绪　　论

矿石是选矿加工的惟一对象。选矿的中心任务，是根据矿石中各矿物间的物理和物理化学性质上的差异,采用不同方法使有用矿物和脉石分离,除掉有害杂质,并把共生的有用矿物相互分离成单独的精矿。因此对矿石的正确认识和理解，就成为从事选矿研究首先必须解决的最重要问题之一。

众所周知，矿石是由矿物组成的天然集合体，呈现出的所有特征，尤其是它的分选性质，取决于其矿物组成状况。因此,对矿石的正确认识与理解,集中一点就在于对矿物有关方面的全面掌握和深刻分析。

矿物是自然界分布最为广泛的物质之一。由它组成了地球的最外部圈层。在种类、成因、结构、成分、鉴定或其他任何一方面,都是非常复杂的。围绕着矿物自身特征的多样性，近百年来建立了一系列的独立分支学科。在短时间内要想穷尽所有这一切，显然是做不到的。

“矿石学基础”是选矿本科教学的一门专业技术基础课。它为后续的专业教学及学生毕业后的工作，提供加工原料方面的总体说明和知识准备。因此，在教材内容编排上，主要是针对影响矿石分选性质的那部分矿物特征展开。通过对本门课程的学习，培养学生下面三个方面的能力。一是能正确地判读和运用地质文献中与矿石有关的文字说明与论述；其二是要对矿石组成的基本单元——矿物,从几何对称规律、晶体化学特征、结晶习性到各项物理性质,具有理性和感性两方面的坚实基础;再一点,就是对地壳中各种矿物的共生组合、结构构造及金属分布等规律有比较全面的认识。在基本技能方面，则要培养学生掌握矿物肉眼鉴定方法，使他们对工业生产中经济价值较高的常见矿物，具有较强的识别能力。

上述各点归纳起来，问题的核心和实质在于矿物。因此对矿物从晶体结构，到宏观性质及其成因的研究和分析，就成为本门课程的中心任务。

矿物是地壳中各种地质作用的产物。是地壳中自然元素所形成的自然单质和化合物。在地壳中矿物的分布是很广泛的。如海水中的盐，砂中的金，湖中水和冰，花岗岩中的石英、长石和云母以及通过冶炼提取 Fe、Cu、Pb、Zn 的磁铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等都是矿物。

在实验室条件下,人工合成的与自然矿物性质相同或相似的化合物,则称为‘人造矿物’或‘合成矿物’。如人造金刚石、人造水晶等。陨石、月岩来自其他天体,其中的有关物质称为‘陨石矿物’、‘月岩矿物’或统称为‘宇宙矿物’。以此与地壳中的矿物相区别。地壳中的矿物是我们研究的主要对象。至于‘人造矿物’和‘宇宙矿物’等则是矿物学研究的新领域。

在地壳演化过程中，由各种地质作用形成的矿物是多种多样的。目前已发现的矿物总数约 3000 余种。其中绝大多数呈固态(如磁铁矿、黄铜矿、石英、食盐等),少数呈液态(如自然汞、石油等)和气态(如火山喷发中的二氧化碳和水蒸气等),也有呈胶态的(如蛋白石等)。

一般说来,矿物都具有一定的化学成分和内部构造(特别是结晶物质),从而具有一定的形态、物理和化学性质。但是任何一种矿物都只在一定的地质条件下才是相对稳定的,当外

界条件改变至一定程度时，原有的矿物就要发生变化，同时生成新矿物。例如黄铁矿 FeS_2，在缺氧的还原条件下,可以保持稳定 如果暴露在地表,受到氧化作用,也就是说,与空气和水接触，就要发生变化，被分解形成与氧化环境相适应的另一种矿物——褐铁矿（ $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$）.

矿物是地壳中岩石和矿石的组成单位，是可以独立区分出来加以研究的自然物体。岩石和矿石都是由矿物所组成。例如花岗岩是由长石、石英和云母组成；铅锌矿石是由方铅矿和闪锌矿组成。同时组成岩石或矿石的矿物，它们在空间上、时间上的集合是有一定规律的。这决定于矿物的成分与结构，同时与形成时的地质条件密切相关。

综上所述，可见地壳中的矿物是在各种地质作用中发生和发展着的，在一定的地质和物理化学条件下处于相对稳定的自然元素的单质和它们的化合物。它们是岩石和矿石的基本组成单元,是成分、结构比较均一,从而具有一定的形态、物理性质和化学性质,并呈各种物态出现的自然物体。

基于对矿石、矿物及本门课程地位与作用的认识，在内容上，矿石学基础主要由以下三部分组成。

第一部分矿物通论，这是教材的基本理论篇。全书所用基本理论的主要方面都由它作出说明。它基于物质质点组成的‘格子”有序”,对矿物的晶体对称形态,受场力作用时的物理表象以及化学性质等方面,进行系统、全面的理论阐述。

第二部分矿物各论，属于教材的基本知识和基本技能篇。它按照晶体化学分类原则，逐个介绍了自然界 109 种主要有用和脉石矿物。通过对其中 50～60 种矿物的实际观察,使学生掌握在手标本上识别矿物的基本技能。同时学生利用积累的基本经验，能比较顺利地正确识别下列矿物 磁铁矿、赤铁矿、辉钼矿、辉锑矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、褐铁矿、斑铜矿、石英、斜长石、正长石、方解石、石榴石、角闪石、辉石、绿泥石、云母、萤石、绿帘石、石棉、蛇纹石等。

第三部分矿石,从‘矿物共生组合’的角度,完成对‘矿石”一系列基本知识的介绍。它按地质作用的纵向关系，阐述不同地质作用过程可能形成的矿石类型（主要以矿石中的矿物类别和矿物间的空间结合关系为标志）。

“矿石学基础”一方面是为专业教学服务,另一方面广博的理、化基础又是学好这门课的必要条件。此外它还是门实践性很强的学科。在学习中必须坚持理论和实践的统一。要善于在自己的实践中检验书本上的理论,不断总结经验,争取有所发现,有所前进。

Ⅰ 矿物通论

1 晶　　体

1.1 晶体及其基本性质

1.1.1 晶体概念

自然界的矿物基本都是天然产出的晶体。而人类对晶体的认识，也正是从对矿物晶体的认识开始的。远古时期人类在采矿活动中，看到了许多无色透明石英的天然规则几何多面体(图 1－1)，认为它们是冻结时间极长而变为石头的冰块，故称之为“水晶”。后来人们又陆续发现了其他一些天然长成的规则几何多面体，如立方体的方铅矿、黄铁矿、八面体的磁铁矿、菱形十二面体的石榴石等。于是由“水晶”转化而来的“晶体”一词便被用来泛指一切具有规则几何多面体外形的天然固体。

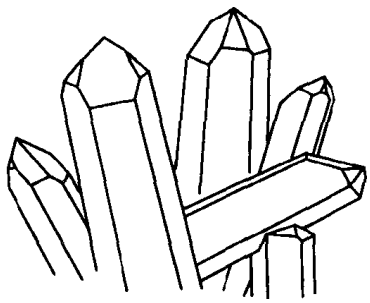


图 1－1　呈几何多面体外形的 α－石英

但许多事实表明，仅从有无规则的几何外形来区分是否是晶体是不恰当的。例如，具有立方体外形的石盐(NaCl)颗粒和不具有规则外形的石盐颗粒，除外形外，两者所有的性质都相同。如果把一个不具规则外形的石盐颗粒放在 NaCl 的过饱和溶液中，让它自由生长时，结果它也能长成立方体的规则外形。这说明矿物晶体本身就具有自发形成规则几何多面体外形的能力。所以规则的几何多面体形态并不是晶体的本质，而只是晶体在一定条件下的一种外在表现。晶体的本质必须从它的内部去寻找。

近代用 X 射线分析的方法，揭示出了大量晶体的内部结构。现已证明：一切晶体不论其外形如何，它们的内部质点(原子、离子或分子)总是作完全有规律的排列，这种规律主要表现为质点的周期重复。例如在石盐晶体中，就可以明显地看出这种规律性。图 1－2 是石盐的晶体结构图。图 1－2(b)是在其中割取的一个能代表整个晶体构造规律的最小单位(晶胞)，并放大了约 3×10^7 倍(实际上在 $1mm^3$ 的石盐晶体内就包含了大约 7×10^{17} 个这样的小单位)。其中大球代表氯离子，小球代表钠离子。由图可以看出，这些离子在空间的不同方向上各自都是按着一定的间隔重复出现。例如，沿立方体 3 个棱方向，Na^+ 和 Cl^- 都是每隔 0.5628nm 重复一次；沿面对角线方向，则又都是每隔 0.3978nm 重复出现一次。其他方向，情况也都类似，只是各自重复排列的间隔不同而已。实践证明，不论外部形态是否规则，所有石盐的质点都是按这种立方格子状排列的。石盐所以成为立方体的规则外形，正是这

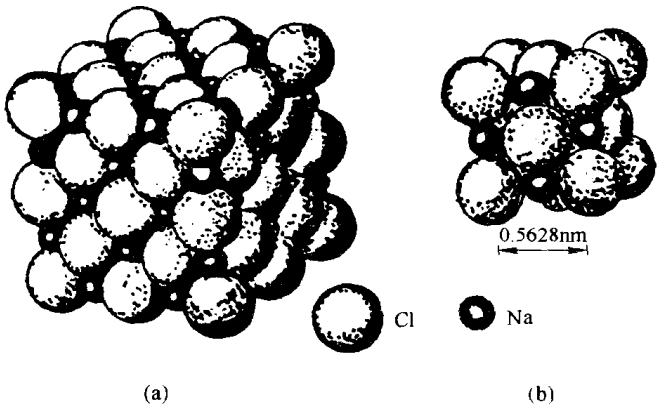


图 1－2　石盐的晶体结构
(a)晶体结构 (b)晶胞

种质点规则排列制约的结果。

因此，晶体的定义应该是：晶体是内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体。

有了对晶体的这种认识，可以毫不夸张地说，人类即是生活在“晶体的世界”之中，自然界的绝大多数矿物都是晶体。人们日常生活中所用的金属制品、陶瓷制品以及人们吃的糖、盐、部分化学药品等，也都是由晶体所组成。晶体可以很大，世界上最大的云母晶体可达 $7m^2$，晶体也可以很小，小到只有用显微镜，甚至用 X 射线才能辨别出它的存在。前者称为显晶质，后者称为隐晶质。

与晶体相反，非晶体是一种内部质点在三维空间不呈周期性重复排列的固态物质，这是它与晶体的本质区别。从内部构造来看，非晶体中质点的分布颇类似于液体。所以严格地讲，非晶体只能称之为呈凝固态的过冷却液体，而不能称为固体，只有晶体才是真正的固体。

非晶体的分布远不如晶体那么广泛。在矿物中只有琥珀、火山玻璃和一些玻璃化的放射性矿物(如褐钇铌矿、褐帘石等)属于非晶体 其他领域也只有玻璃、塑料、树脂、沥青等少数种类的物质属于非晶体。

晶体与非晶体在一定的条件下可以相互转化。晶体具有一定的稳定性，但由于温度、压力及其他因素的变化，可使内部质点的规则排列遭到破坏而向非晶体转化，这种现象称为非晶化或玻璃化。例如，一些含放射性元素的矿物，由于放射性元素在蜕变过程中所放出的核能破坏了晶体的内部构造，从而转变为非晶质矿物。

反之，非晶质在一定的温度、压力作用下，其内部质点经过缓慢的扩散、调整，也可逐渐趋向于呈规则排列，即由非晶体转变成晶体，这种现象称为晶化或脱玻化。例如，由岩浆迅速冷凝而成的火山玻璃，先是变成一些细小的珠球，毛发或羽毛状的雏晶，最后演变为真正的晶体；再如蛋白石转化为石英，褐铁矿转化为针铁矿等，都是晶化的结果。

还应指出的是，自然界还存在一种介于晶体与非晶体之间的物质—— 准晶体，它是 20 世纪后半叶才发现的一种固体结构形态。准晶体是物质的一种介稳态。当物质生成时的自然界或人工合成环境快速冷凝时，则有可能产生一种固体结构形态。它是一种内部结构由多级呈自相似的配位多面体在三维空间作长程定向有序分布的固体。它可以具有晶体不可能有的五次或高于六次的对称轴。图 1－3 是二维平面内由三级自相似的五角星构成的定向有序分布。它可以无限地重复扩展。每一级大五角星均具有与小一级五角星同样的性

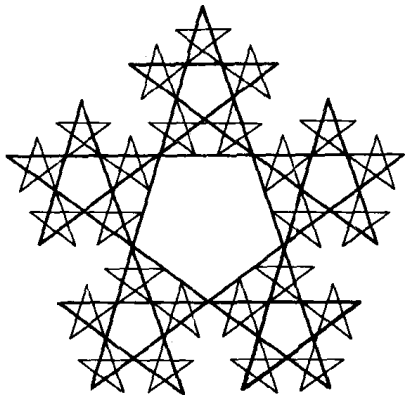


图 1－3　二维平面内由三级自相似五角星构成的定向有序分布

质和空间取向。准晶体具有与此极为类似的结构特征。不同之处，只是其组成单元不是二维性质的五角星，而是三维立体的配位多面体。准晶体与非晶体的差别在于，它的组成质点在三维空间呈周期性重复排列；而它与晶体之间差别则是，组成质点的结构单元不能平移重复。准晶体中不存在晶胞，结构中的原子排列遵循二十面体原理和黄金中值原理。它能对X射线产生分立的衍射点和衍射图像。目前已知的准晶体都是微米级大小的人工合成物质,自然界中尚未发现有它的存在。

1.1.2 晶体的基本性质

晶体的基本性质，是指一切晶体所共有并能以此为据和其他状态的物体相区别的性质。晶体的各项基本性质，都是由其内部构造所决定的，它主要有以下几个方面：自限性、均一性、异向性、对称性、最小内能与稳定性、定熔性等。

1.1.2.1 自限性

晶体在适当的条件下，可以自发地形成封闭的几何多面体的性质，称为自限性。例如石盐晶体，在理想的条件下，总是生长成规则的立方体形状。晶体外部形态的这一特征，是内部质点规则排列在外形上的直接反映。

应当指出的是，实际晶体并不总都是表现为规则的几何多面体外形。这是由于生长时受到外界条件限制的结果。但只要条件允许，晶体最终总会长成规则的几何多面体。

1.1.2.2 均一性

在通常的物理光学观测条件下，晶体上的任一部位具有和整个晶体完全相同的性质。晶体呈现出的这种均一性，来源于其组成质点的周期性排列，即晶体的每一个别部位，保有和整个晶体完全相同的质点组成与排列方式。故由此所决定的相对密度、密度、光性、介电系数、导热等物理性质，均都各自呈现出相同的一致性。正因为如此，所以只有当观测部位超出某一尺度(晶胞)范围时,晶体才会表现出物理性质上的均一性。而非晶体则与它不同，玻璃等具有的均一性，是其组成质点空间无序分布的结果，故其均一性的存在和观测范围的大小无关。

1.1.2.3 异向性

晶体结构中不同方向上的质点种类和排列方式不同，从而导致晶体的各种物理与化学性质随方向不同而异,此即为晶体的异向性。如矿物蓝晶石(二硬石)的硬度,在不同方向上的差异就甚为明显(图 1－4)。平行于晶体延长方向可用小刀刻动（$H=4.0\sim4.5$）；而垂直于晶体延长方向则不能为小刀刻动($H=6\sim7$)。又如云母、方解石等矿物晶体,受外力作用后,就极易在某些方向上裂开成光滑的平面。此外,在矿物晶体的力学、光学、热学、电学等性质中,也都呈现出程度不同的异向性。

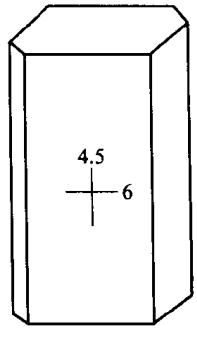


图 1－4 蓝晶石晶体硬度的异向性

1.1.2.4 对称性

具有规则几何多面体外形的晶体，其上常能见到许多相同的晶面、晶棱和角顶 而相同晶面上还常有方向,形状一样的花纹。此外,在晶体的某些不同方向上，还能观测到一模一样的物理性质。晶体上这些等同部分的存在及它们间的规律重复，即称之为晶体的对称性。

对称性是晶体最重要的基本性质，是其内部质点周期性重复排列的

本质体现。矿物晶体的生长和再加工，利用时的种种特征，均与这一性质有关。因此，在后面有关章节中将要作出专门介绍。

1.1.2.5　最小内能与稳定性

在相同的热力学条件下，晶体与同种物质的非晶质体、液体、气体相比较，其内能最小。所谓内能包括质点的动能与势能。其中动能随所处的温度、压力条件而变化，可供直接比较的是质点间的势能，而势能取决于质点间的距离与排列。我们已经知道，晶体的内部质点是作有规律排列的，这种规律排列使质点间的引力与斥力达到平衡，因而其势能最小，从而也就具有最小的内能。这点从物质结晶时发生放热反应，破坏晶体结晶状态时发生吸热反应的事实也可以得到证明。

由于晶体具有最小内能，所以结晶状态是物质的一个相对稳定状态，这就是晶体的稳定性。晶体只有在得到外来能量时，才能破坏其稳定性，使之向非晶质体转化。非晶质体比晶体具有较多的内能，所以非晶质体是不稳定的，有自发地转变为晶体的必然趋势。如玻璃经过若干年后会产生一些细小晶体，而构成白色的羽毛状花纹就是其中一例。

