250—400℃时熔融，燃烧时有香味；在呢绒上摩擦时可带电，能溶于 H_2SO_4，和热 HNO_3 中，在酒精、乙醚和松节油中，亦能部分溶解。

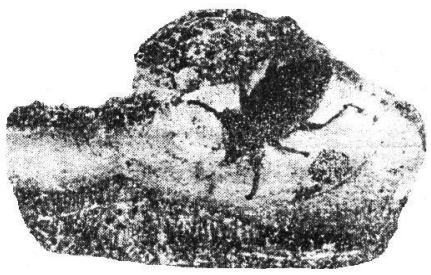


图 14－3 琥珀中的昆虫化石

［成因和产状］ 琥珀系古代松柏树脂的石化产物。其中常包有生活在当时森林中的蚊、蝇等昆虫的遗体（图 14－3）。常产于第三纪以来的一些河、湖和陆缘沉积物中。我国抚顺煤田中的琥珀化石相当丰富。

［主要用途］ 琥珀可制作各种名贵的装饰品和音簧管接咀，亦可用来提取琥珀酸制作香料，燃烧后的灰烬是黑色，在医疗上常用作镇静剂。

二、煤

煤是富含碳的生物遗骸的一种堆积体，它的形成过程大致是：当生物遗体和无机物碎屑一起被沉积于水盆地或海洋中形成巨厚堆积并为尔后的其它沉积物掩盖，生物遗体便在细菌生命活动的过程中，在无氧或少氧的条件下逐渐分解，富集碳素前使大部分有机质失去原始结构变成具有植物最稳定部分一残骸的粥状物质，于上覆岩层的压力下固结硬化，最后即形成一种可燃物质—煤。

根据形成煤的原始材料，煤可分为陆植煤和腐泥煤两大类。前者系由陆地高等植物的残骸形成，后者为由低等水生植物和浮游动物的遗体造成。

陆植煤类包括腐植煤和残植煤，其中以腐植煤最为重要。属于腐植煤的有：泥炭、木炭、褐煤、烟煤和无烟煤，它们都是由陆地高等植物的水质素、纤维素以及部分角质和树脂形成的。

腐泥煤类包括腐泥煤和胶泥煤，前者部分保留藻类及浮游生物的有机结构，而后者则无。

于此，仅就其中具有经济价值的，简介如下：

泥炭 (Peat)

这是一种比较松散的有机质堆积体，其中常保留有植物残骸—小块的茎和叶。

［化学望成］ 除泥、砂外，其组成元素的大致含量为：C 59，H 6，O＋N＝35。

［物理性质］ 颜色常为褐色和棕色，条痕浅褐色，无光泽，保存的植物茎透明，具不平坦断口，硬度为 1 或小于 1，体重视压实程度而定，一般多介于 0.113—1.3 之间；可用火柴点燃，燃烧与木柴相似，发热量为 4500 卡／克。

［成因和产状］ 泥炭是沼泽植物和苔藓类死亡之后，于缺氧或氧很少的环境中，在微生物参与下腐烂和分解的结果。多产于第四纪以来的古沼泽和现代沼泽中。

［主要用途］ 在燃料缺乏的地方，可充作燃料。燃烧后的灰烬可作农田肥料。

褐煤 (Liqgit)

［化学组成］ C 69.7，O 24，H 5.5，N 1.5，S+灰分＝8。其中(N+O)：H＝5。

［物理性质］ 颜色常为淡褐和暗褐色，条痕为红到褐色，薄片中呈淡红色，透明，于 KOH 和 10％的 HNO_3 中煮沸时，溶液呈褐色，无光泽或树脂光泽，性脆，断口不平坦，硬度 1—2，体重随灰份而变化，一般多介于 0.8—1.3 之间，能在蜡烛火焰上点燃，发热量为 6700 卡／克。

［成因和产状］ 褐煤是泥炭在上覆岩层的静压力不断增大的情况下，逐惭失去其中的挥发分后形成的。

［主要用途］ 主要作民用和发电厂用燃料，若焦油产出率大于 8％时，可用以制取煤气和煤焦油。此外，某些褐煤可用来生产合成氨。

烟煤 (Bituminoas coal)

［化学组成］ 与褐煤相较，碳素增高，氧、氢略有减少，它们的含量为：C 82，H 4.3，(O+N) 13.7。

［物理性质］ 颜色为灰黑到墨黑色，粉末色为褐至黑色，玻璃光泽与无光泽之条带呈相间分布，当富含沥青质时为油脂光泽，断口呈贝壳状或不平坦状，硬度 2—2.5，易污手，体重 1.15 一 1.5，在 KOH 和 10％的 HNO_3 中煮沸时，溶液不呈褐色，燃烧比褐煤困难，烧时起火焰，发热量为 8400 卡／克。

［成因和产状］ 常呈层状或凸镜状，产于从寒武纪以后到第三纪的陆相成海相沉积建造中。系褐煤进一步变质炭化而成。

［主要用途］ 烟煤的品种很多，各品种在灰份、硫、磷含量、变质程度和焦油产出率方面差异很大，故有的适于炼焦、有的适于发电、有的适于制取煤气、有的则只能作动力和民用燃烧等。

无烟煤 (Anthracite)

［化学组成］ 无烟煤是含 C 量最多而 H、O、N 含量最少的煤，其含量为；C 95，H 2.2，O 2，N 0.8。

［物理性质］ 颜色多呈灰黑至墨黑色，条痕黑色，玻璃光泽至半金属光泽，有时为油脂光泽，断口呈贝壳状

或参差状，硬度 2.5—3，不污手，体重 1.4—1.7，燃烧时无火焰，无臭味，不烧结成块，发热量为 8100 卡 / 克。

［**成因和产状**］ 常呈层状或凸镜状产于自寒武纪到第三纪的海相和陆相沉积建造中。

［**主要用途**］ 根据发热量的不同，无烟煤可用来发电，制造煤气、氮肥、炼白口铁和作民用燃料等。