晶体的稳定性是晶体具有最小内能性的必然结果。

1.1.2.6　定熔性

晶体在受热熔解时，具有固定熔点的性质称为定熔性。这种性质可以用晶体在熔解时的加热曲线来加以说明。如图 1－5 所示，当对晶体加热时，开始阶段温度是随着时间的增长逐渐上升，当达到某一温度时，晶体出现熔解，而温度的上升却停止了。此时所增加的热量，被用于破坏晶体的晶格。直到晶体完全熔解，温度才又继续上升。晶体在加热过程中，停顿阶段的温度称为晶体的熔点。

非晶质体的加热曲线与晶体完全不同。表现在整个加热过程中，温度始终是逐渐升高的，没有明显的停顿阶段，直到完全熔化，如图 1－6 所示。如将玻璃加热时，它首先变软，逐渐变为黏稠的熔体，最后变为真正的液体。在这一过程中没有温度的停顿，其加热曲线是一条光滑的曲线，没有固定的熔点。

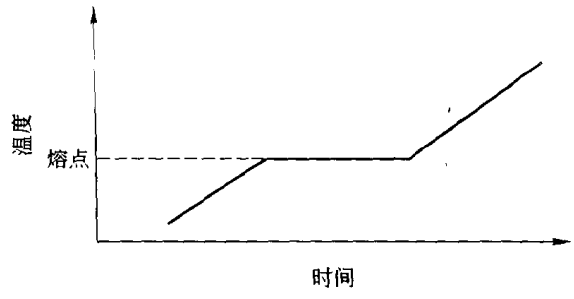


图 1－5　晶体的加热曲线

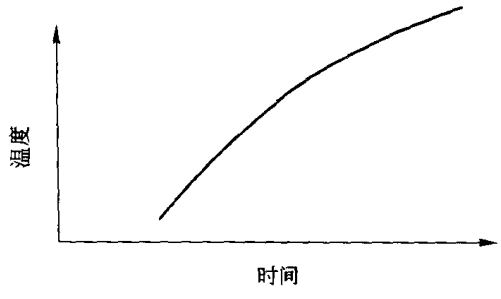


图 1－6　非晶质体的加热曲线

1.2　晶体内部构造

1.2.1　结构基元、结点、点阵

晶体内部质点在三维空间呈周期性重复排列。当一质点作周期性重复时，其周围与该

质点不同的邻近质点也应作同样的周期重复，由此它们共同组成了晶体结构中的一个重复单位。这种重复单位通常称之为所在晶体的结构基元。它能以平移的方式周期重复地出现在空间任一方向上。所有结构基元的化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同、周围环境相同。它可以是原子、离子、离子团或分子 质点数可以是一个，多个，甚至上百个。自然元素晶体的结构基元比较简单，氧化物、硫化物就要复杂些，天然矿物中氧盐类比较复杂。所有晶体中有机晶体是最复杂的。

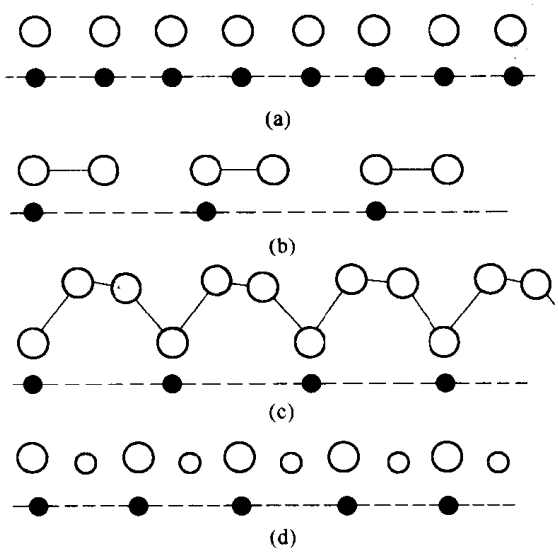


图 1－7　一维周期排列的结构及点阵
（图中黑点代表阵点——结点）

为了描绘结构基元排列的周期性，通常是将每个结构基元抽象成一个相应的几何点，由它来反映结构基元在晶体中的周期重复方式。图 1－7 中的空圆圈代表了几种一维周期排列的晶体结构实例。其中图 1－7(a)为在直线上等间距排列的原子。单质晶体中的原子常按这种方式排列。如自然铜中的原子就是如此。这类结构中一个原子组成一个结构基元。图 1－7(b)为石墨分子中某个方向上的碳原子排列，这是每两个碳原子组成一个结构基元。图 1－7(c)为自然硒晶体中链状硒分子的螺旋状周期排列，每 3 个硒原子组成一个结构基元。图 1－7(d)表示的是石盐晶体中晶棱方向上的原子排列。结构基元由相邻的一个 Na^+ 和一个 Cl^- 组成。

图 1－7 中的黑圆点，代表结构基元抽象成的几何点。它可以是结构基元中的某个原子中心点或某个键的中心点，也可以是其他任意指定点，最终结果都是一样的排列方式。一个黑圆点代表一个结构基元。如此抽象出来的几何点称作结点或阵点。

由于晶体内部质点在三维空间周期重复排列，故对应于每种晶体结构，必定是有一系列在三维空间周期排布的几何点，这些几何点的总称为点阵。它有一维直线点阵（图 1－7），二维平面点阵和三维空间点阵之分。

图 1－8 表示了几种二维周期排列的结构和它们的点阵。图 1－8(a)为石盐晶体内部一个截面上的原子排列。它的结构基元范围为图中虚线正方形标示的区域。由于虚线平面正方形角顶处的原子，是由 4 个正方形的结构基元共用，故每个原子只有 1/4 属于虚线范围内的结构基元，故一个结构基元中只含有一个 Na^+ 和一个 Cl^-。图 1－8(b)为等大原子紧密堆积中的一个层面。菱形虚线圈定的范围为一个结构基元。此处一个原子为一个结构基元。图 1－8(c）为石墨晶体一个层面上的碳原子排列。由于相邻两碳原子以不同的取向与其外围的碳原子相作用，故而此处的结构基元包含有两个碳原子（用菱形虚线标出）。结点可以取在结构基元的任意位置，为便于审视，图 1－8 中将结点标示于实线六边形的中央。

图 1－9 是金刚石(a)与石盐(b)的三维结构与空间点阵。在图 1－9(a)中，两个相邻最近的(0.154nm)碳原子（分别用大小不同的圆圈表示）组成了一个结构基元。当取角顶和面心上的原子作结点时，虚线立方体内的 4 个原子就不能取作结点。因为它们分别是取向不

同的两种结构基元中心。图 1－9(b) 表示的石盐结构中,是由一个 Na^+ 和一个 Cl^- 组成了一个结构基元。

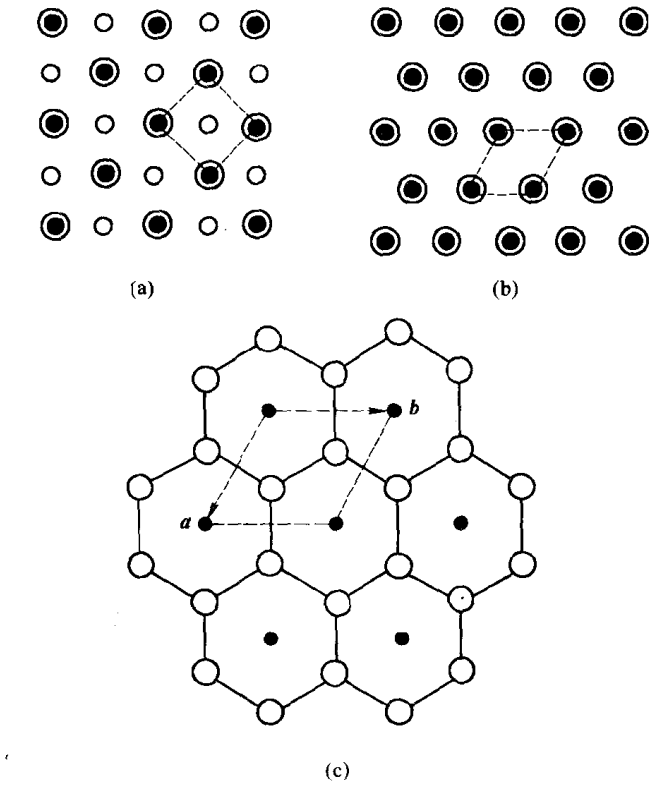


图 1－8　二维周期排列的结构及点阵
(图中黑点代表阵点)

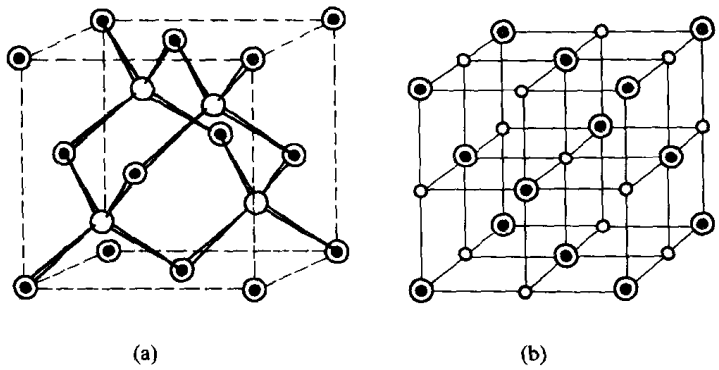


图 1－9　三维周期排列的结构及点阵（图中的黑点表示阵点）

1.2.2　行列、面网、空间格子

一个空间点阵，如果用同一方向的平行直线束把直线阵点穿连起来，就构成了一个行列（图 1－10）。显然，任意两个结点就可决定一个行列。每一行列各自均有一个最小重复周

期,它等于行列上两个相邻结点间的距离,称为结点间距。在一个空间点阵中,可以有无穷多不同方向的行列,但相互平行的行列,其结点间距必定相等;不平行的行列,通常结点间距不相等。

由二组不同方向的平行直线束穿连起来的平面阵点构成为一个面网(图 1-11)。显然,由任意两个相交的适当行列就可决定一个面网。在一个空间点阵中,可以有无穷多不同方向的面网,但相互平行的面网,其单位面积内的结点数——面网密度必定相等,且任两相邻面网间的垂直距离——面网间距也必定相等,不相平行的面网,一般说来它们的面网密度和面网间距都不相等,且面网密度大的面网其面网间距亦大,反之,密度小间距亦小。

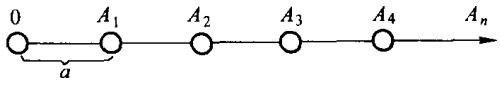


图 1-10 行列

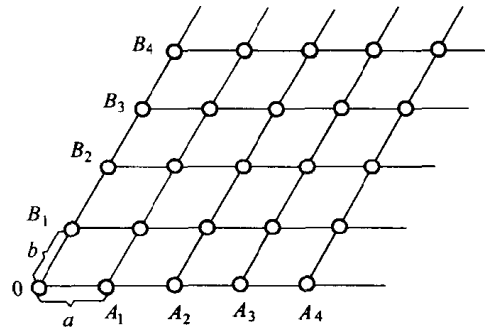


图 1-11 面网

连接分布在三维空间内的空间阵点就构成了空间格子(图 1-12)。显然,由 3 个不共面的适当行列就可以决定一个空间格子。此时,空间格子本身将被这三组相交行列划分成一系列平行叠置的平行六面体,结点就分布在它们的角顶上。

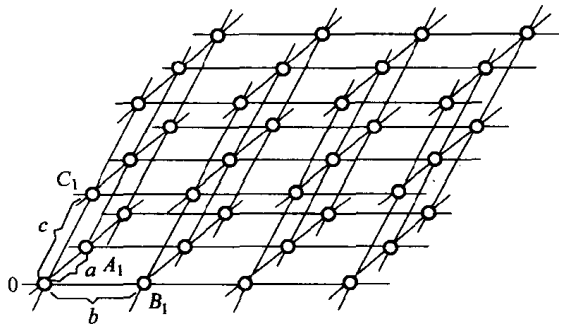


图 1-12 空间格子

必须强调指出 结点只是几何点,它并不等于实在的质点;空间格子也只是一个几何图形,它并不等于晶体内部含有实际质点的晶体结构。但结构中质点在空间排列的规律性,则可由空间格子中结点在空间分布的规律性予以表征。晶体结构与晶体点阵是两个不同的概念,晶体结构可示意为

点阵 + 结构基元 = 晶体结构

下面以氯化铯的晶体结构为例,说明空间格子(空间点阵)的导出过程。

如图 1-13(a)所示,双圈和黑点分别表示 Cl^-和 Cs^+离子的中心。如前所述,结构中的每一个小立方体为一个结构基元(8 个 Cl^-离子环绕一个 Cs^+离子),它包括一个 Cl^-离子和一个 Cs^+离子。首先在其结构基元中任意选择一个几何点,这个点取在 Cl^-离子中心或 Cs^+离子中心,或者取它们之间的任意一点都可以,然后按相同原则将结构中所有这样的点都找出来。这样的每一个点,都应该是在晶体结构中占据相同位置,且具有相同环境的等同点。在氯化铯的晶体结构中,若原始点选在 Cl^-离子的中心,则相当点的分布如图 1-13(b),显

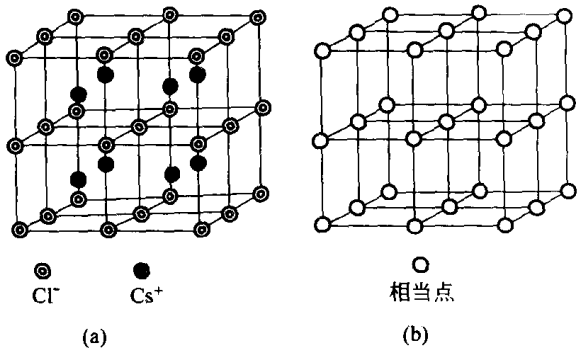


图 1－13　氯化铯的晶体结构(a)与空间格子(b)

然,如果把原始点选在 Cs^+ 离子中心或其他任何地方，那么找出的相当点的分布也同样,如图 1－13(b)所示。由此可见,相当点的分布可以体现出晶体结构中所有质点的重复规律，相当点在三维空间作格子状排列，故也称为空间格子。由于质点在三维空间的排列是无限的，显然等同点的排列也是无限的，由等同点构成的空间格子必定也是无限的。

由此不难看出，不论开始时的几何点选在结构基元的什么位置，对于同一晶体结构来说,所得等同点在空间的分布,必定相同但对于不同的晶体结构来说,显然又是有区别的。

1.2.3　空间格子类型与晶胞

1.2.3.1　单位平行六面体

由不在同一平面的三组平行直线束穿联起来的空间点阵，形成了晶体结构中的空间格子。它系由无数相互平行叠置的平行六面体所组成。空间格子中三组相交行列便是这些平行六面体的棱，当然它们也就组成了描绘空间格子特征的坐标系。

基于结点的空间性质(结点的大小与间距相对于晶体尺度而言,都可视为无穷小),可以认为一个晶体的空间点阵中,会有无穷多不同联结方向的行列,所以同一空间点阵可以有无穷多种划分平行六面体的方式。然而,由晶体结构抽象出来的空间点阵,在对称性上,一方面它应该按其结晶多面体的点群重复自己(因结晶多面体的对称来自于点阵的对称)同时它还应该可以通过平移的方式重复自己(即在相对无穷大的晶体空间中,结点平移并不改变空间点阵的状态。点阵具有的全部平移对称要素,即是它的平移群)。为使选取的平行六面体,在表征晶体结构内部质点排列的周期性上,是惟一而单值的,它应该符合以下的原则要求：

第一,所选平行六面体的对称性,应与所在空间点阵固有的最高点群和最高平移群相一致(因为当晶体结构简化为空间点阵时,结构基元中各类质点不同排列方式导致的对称性下降已被消除)；

第二，在满足第一条准则的基础上，所选平行六面体的三边要尽可能相交成直角(正交性)；

第三，在满足上述两条准则的基础上，所选平行六面体的边长要尽可能短,体积要尽可能的小。

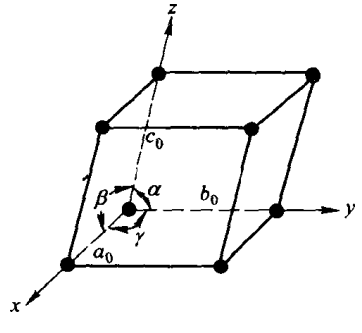


图 1－14　平行六面体（晶胞）

按上述原则选定的平行六面体，即成为代表点阵对称性的基本单元,在由它沿其 3个边的方向反复平移构成的空间格子中，它是惟一具有充分代表性的最小单位，故而将其称为空间格子的单位平行六面体。它的大小和形状由其三根交棱的长短与相互间的夹角决定。图 1－14 中的 a_0、b_0、c_0

和 α、β、γ 即是表征其大小与形状的参数，称为格子参数或点阵参数。反映并代表了晶体结构对称性的空间格子，即是由这样的单位平行六面体以共面的形式相互平行无间隙地叠置而成。

1.2.3.2 布拉维空间格子

按照三条准则选取单位平行六面体，如果在第一条准则中只满足其中的最高点群要求时，那么晶体的空间点阵中，则只可能划分出 7种类型的单位平行六面体(图 1－15)，它们都是些由 8个角顶阵点联结起来的平行六面体，六面体的面上或体中均没有阵点（结点）存在。它们分属于 7 个晶系，并具有所在晶系的最高点群。在格子类型命名中，通常称之为原始格子。各晶系中原始格子的点阵参数和有关特征如下：

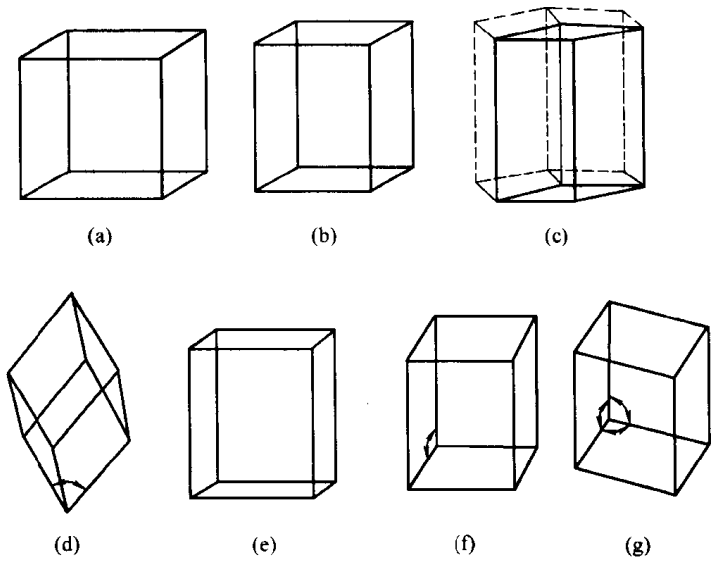


图 1－15 各晶系平行六面体形状

(1)立方格子，属等轴晶系。立方体状如图 1－15(a)所示。

参数特征：$a_0 = b_0 = c_0$，$\alpha = \beta = \gamma = 90°$。

(2)四方格子，属四方晶系。单位平行六面体为一横截面呈正方形的四方柱，如图 1－15(b)所示。

参数特征：$a_0 = b_0 \neq c_0$，$\alpha = \beta = \gamma = 90°$。

(3)六方格子，属六方晶系。单位平行六面体为底面呈菱形的柱体，底面上两根交棱的夹角分别为 120°和 60°(图 1－15(c)的实线部分)。单独一个这样的平行六面体，不具有六方晶系的对称特点，因此必须把 3个菱形柱体合并成横断面为正六边形的六方柱体。但是，合并后的六方柱又不符合选择原则(非平行六面体)，因此仍以菱形柱体作为单位平行六面体。

参数特征：$a_0 = b_0 \neq c_0$，$\alpha = \beta = 90°$，$\gamma = 120°$。

(4)菱面体格子，属三方晶系。单位平行六面体相当于立方格子沿着某一对角线方向拉长或压扁而成。每一个面都成菱形，如图 1－15(d)所示，并规定对角线的拉长或压扁方向为直立位置。

参数特征：$a_0 = b_0 = c_0$，$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$。

(5)斜方格子,属斜方晶系。单位平行六面体的形状如火柴盒,如图 1－15(e)所示。

参数特征:$a_0 \neq b_0 \neq c_0$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$。

(6)单斜格子，属单斜晶系。单位平行六面体中两对矩形平面斜交成 β 角,并都与另一对非矩形平面垂直,如图 1－15(f)所示。两对矩形平面间的交棱规定为 b。

参数特征:$a_0 \neq b_0 \neq c_0$, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$。

(7)三斜格子，属三斜晶系。单位平行六面体为一不等边的斜方平行六面体，如图 1－15(g)所示。

参数特征:$a_0 \neq b_0 \neq c_0$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$。

上述 7 种原始格子虽然是依据最高点群选取的，但由于点阵的平移对称性，它们自然也就能充分反映出晶体结构的平移对称性。此外，由于结点的无限周期重复，故而一个空间点阵的平移要素无穷多（联结任意两结点的矢量即为一个平移要素），在由它们集合而成的众多平移群中,除了 7 种原始格子具有的那 7 种平移群外,另还有 7 种平移群的格子同样满足最高点群要求。只是后 7 种格子或者在面心,或者在体心相应有结点存在,且体积大小是相同形状原始格子的整数倍。从结点的分布特点出发，单位平行六面体又可区分为以下四种类型,如图 1－16 所示。

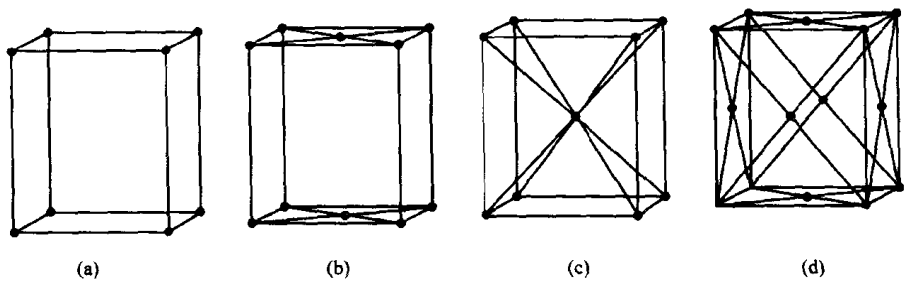


图 1－16　平行六面体中结点的分布

(a)原始格子;(b)底心格子;(c)体心格子;(d)面心格子

(1)原始格子(P),结点只分布于单位平行六面体的 8 个角顶上,如图 1－16(a)所示。

(2)底心格子(C),结点分布于平行六面体的角顶及一对面的中心,如图 1－16(b)所示。

(3)体心格子(I),结点分布于平行六面体的角顶及体中心,如图 1－16(c)所示。

(4)面心格子(F),结点分布于平行六面体的角顶及每个面的中心,如图 1－16(d)所示。

考虑到单位平行六面体的 7 种形状,又考虑到结点分布的四种类型,似乎应该有 28 种不同类型的格子。但当去掉其中彼此重复的和不符合于选择原则的之后，余下的就只有 14 种格子了,即通常所称的 14 种布拉维空间格子，如表 1－1 所示。它是由布拉维于 1848 年用数学方法推导得出,并被以后的 X 射线分析所证实。

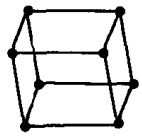
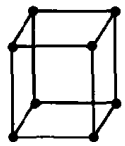
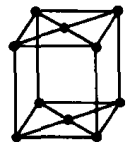
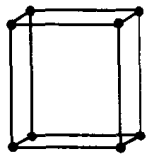
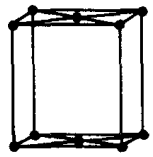
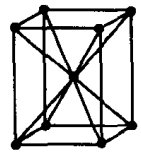
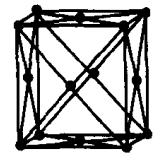
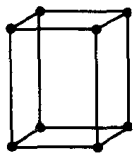
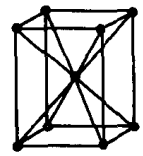
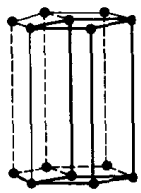
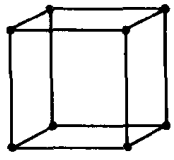
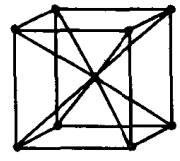
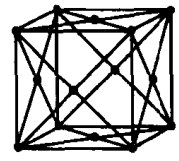
这就是说,不论是自然界的还是人工合成的晶体,尽管由于各自结构中质点的种类和重复周期不同，从而形成了千千万万互不相同的晶体结构，但代表结构基元的结点在空间的排列方式,却只能是 14 种布拉维格子中的一种。

1.2.3.3　晶胞

任何一种晶体结构都由它所具有的布拉维格子，划分成相互邻接的许许多多单位平行

六面体。每一单位平行六面体圈划出来的那一部分晶体结构,称为该晶体的单位晶胞(简称晶胞)。

表 1-1　14 种布拉维空间格子

	原始格子(P)	底心格子(C)	体心格子(I)	面心格子(F)
三斜晶系		$C=P$	$I=P$	$F=P$
单斜晶系			$I=C$	$F=C$
斜方晶系				
四方晶系		$C=P$		$F=I$
三方晶系		与本晶系对称不符	$I=P$	$F=P$
六方晶系		不符合六方对称	与空间格子的条件不符	与空间格子的条件不符
等轴晶系		与本晶系对称不符		

单位晶胞是整个晶体结构由布拉维格子划分出来的一部分。同一晶体中的每个晶胞所含质点的种类、数目及在晶胞中的位置都完全相同。整个晶体结构就是由无数多个完全等同的晶胞以棱长为周期沿棱的 3个延长方向平行无间隙地堆砌而成。

晶胞既然是由单位平行六面体从晶体结构中隔离出来的一部分，因此它的形状、大小与对应的单位平行六面体完全一致。和单位平行六面体同样，晶胞也有描绘其大小和形状的6个晶胞参数 a_0、b_0、c_0 和 α、β、γ，其数值大小与对应单位平行六面体的点阵参数相等。它们两者间的主要差别在于所含物质内容不同，如果将单位平行六面体上的结点，代之以由真实质点构成的结构基元，则单位平行六面体就转化为晶胞。正因为晶体的晶胞是结构基元加上单位平行六面体的结果，所以很多结构不同的晶体常常会有完全相同的布拉维格子。图 1－17 是自然铜、石盐和金刚石等三种矿物的晶体结构（均为一个晶胞）。它们的质点种类，数量和排列方式尽管完全不同，但却都同属于立方面心格子。自然铜的组成质点是铜原子，一个晶胞中共有 4 个铜原子（由于晶胞是以共面的方式借助于平移重复出整个晶体结构，所以凡是平行六面体角顶、棱上、面上的质点，应分别是由 8个、4 个、两个晶胞共用），铜原子位于结点上，晶胞棱长 $a_0 = 0.3615\text{nm}$；石盐中的质点是钠和氯两类质点，晶胞由 4对钠、氯离子组成，当以氯离子的中心为结点时，结构基元中除了氯离子外，还有围绕氯离子的6个钠离子，晶胞棱长 $a_0 = 0.5628\text{nm}$；金刚石由单一的碳原子组成，8 个碳原子组成一个晶胞，当结点选在某一碳原子中心时，结构基元中除中心的碳原子外，还有围绕它的距离最近(0.154nm)的 4个碳原子，棱长 $a_0 = 0.3567\text{nm}$。三种矿物的点群相同（$m3m$），空间群(见后述)自然铜与石盐是 $Fm3m$，金刚石则为 $Fd3m$。

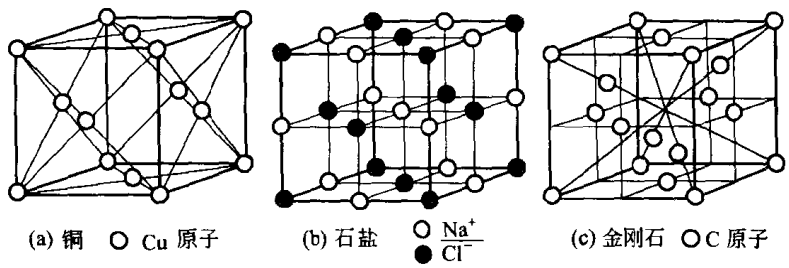


图 1－17　三种同属立方面心格子的矿物晶体结构

1.3　晶体对称

1.3.1　对称的概念

对称，是自然界和日常生活中的一种普遍现象。如蝴蝶(图 1－18)和花冠(图 1－19)，城市建筑、生活用具、工艺制品等也都常具有其易于观察到的对称图形。

物体或图形的对称，有两个最基本的特点：一是物体上有若干个完全一样的等同部分；二是这些等同部分能有规律地彼此重复。如蝴蝶的两个翅膀，可通过垂直平分它的镜面的反映而彼此重合；花冠上 6个相同的花瓣，当环绕垂直花冠并过其中心的一根直线旋转时，它们将彼此不断地相互替代而花冠却好似未动一般，这种物体上等同部分的规律重复的性质，即称之为对称。



图 1－18　蝴蝶的对称

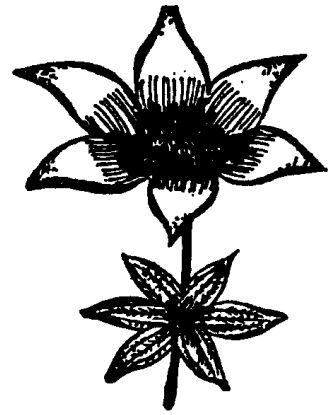


图 1－19　对称的花冠

由上面的叙述可以看出，欲使蝴蝶两个等同的翅膀彼此重合，必须借助于蝴蝶身体中间一个镜面的“反映”而花冠上花瓣的重复，则是花冠绕中间一根直线“旋转”的结果。“反映”“旋转”等这类不改变等同部分内部任何两点间距离，而使物体各等同部分相互重复的动作，结晶学上称之为“对称操作”。施行对称操作时凭借的辅助几何要素(点、线、面)称为“对称要素”。由此，“对称”又可表述为事物或运动以一定的中介进行某种变换后保持不变。这里“中介”即为对称要素，“变换”则为对称操作。当用这样的“对称”原则观察周围世界时，不难看出“对称”实际乃是描绘自然法则的基本形式之一。诸如天体运行和原子中的电子绕核轨迹，物理学中的时间、宇称和电荷守恒、生活中的雪花、音乐旋律、蜜蜂行为方式等无不都有其确定的对称特征。

对称虽然普遍存在于自然界，但是具有对称的原因却各不相同。动植物的对称是长期演化的结果，对称有利于它们的生存和发育；建筑物、工艺品、用具的对称是人为的，是为了使其美观和适用；而晶体的对称是由于其内在的格子构造。因此晶体的对称具有以下特点：

(1)所有晶体都是对称的。因为一切晶体都具有格子构造。而格子构造本身就意味着对称。

(2)晶体的对称受到格子构造的严格制约。只有格子构造允许的那些对称才能在晶体上出现。这就是晶体对称的有限性。

(3)晶体的对称是全面的。除外部形态外，受格子构造控制的所有物理、化学性质也都具有对称性。

1.3.2　晶体几何外形的对称

1.3.2.1　晶体外形对称要素

A　对称面(P)

对称面是一个假想的平面，相应的对称操作为对于此平面的反映。它将图形平分为互成镜像的两个相等部分。

在图 1－20 中，平面 P_1 和 P_2 都是对称面(垂直纸面)，因为它们都可以把图形 $ABDE$ 分为互成镜像的两个相等部分。但 AD 却不是图形 $ABDE$ 的对称面，因为它虽然把图形 $ABDE$

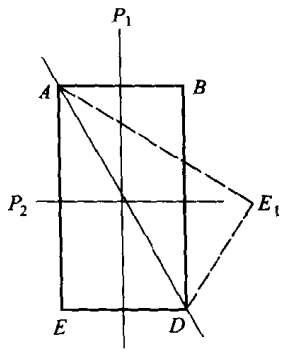


图 1－20　对称面示意图

平分为△AED和△ABD两个相等部分，但这两部分不是互为镜像关系，△AED的镜像是△AE_1D。

晶体上对称面的可能出露位置是：垂直并平分晶面；垂直平分晶棱 包含晶棱 垂直晶面并平分它的两条晶棱夹角。

在一个晶体上，可能没有对称面，也可能有一个或若干个对称面,但最多不能多于 9 个。对称面的符号是 P。描述一个晶体有几个对称面时，就把对称面的数目写在符号 P 的前面,如立方体有 9个对称面(图 1－21),记作 $9P$。

B　对称轴(L^n)

对称轴是通过晶体中心的一根假想直线，相应的对称操作是围绕此直线的旋转。当晶体围绕此直线旋转一定角度后，可使晶体上的相等部分重复。旋转 360°，晶体上相等部分重新出现的次数，称为轴次(n),使相等部分重复出现所旋转的最小角度称为基转角(α),两者之间的关系为 $n=360°/\alpha$。

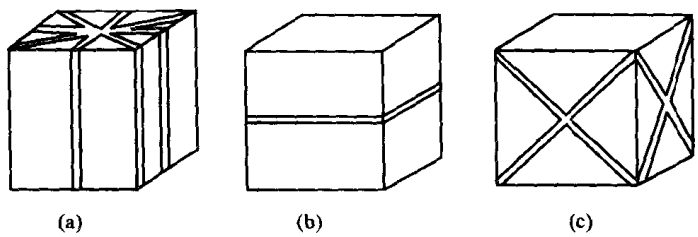


图 1－21　立方体的 9个对称面

对称轴以 L 表示,轴次 n 标在 L 的右上角,即写作 L^n,如 L^4、L^6 等。

晶体外形上可能出现的对称轴有 L^1、L^2、L^3、L^4 及 L^6。一次对称轴(L^1)无实际意义,因为任何晶体围绕任意直线旋转 360°都可以恢复原状。轴次高于 2 的对称轴,即 L^3、L^4、L^6 称高次轴。

图 1－22 举例绘出了晶体中的对称轴 L^2、L^3、L^4 和 L^6。

晶体中不可能出现五次对称轴及高于六次的对称轴。这是由于它们不符合空间格子构造。在空间格子中，垂直于对称轴方向一定要有面网存在，围绕该对称轴转动所形成的多边形应该符合面网上结点所围成的网孔。从图 1－23 可以看出,围绕 L^2、L^3、L^4、L^6 所形成的多边形网孔均能无间隙地布满整个平面,符合空间格子构造规律 而由五次、七次、八次对称轴所决定的正五边形、正七边形、正八边形网孔,则不能无间隙地布满整个平面,不符合空间格子构造规律，所以在晶体中不可能存在五次及高于六次的对称轴，这就是晶体对称定律。

在一个晶体中，可以没有对称轴，也可以有一种或几种对称轴；而每一种对称轴又可以有几根。在描述晶体的对称特点时，对称轴的数目写在符号 L^n 的前面,如 $3L^4$、$4L^3$、$6L^2$ 等。

在晶体上，对称轴可能出露的位置是通过晶体的几何中心并且为：(1)某二晶棱中点的连线；(2)某二平行晶面中心的连线：(3)某二角顶的连线；(4)若晶体没有对称中心时,则为某一晶面中心、晶棱中点及角顶三者中任意二者间的连线。

C　对称中心(C)

对称中心是晶体内部的一个假想点；相应的对称操作是对此点的反伸。如果通过此点

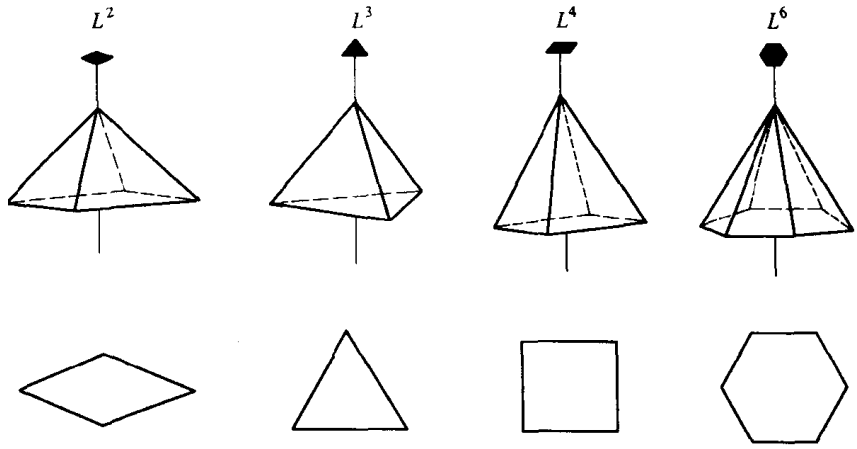


图 1－22　晶体中的对称轴 L^2、L^3、L^4 和 L^6 举例

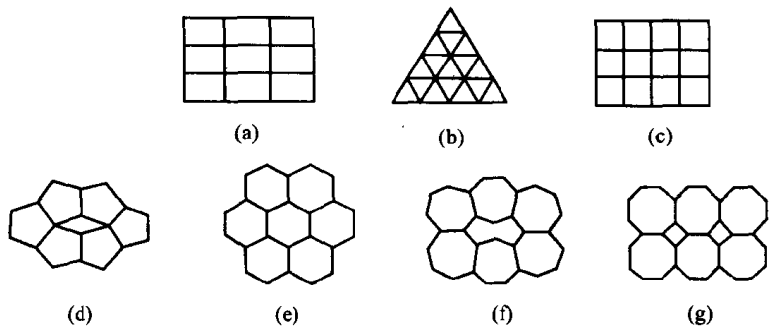


图 1－23　垂直于对称轴所形成的多边形网孔

(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)分别表示垂直于 L^2、L^3、L^4、L^5、L^6、L^7、L^8 的多边形网孔，五、七、八边形网孔不能无间隙地排列

作任意直线，则在此直线距对称中心等距离的两端上，必定可以找到对应点。对称中心以符号 C 表示。

图 1－24(a) 中的 C 点即为对称中心。过 C 点所作直线上，距 C 点等距离的两端，可以找到对应的点，如 A 和 A_1、B 和 B_1。也可以看成由 A 经过 C 反伸到 A_1 由 B 经过 C 反伸到 B_1。

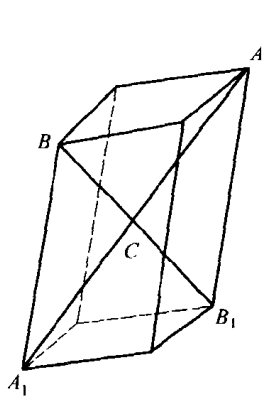
如果晶体有对称中心，由晶体上的每一晶面都可找到另一晶面与之平行且相等。要是晶面本身不具有对称面，如三角形晶面，那么必有一晶面与之反向平行，如图 1－24(b)所示。因此，要确定晶体有无对称中心时，可将晶体放在桌上，看晶体上面是否有一晶面与下面的晶面（与桌面接触的晶面）平行且相等。转动晶体重复这样的观察，如果晶体上所有晶面都可找到与其平行且相等的晶面，说明晶体有对称中心，否则就没有对称中心。

不是所有的晶体都有对称中心。另外，晶体外形若有对称中心，则只可能有一个。

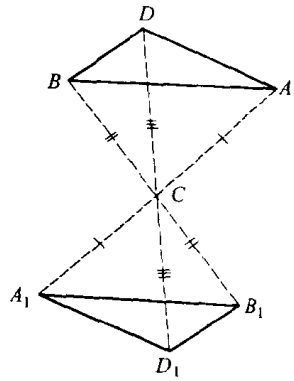
D　旋转反伸轴（L_i^n）

旋转反伸轴是晶体中的一根假想直线，相应的对称操作是围绕此直线的旋转和对此直线上一点的反伸。晶体围绕此直线旋转一定角度后，再对此直线上的一个点进行反伸，可使晶体上相等的部分重复。旋转反伸轴的符号为 L_i^n，i 是反伸之意，n 为轴次，n 可为 1、2、3、

4、6。相应的基转角为 360°、180°、120°、90°、60°。



(a)



(b)

图 1－24　具对称中心 C 的晶体(a)及由对称中心联系起来的两个反向平行的三角形（b）

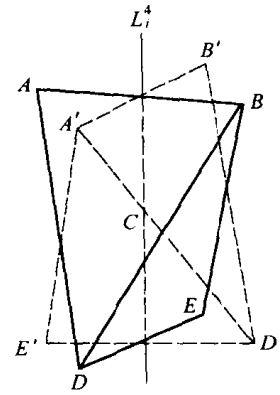
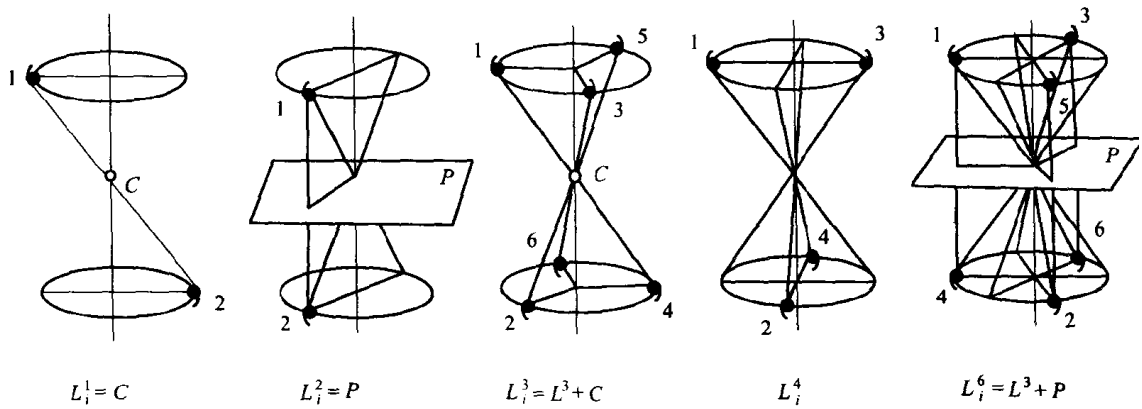


图 1－25　四方四面体具 L_i^4 的图解

现以 L_i^4 为例来说明。图 1－25 所绘多面体为四方四面体，当其围绕 L_i^4 旋转 90。后，角顶 A、B、E、D 到达 A'、B'、E'、D' 的位置，再对 L_i^4 上的一点 C 进行反伸，使 A'、B'、E'、D' 分别与旋转前的 E、D、B、A 相重合，整个图形也就重复了原来的形象；当就一个面来分析时，如 $\triangle ABD$ 绕 L_i^4 旋转 90°到达 $\triangle A'B'D'$ 位置，再经过 L_i^4 上一点 C 的反伸，即可与旋转前的一个面 $\triangle EDA$ 重合。其他面依此类推，整个图形就重复了原来的形象。由于旋转 360。图形有四次重复。所以称它为四次旋转反伸轴。

除 L_i^4 外，其余各种旋转反伸轴可以用其他简单的对称要素或它们的组合来代替，在此从略。一般常用的旋转反伸轴为 L_i^6 和 L_i^4，在晶体的对称分类中，也只有 L_i^6 和 L_i^4 具有独立的意义。

L_i^1、L_i^2、L_i^3、L_i^4 和 L_i^6 等旋转反伸轴的作用如图 1－26 所示，由图可以看出，除 L_i^4 外，其余各旋转反伸轴都可以用简单的对称要素或它们的组合来代替，其关系如下：



$L_i^1 = C$　　$L_i^2 = P$　　$L_i^3 = L^3 + C$　　L_i^4　　$L_i^6 = L^3 + P$

图 1－26　旋转反伸轴的图解

$$L_i^1 = C; L_i^2 = P_\perp; L_i^3 = L^3 + C; L_i^6 = L^3 + P_\perp$$

L_i^6 虽与 $L^3 + P_\perp$ 的组合等效，但由于它在晶体分类中有特殊意义，所以是采用 L_i^6 来代替 $L^3 + P_\perp$（P 垂直于 L^3）。其他旋转反伸轴都用与它等效的简单对称要素和它们的组合来表示。因而晶体外形上常用的旋转反伸轴只有 L_i^4 和 L_i^6。

1.3.2.2 对称型与晶体分类

A 对称型

各种对称要素在晶体中可以单独存在，也可以和别的对称要素共同存在。一个结晶多面体中全部对称要素的组合，称为该结晶多面体的对称型。由于在结晶多面体中，全部对称要素相交于一点。在进行对称操作时至少有一点不动，因此，对称型也称为点群。

晶体上出现哪些对称要素，出现多少，因晶体的种类而异。例如斜长石只有一个对称中心，它的对称型就是 C（图 1－27）。石膏晶体有一个 L^2、一个 P、一个 C。因此，它的对称型就是 L^2PC（图 1－28）。方铅矿为立方体，它的所有对称要素是 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ 的组合，这就是方铅矿的对称型。在记录晶体的对称型时，习惯上先写对称轴和旋转反伸轴（按先高次轴后低次轴的顺序排列），再写对称面，最后写对称中心。

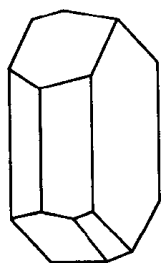


图 1－27 斜长石晶体只有 C

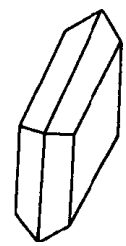


图 1－28 石膏晶体有 L^2PC

晶体种类虽然繁多，且形状各异，但由于内部格子构造的限制，对称要素却是有限的，它只有 L^1、L^2、L^3、L^4、L^6、L_i^4、L_i^6、P、C 等九种。同时对称要素的组合也要受到以下对称组合规律的制约：

(1)如果有一根二次轴 L^2 垂直 L^n，则必有 n 根 L^2 垂直 L^n，即 $L^n + L_\perp^2 \longrightarrow L^n nL^2$。如 $L^2 + L_\perp^2 \longrightarrow L^2 2L^2 (3L^2)$，$L^3 + L_\perp^2 \longrightarrow L^3 3L^2$ 等。

(2)如果有一个对称面 P 垂直于偶次轴 L^{2n}，则其交点必为对称中心 C，即 $L^{2n} + P_\perp \longrightarrow L^{2n}PC$。如 $L^2 + P_\perp \longrightarrow L^2PC$，$L^4 + P_\perp \longrightarrow L^4PC$ 等。

(3)如果有一个对称面 P 包含 L^n，则必有 n 个对称面包含 L^n，即 $L^n + P_{(11)} \longrightarrow L^n nP$，如 $L^2 + P_{(11)} \longrightarrow L^2 2P$，$L^3 + P_{(11)} \longrightarrow L^3 3P$ 等。

(4)如果有一根二次轴 L^2 垂直于 L_i^n（或者有一个对称面 P 包含 L_i^n），当 n 为奇数时必有 n 根 L^2 垂直 L_i^n 和 n 个 P 包含 L_i^n，如 $L_i^3 + L_\perp^2$（或 $+ P_{(11)}$）$\longrightarrow L_i^3 3L^2 3P$；当 n 为偶数时则必有 $n/2$ 个 L^2 垂直 L_i^n 和 $n/2$ 个 P 包含 L_i^n，如 $L_i^4 + L_\perp^2$（或 $+ P_{(11)}$）$\longrightarrow L_i^4 2L^2 2P$。

所以，晶体的对称型是有限的。经推导，晶体中可能出现的对称型总共只有 32 种，如表 1－2 所示。无论是天然产出的晶体，还是人工合成的晶体，对称要素的组合无一例外都要包含在这 32 种对称型之中。

表 1-2　32 种对称型及晶体的分类

晶族	晶系	对称特点	对称型种类	对称型符号		晶类名称
				圣弗利斯符号	国际符号	
低级晶族（无高次轴）	三斜晶系	无 L^2，无 P	1. L^1	C_1	1	单面晶类
			2. C（注）	$C_i = S_2$	$\bar{1}$	平行双面晶类
	单斜晶系	L^2 或 P 不多于一个	3. L^2	C_2	2	轴双面晶类
			4. P	$C_{1h} = C_s$	m	反映双面晶类
			5. L^2PC	C_{2h}	$2/m$	斜方柱晶类
	斜方晶系	L^2 或 P 多于一个	6. $3L^2$	$D_2 = V$	222	斜方四面体晶类
			7. $L^2 2P$	C_{2v}	mm（$mm2$）	斜方单锥晶类
			8. $3L^2 3PC$	$D_{2h} = V_h$	$mmm(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$	斜方双锥晶类
中级晶族（只有一个高次轴）	四方晶系	有一个 L^4 或 L_i^4	9. L^4	C_4	4	四方单锥晶类
			10. $L^4 4L^2$	D_4	42（422）	四方偏方面体晶类
			11. $L^4 PC$	C_{4h}	$4/m$	四方双锥晶类
			12. $L^4 4P$	C_{4v}	$4mm$	复四方单锥晶类
			13. $L^4 4L^2 5PC$	D_{4h}	$4/mmm(\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$	复四方双锥晶类
			14. L_i^4	S_4	$\bar{4}$	四方四面体晶类
			15. $L_i^4 2L^2 2P$	$D_{2d} = V_d$	$\bar{4}2m$	复四方偏三角面体晶类
	三方晶系	有一个 L^3	16. L^3	C_3	3	三方单锥晶类
			17. $L^3 3L^2$	D_3	32	三方偏方面体晶类
			18. $L^3 3P$	C_{3V}	$3m$	复三方单锥晶类
			19. $L^3 C$	$C_{3i} = S_6$	$\bar{3}$	菱面体晶类
			20. $L^3 3L^2 3PC$	D_{3d}	$\bar{3}m(\bar{3}\frac{2}{m})$	复三方偏三角面体晶类
	六方晶系	有一个 L^6 或 L_i^6	21. L_i^6	C_{3h}	$\bar{6}$	三方双锥晶类
			22. $L_i^6 3L^2 3P$	D_{3h}	$\bar{6}2m$	复三方双锥晶类
			23. L^6	C_6	6	六方单锥晶类
			24. $L^6 6L^2$	D_6	62（622）	六方偏方面体晶类
			25. $L^6 PC$	C_{6h}	$6/m$	六方双锥晶类
			26. $L^6 6P$	C_{6v}	$6mm$	复六方单锥晶类
			27. $L^6 6L^2 7PC$	D_{6h}	$6/mmm(\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m})$	复六方双锥晶类
高级晶族（有数个高次轴）	等轴晶系	有 4 个 L^3	28. $3L^2 4L^3$	T	23	五角三四面体晶类
			29. $3L^2 4L^3 3PC$	T_h	$m3(\frac{2}{m}\bar{3})$	偏方复十二面体晶类
			30. $3L_i^4 4L^3 6P$	T_d	$\bar{4}3m$	六四面体晶类
			31. $3L^4 4L^3 6L^2$	O	43（432）	五角三八面体晶类
			32. $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$	O_h	$m3m(\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m})$	六八面体晶类

注：下边划有横线者为较常见的重要对称型。

B　晶体的对称分类

晶体的对称源于其内部的格子构造。不同晶体尽管有不同的形态、物理和化学性质，然而相似的内部构造，却可以产生相同的对称性。依据其对称型对晶体分类，既有利于对晶体内部构造的认识，又便于对其对称性的掌握。

首先，把属于同一对称型的晶体归为一类，称为晶类。晶体中存在 32 种对称型，亦即有 32 个晶类。其次，根据是否有高次轴以及有一根还是有多根高次轴，把 32 对称型划分为

低、中、高 3 个晶族。最后，在各晶族中，再根据对称特点划分晶系，总共有 7 个晶系。它们是属于低级晶族的三斜晶系(无二次对称轴和对称面)、单斜晶系(二次轴或对称面各不多于一个)和斜方晶系(二次轴或对称面多于一个)；属于中级晶族的三方晶系(有一根三次轴)、四方晶系(有一根四次轴)和六方晶系(有一根六次轴)；属于高级晶族的等轴晶系(有数根高次轴)。

在结晶学和矿物学的研究中，熟练地掌握 3 个晶族、7 个晶系、32 个对称型的分类体系及其划分依据是十分必要的。

下面对表 1－2 所列对称型的两种符号——圣弗利斯符号和国际符号，作出说明。

(1)圣弗利斯符号。

它是根据对称要素组合的几项基本规律拟就的。

C_n 表示 L^n 单独存在，如 L^1、L^2、L^3、L^4、L^6 分别以 C_1、C_2、C_3、C_4、C_6 表示。

C_{nh} 表示 $L^n + P_\perp \longrightarrow L^nP(C)$，如 P、L^2PC、$L^3P(L_i^6)$、L^4PC、L^6PC 分别以 C_{1h}、C_{2h}、C_{3h}、C_{4h}、C_{6h} 表示。

C_{nv} 表示 $L^n + P_{11} \longrightarrow L^nnP$，如 L^22P、L^33P、L^44P、L^66P 分别以 C_{2V}、C_{3V}、C_{4V}、C_{6V} 表示。

D_n 表示 $L^n + L_\perp^2 \longrightarrow L^nnL^2$，如 $L^22L^2(3L^2)$、L^33L^2、L^44L^2、L^66L^2 分别以 D_2、D_3、D_4、D_6 表示。

D_{nh} 表示 $L^n + L_\perp^2 + P_\perp \longrightarrow L^nnL^2\ (n+1)P(C)$，如 $3L^23PC$、L^33L^24P ($L_i^63L^23P$)、L^44L^25PC、L^66L^27PC 分别以 D_{2h}、D_{3h}、D_{4h}、D_{6h} 表示。

D_{nd} 表示对称面不包含 L^2，而是处于平分 L^2 的夹角的位置上，如 $L_i^42L^22P$、L^33L^23PC 分别以 D_{2d}、D_{3d} 表示。

i 表示反伸，如 C_i 表示一次旋转反伸轴 L_i^1，等于对称中心 C、C_{3i} 表示三次旋转反伸轴 L_i^3，等于 L^3C。

T 表示四面体中对称轴的组合 $3L^24L^3$，T_h 代表 $3L^24L^3$ 中加入了水平的对称面获得 $3L^24L^33PC$；T_d 表示 $3L^24L^3$ 中加入了对角线方向（平分 L^2 夹角的方向）的对称面获得 $3L_i^44L^36P$。

O 表示八面体中对称轴的组合 $3L^44L^36L^2$，O_h 表示 $3L^44L^36L^2$ 中加入了水平对称面获得 $3L^44L^36L^29PC$。

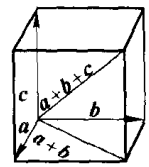
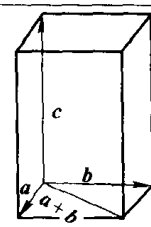
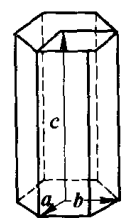
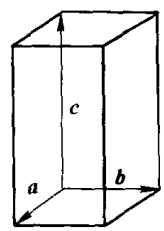
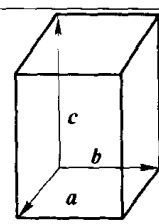
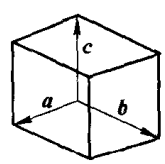
此外，D_2 又以 V 表示，即 $V = D_2$，$V_h = D_{2h}$，$V_d = D_{2d}$。

32 种对称型的圣弗利斯符号，依次列于表 1－2 中。

(2)国际符号。它是一种比较简明的符号，它既表明了对称要素的组合，又表明了对称要素的方位。其表示方法为：以 1、2、3、4、6 和 $\bar{1}$、$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$、$\bar{6}$ 分别表示各类轴次的对称轴和旋转反伸轴，以 m 表示对称面。若对称面与对称轴垂直，则两者之间以斜线或横线隔开，如 L^2PC 写成 $2/m$(或 $\frac{2}{m}$)、L^4PC 写作 $4/m$(或 $\frac{4}{m}$)等。

晶体中对称要素是有一定取向的。当设 x、y、z 为通过晶体中心的三维空间坐标轴(x—前后轴 a，y—左右轴 b，z—直立轴 c)时，则各对称型中对称要素的取向将不超过三种类型。对称型的国际符号，即由这有限的对称要素组成，并按一定顺序书写。表 1－3 列举了各晶系所属对称型国际符号的位序及方向。现以中级晶族的对称型为例说明如下：

表 1-3　各晶系所属对称型国际符号的位序及方向

晶　系	位　序	各序位代表方向	图　示	举　例
等轴晶系	1 2 3	a　立方体的棱； $(a+b+c)$　立方体的体对角线； $(a+b)$　立方体的面对角线		$3L^44L^36L^29PC$ 的国际符号为 $m3m$ 即垂直 a 有 m；平行 $(a+b+c)$ 有 3；垂直 $(a+b)$ 有 m
四方晶系	1 2 3	c　4 或 $\bar{4}$ 的方向； a　与 4 或 $\bar{4}$ 垂直； $(a+b)$ 与 4 或 $\bar{4}$ 垂直并与 a 成 45°相交		L^44L^25PC 的国际符号为 $4/mmm$，即平行 c 有 4；垂直 c 有 m；垂直 a 有 m；垂直 $(a+b)$ 有 m
三方、六方晶系	1 2 3	c　6、$\bar{6}$ 及 3 的方向； a　与 6、$\bar{6}$ 或 3 垂直； $(2a+b)$　与高次轴垂直，并与 a 成 30°相交		L^66L^27PC 的国际符号为 $6/mmm$，即平行 c 有 6；垂直 c 有 m；垂直 a 有 m；垂直 $(2a+b)$ 有 m
斜方晶系	1 2 3	a　2 或 m 的法线方向； b　2 或 m 的法线方向； c　2 或 m 的法线方向		L^22P 的国际符号为 $mm2$，即垂直 a 有 m；垂直 b 有 m；平行 c 有 2
单斜晶系	1	b　2 或 m 的法线方向		L^2PC 的国际符号为 $2/m$ 即平行 b 有 2；垂直 b 有 m
三斜晶系	1			C 的国际符号为 $\bar{1}$

对于中级晶族的对称型，应将惟一的一根高次轴置于 z 轴（c）方向，在国际符号中列在第一位，第二位列 $x(a)$、$y(b)$ 方向的一组对称要素，而将居于 x、y 轴间（$a+b$ 或 $2a+b$）的一组对称要素列在第三位 。如 L^44L^25PC 对称型的国际符号为 $4/mmm\left(\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$，即平行 z 轴（c）有四次轴，且有垂直四次轴的对称面；平行 x 轴或 y 轴（a 或 b）有二次轴，且有垂直二次轴的对称面；平行 x 轴与 y 轴之间的夹角分角线上（$a+b$）有二次轴，且有垂直二次轴的对称面。

1.3.3 晶体内部构造特有的对称要素

晶体外形的对称由晶体内部构造的对称所决定。两者相互联系、彼此统一。但晶体外形是有限图形，它的对称是宏观有限图形的对称；而我们在讨论晶体内部构造对称规律时，则可把晶体构造作为无限图形来对待，它的对称属于微观的无限图形的对称。因此这两者之间既是互相联系的，又是互相区别的。

首先，在晶体构造中平行于任何一个对称要素有无穷多的和它相同的对称要素。

其次，在晶体构造中出现了一种在晶体外形上不可能有的对称操作 - 平移操作。从而使晶体内部构造除具有外形上可能出现的那些对称要素之外，还出现了一些特有的对称要素 。

晶体内部构造特有的对称要素如以下几方面。

1.3.3.1 平移轴

平移轴为一直线，图形沿此直线移动一定距离，可使相等部分重合。晶体构造沿着空间格子的任意一条行列移动一个或若干个结点间距，可使每一质点与其相同的质点重合。

1.3.3.2 滑移面

滑移面是晶体构造中的一个假想平面，当构造对此平面反映，并平行于此平面移动一定距离后，构造中的每一个点与其相同的点重合，整个构造自相重合。

滑移面按其滑移的方向和距离可以分为 a、b、c、n、d 五种(图 1 - 29)。

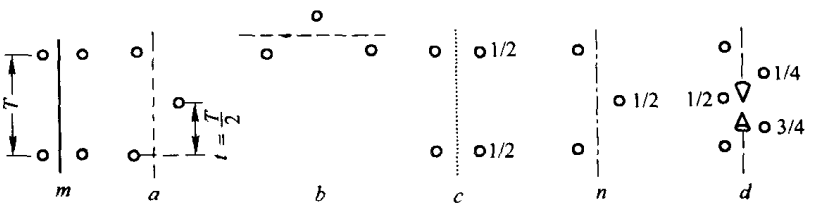


图 1 - 29 对称面 m 和滑移面 a、b、c、n、d

图中 1/2、1/4、3/4表示当垂直于图面的方向上结点间距为 1时质点沿此方向滑移的距离

在图 1 - 29 中，m 为对称面，其余皆为滑移面。滑移面 a、b、c 表示其滑移的方向分别平行晶轴 x、y、z，而滑移的距离分别为各轴上结点间距的一半，即 $1/2a$、$1/2b$ 和 $1/2c$。n 和 d 滑移面是沿着对角线方向滑移的。n 滑移面的滑移距为 $1/2(a+b)$或 $1/2(b+c)$或 $1/2(a+c)$在四方格子或立方格子中还可以为 $1/2(a+b+c)$ 在六方格子中为 $1/2(2a+b)$或 $1/2(2a+b+c)$。d 滑移面的滑移距为 $1/4(a \pm b)$或 $1/4(b \pm c)$或 $1/4(a \pm c)$在四方格子和立方格子中还可以为 $1/4(a \pm b \pm c)$。

1.3.3.3 螺旋轴

螺旋轴是晶体构造中一条假想直线。当构造围绕此直线旋转一定角度，再沿此直线方向平移一定的距离后，便可使构造中每一质点都与其相同的质点重合，即整个构造自相重合。

螺旋轴根据其旋转的方向有左旋(顺时针旋转)、右旋(逆时针旋转)和中性螺旋之分。

螺旋轴根据基转角 α，可以分为二次($\alpha = 180°$)、三次($\alpha = 120°$)、四次($\alpha = 90°$)和六次

($\alpha = 60°$)螺旋轴。

每一种螺旋轴又可根据移距 t 与平行该轴的结点间距 T 的相对大小分为一种或几种。对称轴可以视为螺旋轴的移距 $t = 0$ 者。

二次轴有两种(图 1 - 30) 即二次对称轴 2[图 1 - 30(a)]和二次螺旋轴 2_1 [图 1 - 30(b)]。2_1 这个符号可以这样理解,2 为轴次,以轴次做分母,以右下方的角码 1 做分子即为 1/2,表示其移距 $t = (1/2)T$。

三次轴有三种(图 1 - 31) 三次对称轴 3[图 1 - 31(a)],右旋三次螺旋轴 3_1[图 1 - 31(b)]和左旋三次螺旋轴 3_2[图 1 - 31(c)]。其中 3_1 表示右旋(逆时针)时向上的移距 $t = (1/3)T$;3_2 表示逆时针右旋时，向上的移距 $t = (2/3)T$(顺时针左旋时向上的移距仍为($1/3$)T)。

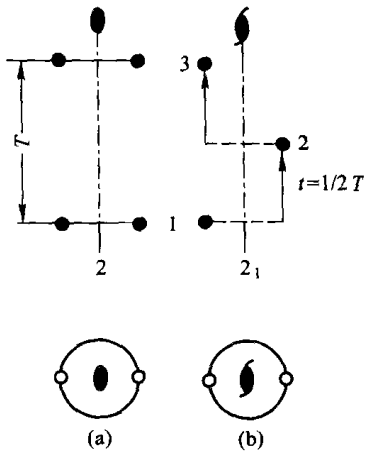


图 1 - 30 二次对称轴 2(a)与二次螺旋轴 2_1(b)

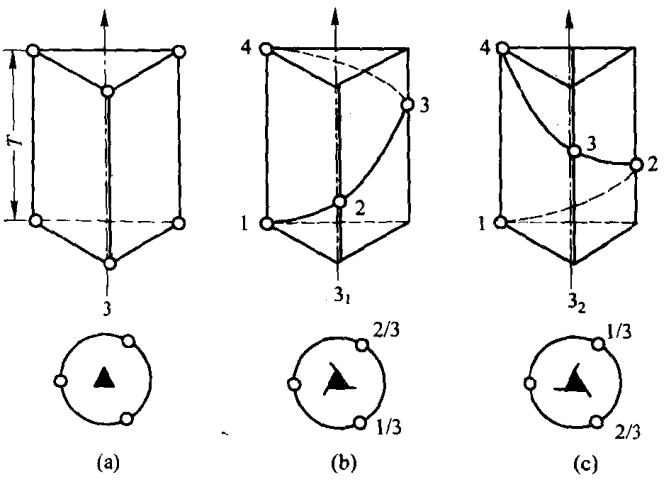


图 1 - 31 三次轴 3(a)、右旋三次螺旋轴 3_1(b)和左旋三次螺旋轴 3_2(c)

同理,四次轴有四种(图 1 - 32) 四次对称轴 4[图 1 - 32(a)],右旋四次螺旋轴 4_1[图 1 - 32(b)],中性四次螺旋轴 4_2[图 1 - 32(c)]和左旋四次螺旋轴 4_3[图 1 - 32(d)]。六次轴有六种(图 1 - 33) 六次对称轴 6[图 1 - 33(a)],右旋六次螺旋轴 6_1、6_2[图 1 - 33(b)、(c)],中性六次螺旋轴 6_3[图 1 - 33(d)]和左旋六次螺旋轴 6_4、6_5[图 1 - 33(e)、(f)]。其中 6_2 和 6_4 为双轨螺旋,6_3 为三轨螺旋。

1.3.4 空间群

如前所述,晶体外形为有限图形,其对称要素有对称轴、对称面、对称中心、旋转反伸轴等,其相应的对称操作只有旋转、反映、反伸,而无平移。对称要素相交于一点,在进行这样的对称操作时，至少有一个点是不动的，这些对称操作属于点操作。点操作对称要素的组合称为点群,共有 32种,即前面所述的 32 种对称型。

晶体内部构造被视为无限图形，其对称操作包含有平移，即属于空间操作。平移还可以与反映或旋转变换相结合，从而出现晶体外形对称上所不能存在的滑移面和螺旋轴等微观对称要素。所以晶体结构中可能出现的对称要素种类，要远多于晶体几何外形上可能存在

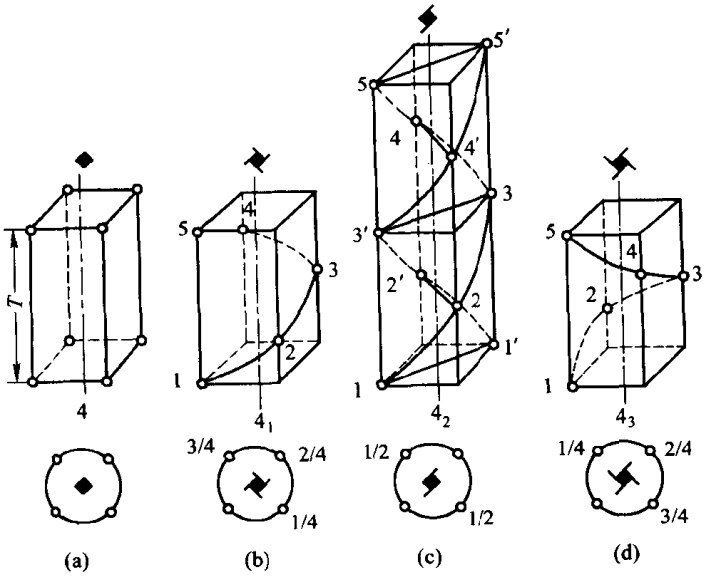


图 1－32　四次对称轴 4(a)、右旋四次螺旋轴 4_1(b)、
中性四次螺旋轴 4_2(c)和左旋四次螺旋轴 4_3(d)

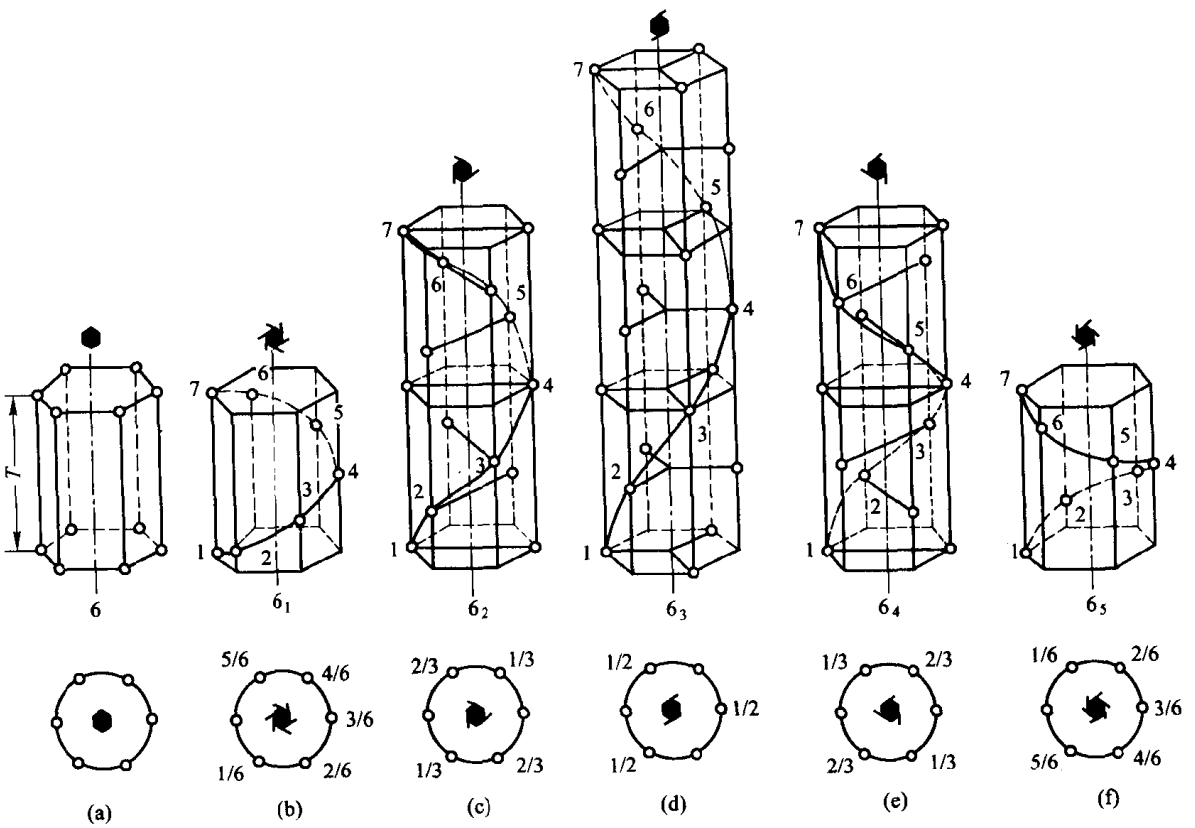


图 1－33　六次对称轴 6(a)、右旋六次螺旋轴 6_1、6_2[(b)、(c)]、
中性六次螺旋轴 6_3(d)和左旋六次螺旋轴 6_4、6_5[(e)、(f)]

的对称要素种类。晶体内部构造的对称要素组合称为空间群，共有 230 种。

空间群与对称型体现了晶体内部结构的对称与晶体外形对称的统一。每一种对称型有若干种空间群与之相对应。即外形上属于同一对称型的晶体，其内部构造可分属于若干种空间群。以对称型 $4(L^4)$ 为例。从内部构造来看，它属于四方晶系，可存在着两种空间格子，即四方原始格子(P)和四方体心格子(I) 而外形上的四次对称轴 $4(L^4)$,在晶体内部构造中可能是 4、4_1、4_2 或 4_3 轴。故属于对称型 4 的晶体，其内部构造中对称要素可能有下列组合:$P4$、$P4_1$、$P4_2$、$P4_3$、$I4$、$I4_1$,($I4_2 = I4$),($I4_3 = I4_1$)。由于后两者与前边的重复，不计在内,共有六种空间群。

空间群的符号与对称型的符号一致,共有两种 即圣弗利斯符号和国际符号。

空间群的圣弗利斯符号是在其对称型符号的右上角加一个编号，如上述对称型 $4(L^4)$ 的圣弗利斯符号为 C_4,它所属的 6个空间群的符号分别为 C_4^1、C_4^2、C_4^3、C_4^4、C_4^5 和 C_4^6。

空间群的国际符号包括两个组成部分，符号前面的字母表示空间格子类型，后边为对称型的符号，但将其中对称要素的符号换上相应的内部构造的对称要素的符号。如上述对称型 $4(L^4)$的相应的 6 个空间群的国际符号为 $P4$、$P4_1$、$P4_2$、$P4_3$、$I4$ 和 $I4_1$。

表示空间群时,常常将这两种符号并用,如金红石属 $L^4 4L^2 5PC$ 对称型，其对称型的圣弗利斯符号为 D_{4h},国际符号为 $4/mmm$ 其空间群的符号为 $D_{4h}^{14}—P4_2/mnm$。它表明在 z 轴方向有 4_2 螺旋轴,垂直 4_2 轴有对称面 m 垂直 x、y 轴有 n 滑移面,垂直 x、y 夹角的分角线有对称面 m。

1.3.5 矿物晶体结构分析举例

各种不同晶体的结构,根据它们相互间的几何特性是否等同或相似,可把它们归纳为三种不同的情况 即等型的(等结构的)、似型的和异型的。等型的又称等结构的,指不同晶体的结构,若它们具有完全等同的几何特性,即空间群相同、对应质点占据的位置相同、轴率和轴角相同或相近，则称这样的一组晶体结构相互间是等型的。例如石盐（NaCl)、方镁石(MgO),方铅矿(PbS)等晶体的结构都是等型的。显然,凡是等型的晶体,它们必然还有:化学式的形式相同、单位晶胞内的质点数相同、对应质点的配位数和配位多面体也都相同。

晶体化学通常都是将相互等型的一类晶体结构归属为一种结构型，并以其中的某一晶体结构作为典型结构，用以代表该结构型。常见的典型结构有氯化钠（NaCl)型、金红石(TiO_2)型、闪锌矿(ZnS)型、萤石(CaF_2)型 、反萤石型等等。典型结构可被用来阐明与它等型的一切晶体结构的几何特性。同时,只要加以必要的补充说明,也可借典型结构来描述与之呈似型的晶体结构。此外，在了解异型的晶体结构时，典型结构的知识也是非常有用的。

下面以金红石的晶体结构为例，说明对晶体如何进行结构特征的分析。

金红石的晶体化学式为 TiO_2,属 AX_2 型化合物 四方晶系,对称型 $4/mmm(D_{4h})$,空间群 $D_{4h}^{14}—P4_2/mnm$,晶胞参数 $a_0 = 0.459\text{nm}, c_0 = 0.296\text{nm}$。图 1－34 为金红石的晶体结构。其中图 1－34(a) 为用球体堆积形式表示的一个单位晶胞，它反映了离子的真实堆积方式，相当于 O^{2-} 近似作六方最紧密堆积，但有畸变Ti^{4+} 占据半数的八面体空隙。图 1－34(b) 为一般常用的表示形式，它着重表现质点中心的位置以及其间的键联系。图 1－34(c)则是用配

位多面体表示的形式。图 1－35 为金红石晶体结构和 $P4_2/mnm$ 空间群沿 c 轴的投影。

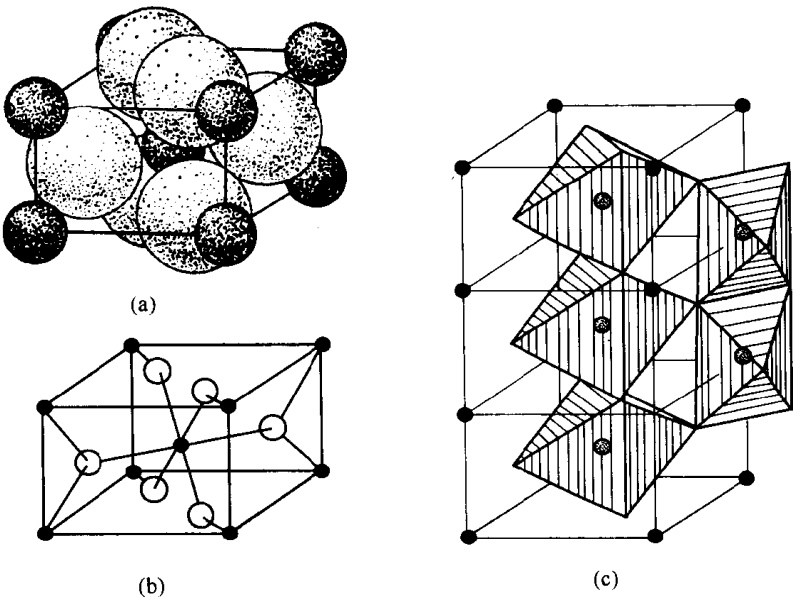


图 1－34　金红石的晶体结构

(a)以球体堆积的形式表示(大、小球分别代表 O^{2-}和 Ti^{4+})；(b)以缩小了的球体间键联的形式表示；(c)以 $Ti-O_6$ 配位八面体的形式表示（角顶上为 O^{2-}

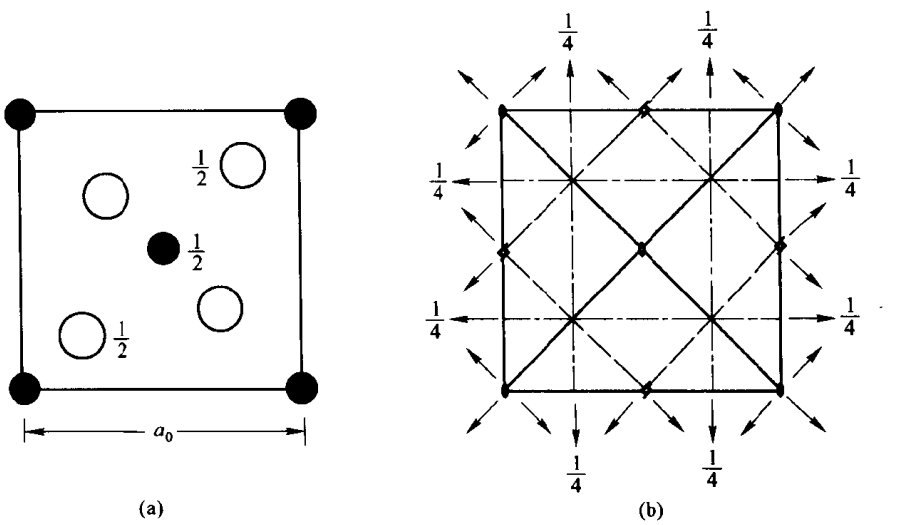


图 1－35　金红石晶体结构及其空间群沿 c 轴的投影

(a)晶体结构的投影图（白球和黑球分别代表 O^{2-}和 Ti^{4+}；数字为离子所在的高度，以 c_0 为 1)；(b) $P4_2/mnm$ 空间群的投影图

如果以图 1－34 中角顶上的 Ti^{4+} 中心为标准点，则所有角顶上的点都是与上述标准点具有相同性质和环境的等同点；但位于体中心的点，虽然也占据 Ti^{4+} 的中心，周围也有六个 O^{2-} 包围，但这些 O^{2-} 的位向与上述标准点周围的 O^{2-} 所占的位向不同，故它们与标准点不

相等同。所以金红石结构属于四方原始格子而不是体心格子。

晶胞内共有两个 Ti^{4+} 和 4 个 O^{2-}，故金红石的晶体化学式应为 Ti_2O_4，即晶胞内共含有两个 $TiO_2^{\cdot\cdot}$ 分子”，单位晶胞内的分子数 $z=2$。

结构中的每个 Ti^{4+} 为 6 个 O^{2-} 所包围，呈稍有变形的八面体配位，配位数 $CN=6$；每个 O^{2-} 与周围近于等边三角形分布的 3 个 Ti^{4+} 相邻，配位数 $CN=3$。整个晶体结构中，上下相邻的各[TiO_6]配位八面体以共棱的方式沿 z 轴联结成链，链与链之间以八面体共角顶的方式联结[见图 1－34(c)]。因此，结构属链状型。这一结构特征可以很好地解释晶体具有柱状形态和平行 z 轴的解理。

属于金红石型结构的矿物晶体除金红石本身外，还有锡石、软锰矿、黑铅矿、斯石英等。

小　结

本章主要介绍了晶体的概念、晶体所具有的基本性质以及晶体的宏观对称和内部对称。

晶体是内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体。晶体的各项基本性质——自限性、均一性、异向性、对称性、最小内能与稳定性、定熔性等都是由其内部质点的规则排列即内部构造所决定的。

说到内部构造，这里应掌握以下几个概念 结构基元、结点、点阵以及行列、面网、空间格子。

在晶体中通过平移能够重复排列的基本单位叫结构基元。这种结构基元可以是原子、离子、分子或络合离子，数目可以是一个，也可以是多个。对晶体结构基元排列周期性的描述是将每一结构基元抽象地看成是一个相应的几何点——结点。因此，对应于每种晶体结构，就必定有一系列在三维空间按一定周期性规律排布的一组无限多个几何点——点阵，因而也就有了行列、面网和空间格子。注意晶体结构与点阵的区别 点阵 + 结构基元 = 晶体结构。

对称是晶体的重要特性，晶体是按其对称性进行分类的。对称是几何结晶学贯穿始终的一条主线，学习这部分内容时，应注意以下几个方面：

(1)建立对称的概念。物体上相同部分作有规律的重复。

(2)掌握宏观对称要素。对称面、对称轴、对称中心、旋转反伸轴及相应的对称操作 学会在晶体模型上寻找对称要素。

(3)了解 32 种对称型。熟记 3 个晶族、7 个晶系的对称特点，能够根据对称要素划分晶族、晶系。

(4)了解晶体结构的基本特征。包括 14 种空间格子、晶体内部结构特有的对称——平移轴、螺旋轴、滑移面等，了解空间群的概念。

思 考 题

1－1　什么是晶体 晶体与非晶体有何本质区别？

1－2　什么是晶体结构中的相当点——结点？图 1－36 是石墨 (C)晶体结构中的碳原子层，黑圆点代表碳原子的中心位置。找出点 M 的所有相当点，并画出平行四边形(二维点阵一面网)的形状。再找出点 A 的相当点，用另外的颜色画出平行四边形的形状。比较两次画出的平行四边形的形状和大小是否相同。

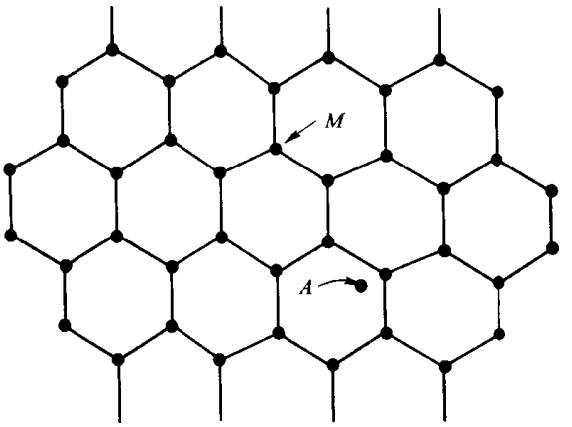


图 1－36　石墨晶体构造中的一个碳原子层

1－3　什么是结构基元？空间格子和晶胞有何区别？

1－4　什么是对称面和对称轴？与滑移面和平移轴、螺旋轴有何区别？

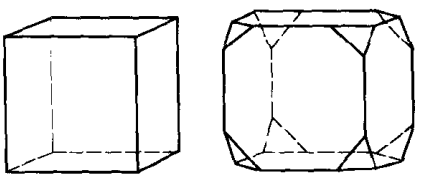
1－5　怎样划分晶族和晶系？说出下列对称型所属的晶族和晶系。

L^2PC　　$3L^23PC$　　L^44L^25PC　　L^66L^27PC　　L^33L^2

$3L^24L^33PC$　　$3L_i^44L^36P$　　$3L^44L^36L^29PC$

2 晶体外形

2.1 晶体形态



(a) (b)

图 2-1 单形(a)和聚形(b)

晶体形态可以分为两种类型。一类是由同种晶面(即性质相同的晶面，在理想情况下，这些晶面应当是同形等大的)所组成[图 2-1(a)],称为单形;另一类则是由两种以上的晶面所组成，称为聚形 [图 2-1(b)]。而前者又是构成后者的基础。

2.1.1 晶体的理想形态

2.1.1.1 单形

A 单形的概念

单形是由对称要素联系起来的一组晶面的总合。换句话说，也就是借助于自身具有的对称要素作用,可以彼此相互重复的一组晶面。因此,同一单形的所有晶面彼此相等。即具有相同的性质，以及在理想发育的情况下，彼此同形等大。图 2-1(a)中所示单形为立方体,它的 6 个同形等大的正方形晶面，经其对称要素的作用后即可以彼此重复。

单形不但在外形上表现出各晶面同形等大，而且在物理性质与化学性质上也都是相同的,但是,这些特点只能在理想晶体上能充分体现出来,在实际晶体上,由于生长时环境的影响,虽然物理与化学性质上的相同性仍能保留下来,但几何多面体外形往往被歪曲,形成非理想形状的所谓歪晶。

B 47 种单形

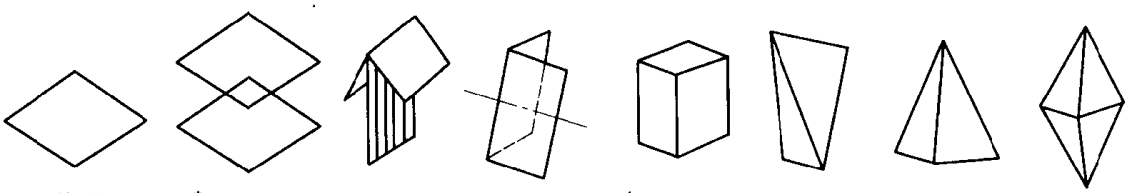
以上所述单形概念表明:首先以单形中任意一个晶面作为原始晶面,通过对称型中全部对称要素的作用,必可以导出该单形的全部晶面;其次是同一对称型中,当原始晶面与对称要素的相对位置不同时,将导出不同的单形;最后一点是不同对称型导出的单形,各自的对称性也不会相同。

经数学推理证明,每种对称型,单形晶面与对称要素的相对位置最多只能有七种,因此同一对称型，最多只能推导出七种单型。32 种对称型，理论上就应该有 224 种单型,但去掉其中形态和对称型相同的 78 种单形后,余下的 146 种单形称之为结晶单形。这 146 种结晶单形涵盖了一切晶体中可能出现的所有单形。如果不考虑对称性，只研究单形的晶面数目、晶面间的几何关系以及单形的几何形态，那么 146 种结晶单形，又可以简化为 47 种几何性质不同的几何单形。

47种几何单形，分属于三大晶族七个晶系。其中属于低级晶族的有 7 种,中级晶族有 25 种,高级晶族 15 种,表 2-1 列出了这 47 种几何单形 (表中单形名称上用'*'标示的为常见单形)。

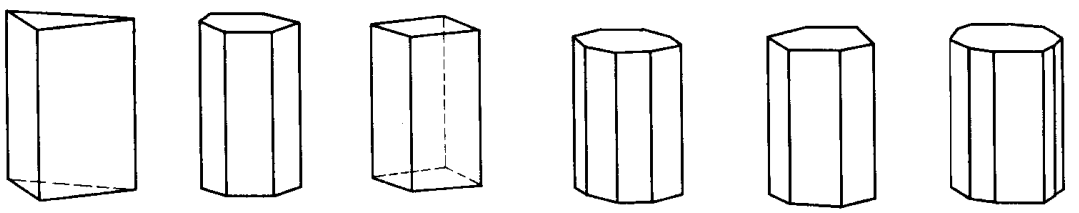
表 2－1　47 种单形

Ⅰ低级晶族的单形

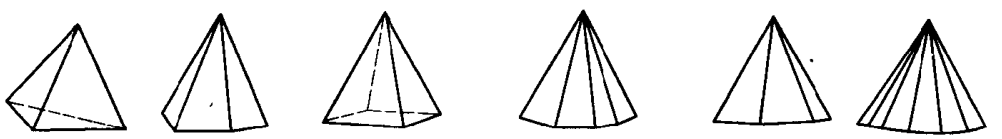


1.单面　*2. 平行双面　3. 反映双面及轴双面　*4. 斜方柱　5.斜方面四体　6. 斜方单锥　*7.斜方双锥

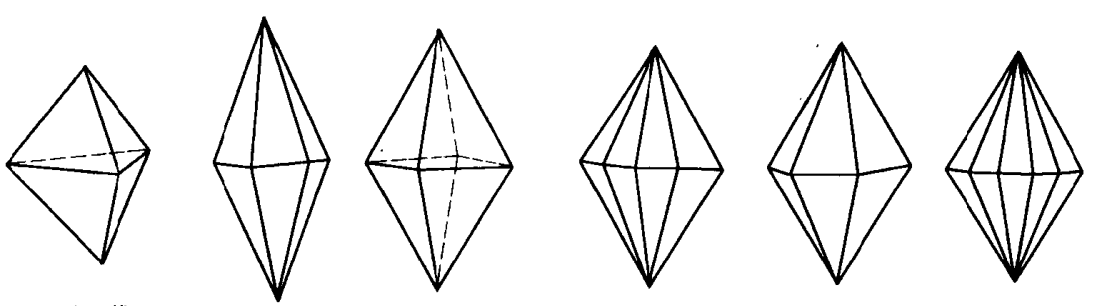
Ⅱ中级晶族的单形



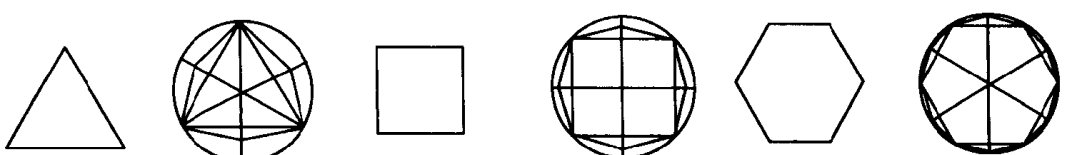
*8. 三方柱　*9.复三方柱　*10.四方柱　11.复四方柱　*12. 六方柱　13.复六方柱



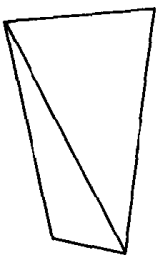
14.三方单锥　15.复三方单锥　16.四方单锥　17.复四方单锥　18.六方单锥　19.复六方单锥



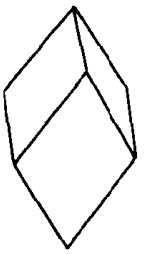
20. 三方双锥　21. 复三方双锥　*22. 四方双锥　23. 复四方双锥　*24. 六方双锥　25. 复六方双锥



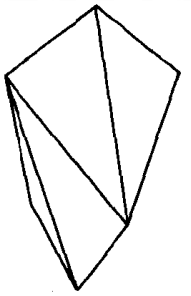
各种柱、锥的横切面



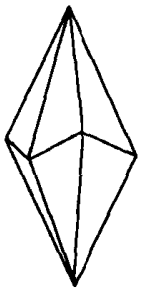
26. 四方四面体



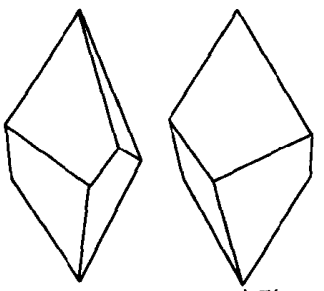
*27. 菱面体



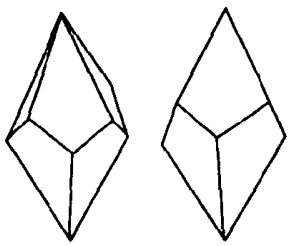
28. 复四方偏三角面体



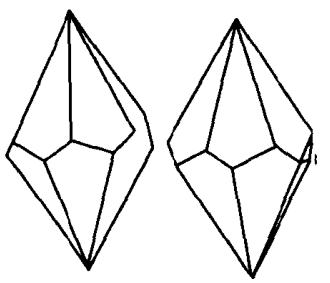
*29. 复三方偏三角面体



*30. 三方偏方面体

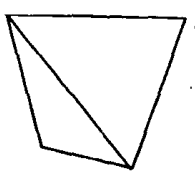


31. 四方偏方面体

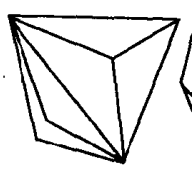


32. 六方偏方面体

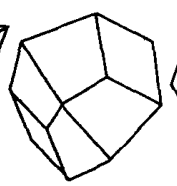
Ⅲ高级晶族的单形



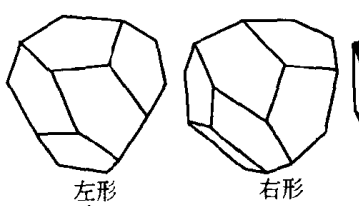
*33. 四面体



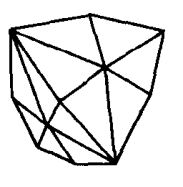
34. 三角三四面体



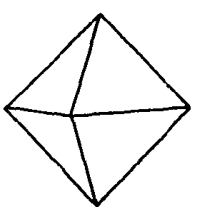
35. 四角三四面体



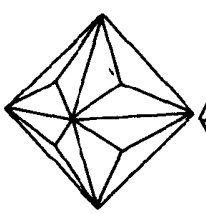
36. 五角三四面体



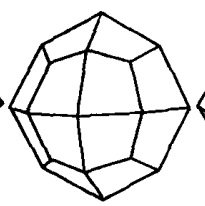
37. 六四面体



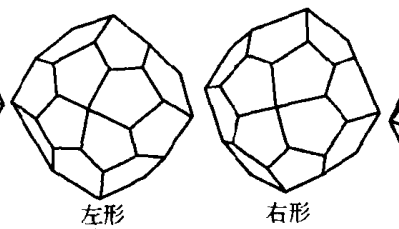
*38. 八面体



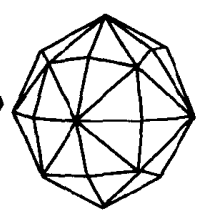
39. 三角三八面体



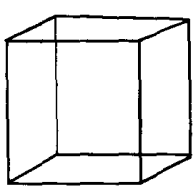
*40. 四角三八面体



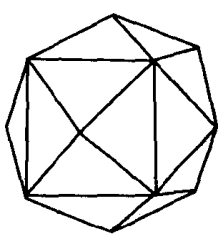
41. 五角三八面体



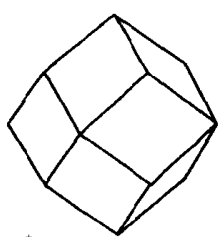
42. 六八面体



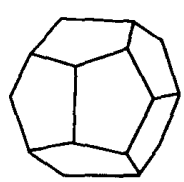
*43. 立方体



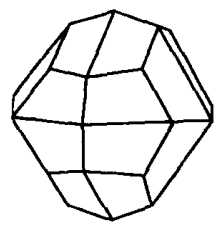
44. 四六面体



*45. 菱形十二面体



*46. 五角十二面体



47. 偏方复十二面体

2.1.1.2　聚形

两个或两个以上的单形相聚合而成的晶形称为聚形。图 2－2(a)中粗线画的是由四方柱和四方双锥组成的聚形,图 2－2(b)是由立方体和菱形十二面体组成的聚形。

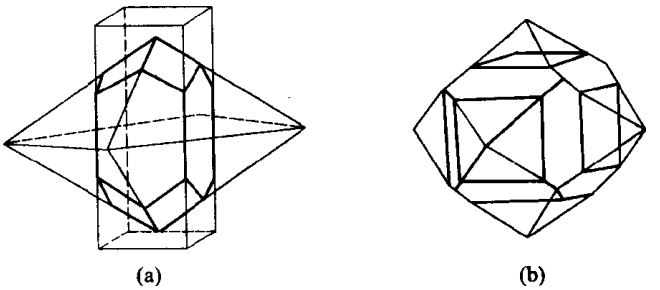


图 2－2　(a)四方柱与四方双锥组成的聚形
(b)立方体与菱形十二面体所组成的聚形

显然,有多少种单形相聚,其聚形上就会出现多少种不同的晶面，它们的性质各异 对于理想形态而言,同一单形的晶面同形等大。在聚形中由于单形间的相互切割，往往使各单形的晶面形状与原来各自单独存在时的晶面形状相比，已经发生了变化,如图 2－2(a)中的四方双锥晶面，已不是等腰三角形而是变成了菱形。因此，在聚形中，绝不能仅根据晶面的形状来决定组成该聚形的单形名称。要想得到其中某一单形的正确形状，可假想其他单形不存在，将考查单形的所有晶面扩展相交，即可恢复出该单形的原状。如图 2－2 中的细线所示。

晶体上的单形相聚不是任意的，只有属于同一对称型的各种单形才能相聚。决不会出现不同对称型的单形相聚。如不能出现立方体与四方双锥，或者八面体与斜方柱等相聚成聚形的情况。这说明单形的相聚不能是任意的，而必须符合对称程度相等的条件。

分析聚形，实质上是要确定聚形中的单形。通常可按如下步骤进行：

(1)找出聚形的所有对称要素，确定对称型及所属晶系。

(2)观察聚形中有几种不同形状的晶面，把同形等大的晶面归在一起，从而决定是由几种单形组成。一般是有几种不同形状、大小的晶面，就应该有几种不同的单形。

(3)数出每种单形的晶面数目，从而对单形的可能范围初步作出判断。

(4) 根据晶面数目，晶面的相对位置以及晶面与对称要素间的相互关系，便可最终确定出每种单形的名称。

下面以图 2－2(a)为例,分析如下：

该聚形属于 $L^4 4L^2 5PC$ 对称型,四方晶系。根据不同形状和数目的晶面查定,可知该聚形是由两种单形组成的：一种有 4 个晶面,它的晶棱与 L^4 平行 另一种有 8 个晶面,它们与 L^4 交于上下各一点。根据这些特征和单形的可能范围，便不难得出该聚形是由四方柱和四方双锥所组成的。

分析聚形中的单形时，决不要把属于同一单形的一组晶面割裂开来，也不要把不是同一单形的晶面凑合在一起,造成乱“ 分家 ”或乱“ 归并 ”的现象。例如,不要把等轴晶系的菱形十二面体当成四方双锥，也不要将四方晶系中的四方柱与平行双面的聚形，认作是立方体单形。为了避免这类的错误，必须要很好地理解单形的概念，并熟悉常见单形特征。

2.1.2　晶体的实际生长形态

上面介绍了晶体的理想形态，即 47 种单形和由它们组成的聚形。这些理想状态下的理想晶体,它们的内部结构严格服从空间格子规律,外形为规则的几何多面体,面是平的,棱是直的，同一单形的晶面同形等大。

但在自然界中，由于生长条件的复杂性，任何一个晶体在其生长过程中，总会或多或少不可避免地受到外界复杂因素的种种影响，致使晶体不能按理想发育。此外，晶体形成之后，也还可能受到溶蚀和破坏。因此实际晶体与理想晶体相比较，就会有一定的差异，从而不表现出理想晶体所应具有的特性。而常常是晶体发育不完整，晶形变得不规则，同一单形的各个晶面也不同形等大，从而形成所谓歪晶(图 2－3)。就内部构造而言，实际晶体并非是严格地按照空间格子规律所形成的均匀的整体，实质上是由许多个别的理想的均匀块段所组成，这些块段并非严格地相互平行，从而形成了所谓“镶嵌构造”。不仅如此，在实际晶体构造中还会存在空位、位错等各种构造缺陷；有时还会有部分质点的代换以及各种包裹体等等。

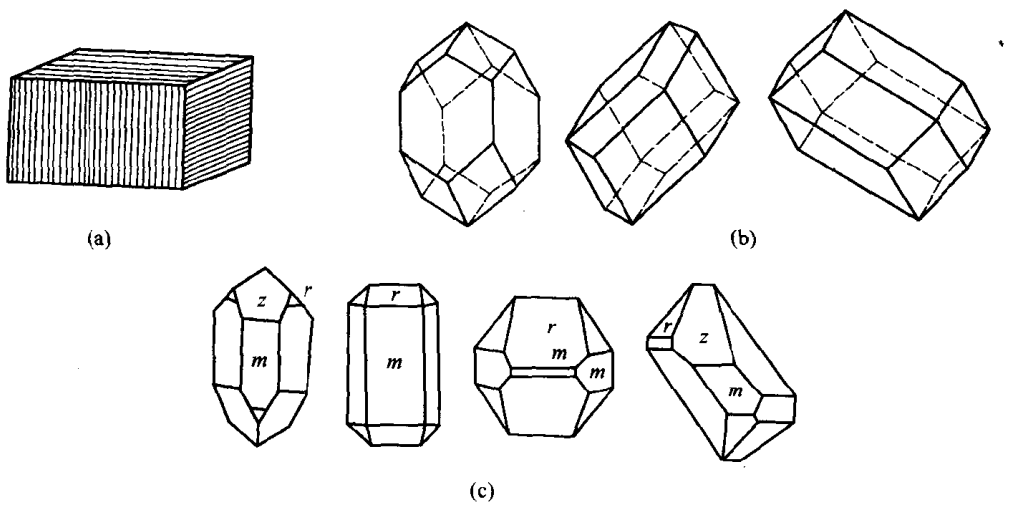


图 2－3　歪晶

(a)黄铁矿(立方体)歪晶；(b)石榴石(菱形十二面体)歪晶；(c)石英(*r*、*z* 为菱面体，*m* 为六方柱)歪晶

2.1.2.1　单体的结晶习性

石盐属于等轴晶系的 $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ 对称型，该对称型包括的 7种单形，按理讲在石盐晶体中都有可能出现，但实际上，石盐晶体几乎总是呈立方体晶形，从不出现三角三八面体与四角三八面体，其余 4种单形也很少见。而和石盐属于同一对称型的磁铁矿，当产于绿泥石片岩中时，通常呈现出完好的八面体晶形。可产于花岗伟晶岩中的磁铁矿，则经常表现为晶面上带有条纹的菱形十二面体。再如方解石，高温时生成的（一般在 200℃以上）晶体，多呈板状或片状[图 2－4(a)]；低温下形成的晶体，则常见为柱状晶体[图 2－4(b)]。由上述实例可以看出，不同晶体，或是不同条件下形成的同种晶体，各自的晶形和晶面自然不同。然而相同条件下生成的同种晶体，它们又总是趋向于形成某种特定形态。矿物晶体具有的这种保存习性见形态的性质，称之为该矿物的结晶习性。根据晶体在三维空间的相对发育程度，可将晶体结晶习性分为三种基本类型：

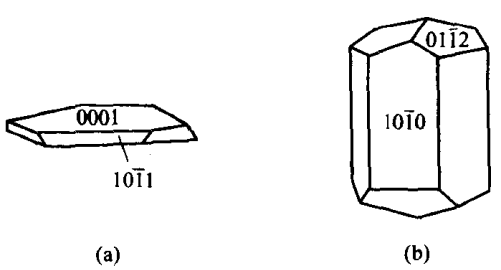


图 2－4　方解石(0001)发育的片状晶体(a)和(1010)较发育的柱状晶体(b)

(1)一向延长型。矿物晶体沿一个方向特别发育。如柱状、棒状、针状、毛发状、纤维状等,属于这一类型的矿物有 电气石、绿柱石、辉锑矿、石棉、辉铋矿等[图 2-5(a)]。

(2)二向延展型。矿物晶体沿两个方向特别发育，第三个方向不很发育 [图 2-5(c)]。如板状、片状等。属于这一类型的矿物有 重晶石、板钛矿、绿泥石、云母等。片状又有叶片状、鳞片状之分。

(3)三向等长型。矿物晶体在三维方向上的发育程度基本相等 [图 2-5(b)],呈粒状或等轴状。等轴晶系的所有矿物晶体及其他晶系的某些粒状矿物均属此类，如石榴石的四角三八面体及菱形十二面体，黄铁矿的立方体及五角十二面体等。

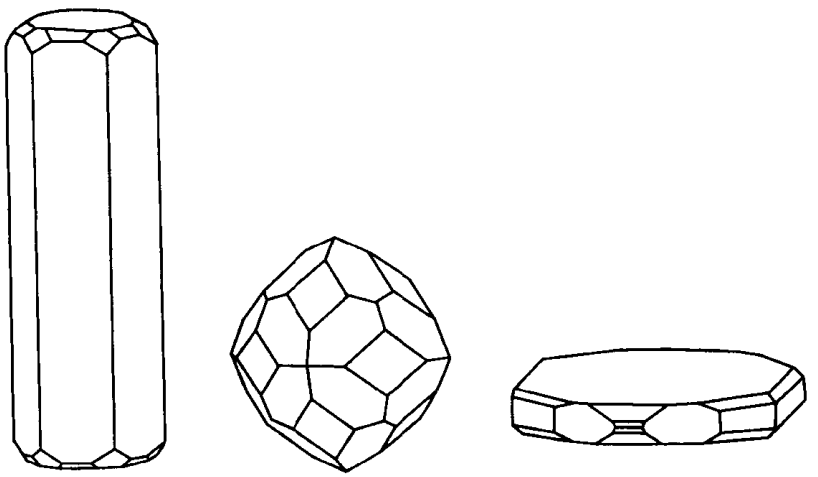


图 2-5 矿物晶体习性的基本类型
(a)一向延伸类型(绿柱石,柱状);(b)三向等长类型(石榴石,粒状);
(c)二向延展类型(板铁矿,板状)

以上分类是相对的，且较粗略。实际上，每一类的伸缩性很大，如柱状体，可以是纤维状、长柱状或短柱状等;又如板状晶体可以是厚板状,也可以是薄板状。此外,类与类之间也并非界线分明，而是彼此过渡。如介于柱和板之间的板条状等。

影响晶体习性的因素比较复杂，比较明确的有以下几个方面：

(1)晶体对称性的影响。等轴晶系的晶体通常生长成三向等长型，即使是歪晶，一般也仍是近于三向等长；中级晶族晶体则多沿 z 轴延伸或垂直于 z 轴延展；至于低级晶族的晶体,由于对称程度低,情况更复杂一些,三种类型的习性都有存在。

(2)由于晶体生长时最终保留下来的都是生长速度较慢的晶面；就其几何性质而言，它们都是面网密度较大的面网；在化学键上，都是平行于最大键力方向的面网。所以，一种晶体总是由这样一些常见晶面组成的，并由它们来决定该矿物的习性形态。

(3)矿物晶体生成时的结晶温度、结晶速度、介质的酸碱度、杂质以及介质的流动方向和所处的空间部位等，都会对晶体习性产生影响。

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。

2.1.2.2　晶体的规则连生

前面介绍的都是单个晶体的形态，而自然界的矿物晶体还有彼此连生在一起。形成各种连生体的。

晶体的连生可分为规则连生和不规则连生两大类。后者是指连生的晶体相互处于偶然的位置上，彼此间无确定的规律可循。这类连生体在自然界分布极为普遍。晶体的规则连生，是指数个矿物单晶依晶体结构有规律地连生在一起。规则连生的晶体中，以平行连晶和双晶较为常见。

A　平行连晶

若干个同种晶体，彼此平行地连生在一起，连生的每个晶体的对应晶面和晶棱相互平行。这种连生称为平行连生。由平行连生而形成的晶体称为平行连晶。图 2－6 为磁铁矿八面体的平行连晶。由图可以看出，平行连晶在外形上表现为各个单体的所有对应晶面、晶棱彼此平行。而在内部构造上，各个单体的内部格子构造彼此平行连续，实际不存在划分各单体间的界线[图 2－6(b)]。就这点而言，它与单晶没有什么差异，仍可以将它归属于单晶体的范畴。只是外形上，完整的单晶都是凸多面体，而平行连晶则存有凹入角。

在自然界，有的平行连晶是在同一单体的基础上，由于各个部位的不均衡生长而形成的。如果这种不均衡生长是沿着特定的方向快速进行的话，就形成了骸晶。另外树枝状晶体，也是晶体平行连生的一种体现。图 2－7 为自然银向骸晶过渡的平行连晶。它是由很多个小的立方体沿着角顶的方向平行连生，从而形成树枝状晶体。这也说明了树枝状晶体是由于晶体沿棱角方向迅速生长所致。这一情况与骸晶的情况是一致的，事实上两者也很难作严格的区分。

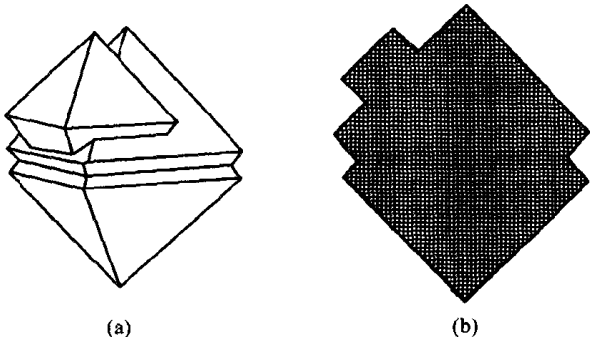


图 2－6　磁铁矿八面体的平行连晶
(a)外形；(b)内部格子构造示意图

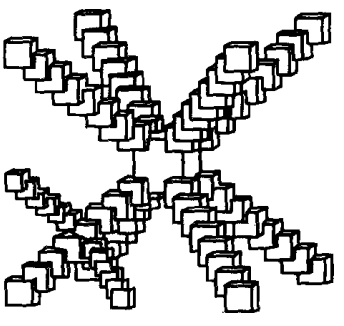


图 2－7　自然银向骸晶过渡的平行连晶

B　双晶

双晶是指两个或两个以上的同种晶体，彼此间按一定的对称规律相互结合而成的规则连生。各单体间必有一部分结晶方向彼此平行，其余结晶方向互不平行，但它们可借助一些对称操作一反映、旋转或反伸，使两个个体彼此重合或平行。

双晶中各单体相互结合的对称规律，表现在构成双晶的两个单体，当借助于某个假想平面反映后，其中一个单体是另一个单体的镜像反映；或者一个单体绕某一轴线旋转 180°后，能与另一个单体重合或处于平行的位置。图 2－8(b)为石膏双晶，其左右两个单体依假想

平面 P 彼此成镜像关系 若固定其中一个单体,将另一单体绕假想直线 CD 旋转 180°后,则两个石膏晶体完全平行。

根据双晶中单体的结合形式，可将双晶区分为下列几种常见类型：

(1)接触双晶。双晶的两个单体依某一平面相互接合者称为接触双晶。 如石膏的燕尾双晶(图 2-8)、锡石的膝状双晶(图 2-9)等，其结合面为一简单平面。

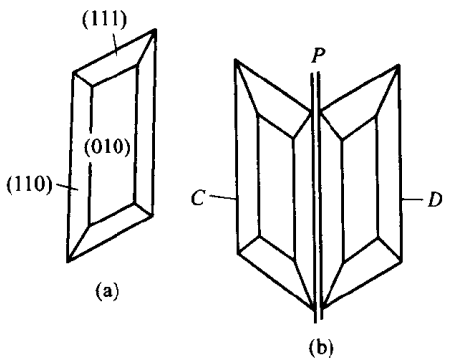


图 2-8 石膏晶体(a)与双晶(b)

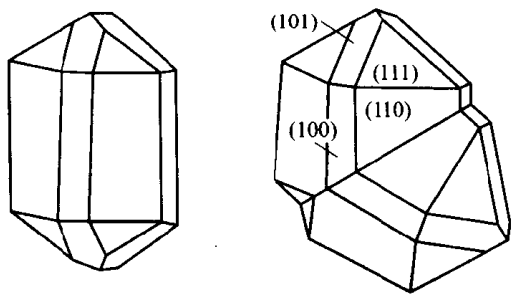


图 2-9 锡石晶体和双晶

(2)穿插双晶(又称贯穿双晶)。双晶的两个单体相互穿插,接合面呈复杂的曲折状。如正长石的卡斯巴双晶(图 2-10)、萤石的贯穿双晶(图 2-11)等。

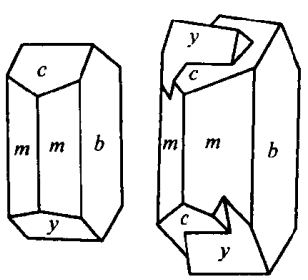


图 2-10 正长石晶体及其卡斯巴双晶

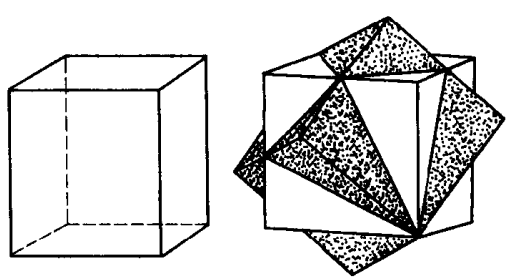


图 2-11 萤石晶体及其穿插双晶

(3)聚片双晶。两个以上单体，彼此按同一种结合规律多次反复出现而构成的双晶。它表现为一系列接触双晶的聚合，所有接合面均相互平行。其中任意两个相邻单体，都以同一种双晶律相结合。如图 2-12(a)中单体 2 和单体 1 成双晶关系,单体 3 与单体 2 也成相同的双晶关系，以此类推。相邻单体均呈双晶关系，而相间的各单体，彼此的结晶方向全都平行。图 2-12(b)为钠长石的聚片双晶。

双晶是晶体中的一种常见现象。对于某些矿物来讲也是很重要的一种性质。它在矿物鉴定和矿物研究中，具有重要意义。此外，矿物晶体中双晶的存在，也常会影响到它在工业上的利用价值。例如冰洲石（方解石的异种）中有双晶存在时，就不能用来制造偏光片。α-石英若具有双晶，就不能用作压电材料。

2.1.2.3 集合体形态

自然界的晶质矿物,呈单个的结晶多面体或规则连生体产出的情况,相对说来是比较少的。主要还是以集合体的形式出现。此外，对于非晶质矿物来说，当然不存在什么单体或连

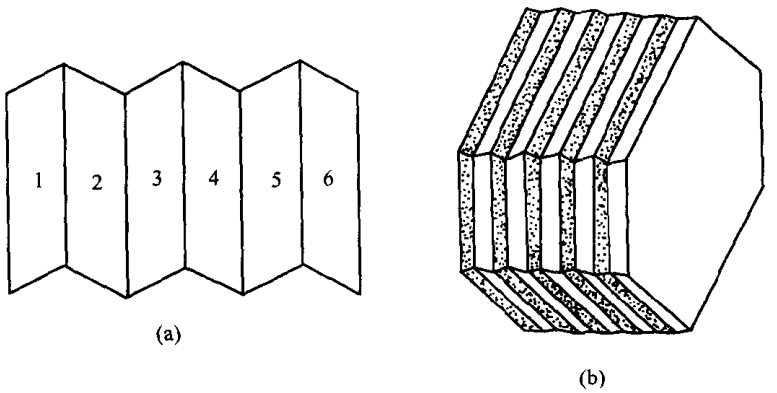


图 2－12　聚片双晶示意图

(a)聚片双晶中，相间的单体结晶方向完全平行；(b)斜长石的钠长石律聚片双晶

生体的问题，故只能笼统地归之为集合体。

同种矿物多个单体聚集在一起的整体就叫做矿物集合体。其集合体形态主要取决于矿物单体的形态特征和它们之间的排列方式。

研究矿物集合体形态时，对晶质矿物来说，仍然是以矿物的单体形态为基础；而对胶体矿物,则是以其特有的外貌为依据。所以矿物集合体的形态,一般分为两类。

A　显晶质集合体

用肉眼或放大镜可以分辨出单个矿物颗粒界限的集合体，称之为显晶质集合体。根据单体的结晶习性及其集合方式,它可分为粒状、片状、板状、针状、柱状、放射状、纤维状、晶簇状等集合体。

粒状集合体是由三向等长的粒状单体任意集合而成。按其颗粒大小不同，一般可分为：粗粒状(颗粒直径 5mm 以上)、中粒状(颗粒直径 1～5mm 之间）及细粒状（颗粒直径小于 1mm,有颗粒感)等。如黄铁矿的粒状集合体。

板状、片状、鳞片状集合体，是由结晶习性为二向延展型的单体任意集合而成。集合体以单体的形状命名,单体呈板状者称为板状集合体(如重晶石、黑钨矿）单体呈片状者称为片状集合体(如辉钼矿、镜铁矿）单体呈鳞片状则称为鳞片状集合体(如石墨、绢云母)等。

柱状、针状、毛发状、纤维状、束状、放射状集合体,系由一向伸长的单体集合而成。所不同的只是单体的直径大小及单体的排列方式。由柱状矿物单体组成的叫做柱状集合体，如符山石、角闪石等 由针状矿物单体组成的集合体叫针状集合体,如硅灰石、辉铋矿等 由纤维状、毛发状单体组成的集合体叫纤维状、毛发状集合体,如纤维石膏、毛发状辉铋矿等。如单体呈一向伸长并围绕一点成放射状排列，则称为放射状集合体，如阳起石、红柱石的放射状集合体等(图 2－13)。单体呈束状排列时称为束状集合体。

晶簇是由一组具有共同基底的单晶成簇状集合而成。它一般是在岩石的空洞或裂隙中,矿物以洞壁或裂隙壁作为共同基底生长而成。它们的一端固着于共用基底上,另一端则自由发育而具有完好的晶形(图 2－14)。晶簇中发育最好的晶体，延伸方向与基底近于垂直。不垂直于基底的晶体,生长时常被前者排挤而淘汰。此种现象称为“几何淘汰律”。

晶簇具有较高的实用价值。工业用的压电石英、电气石、萤石等,多是晶簇中单晶顶端

的纯净部分。晶洞因其常发育有较粗大的单晶或晶簇，而称之为矿物学者的宝库。

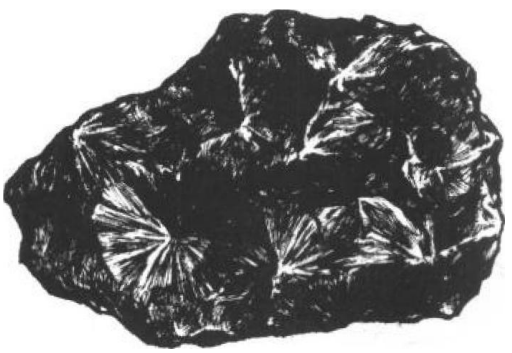


图 2－13　放射状阳起石

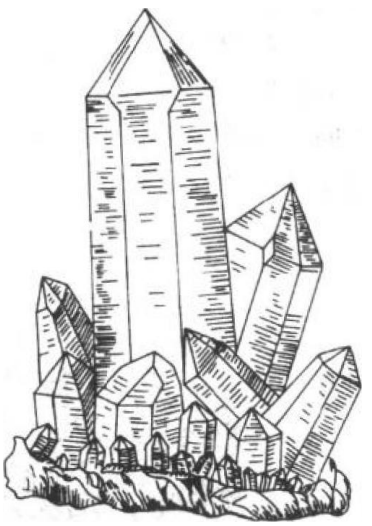


图 2－14　石英晶簇

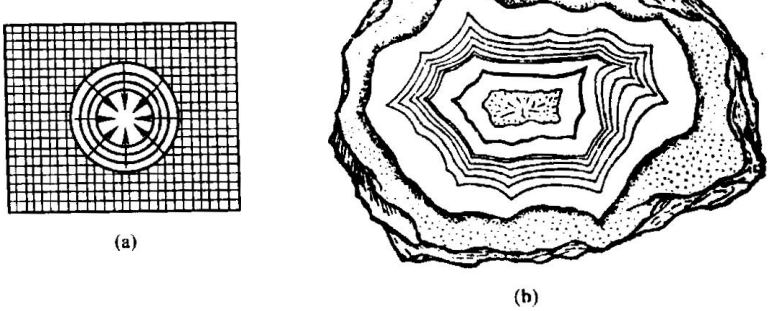
B　隐晶质和胶态集合体

隐晶质集合体，是指在显微镜下才能分辨出其中单体的集合体；而胶态集合体则不具有单体界线。隐晶质或由溶液与熔体直接结晶而成，或由胶体矿物晶化而成；而胶体矿物则由胶体凝聚而成。由于胶体的表面张力作用，常使集合体趋于成球状。胶体老化后可转变成隐晶质或显晶质，从而使球体内部出现放射状、纤维状构造。隐晶质和胶态集合体，按外表形态或成因，可划分成以下几种：

(1)致密块状集合体。由均匀而细小的物质，组成的致密块体。如燧石。

(2)土状集合体。由均匀而细小的物质，组成的疏松块体。如高岭土。

(3)分泌体。由隐晶质或胶体物质充填于球状或不规则的空洞中，自外向内生长而成[图 2－15(a)]。其特点是多数的组成物质具有由外向内的同心层状构造，各层之间因其成分和颜色上的差别而构成条带状色环，如玛瑙 [图 2－15(b)]。分泌体形成时，中间常有未填满的空腔存在。



(a)　(b)

图 2－15　分泌体生长程序(a)和玛瑙(b)

分泌体按平均直径分为：大于 1cm 者称为晶腺,小于 1cm 者称为杏仁状体。

(4)结核体。结核体是围绕某一中心自内向外逐渐生长而成。这与分泌体的形成过程正好相反。组成结核体的物质可以是细晶质或胶体非晶质。形状多种多样，有球状、凸透镜状、瘤状、不规则状等，大小不等，其直径可以从几毫米到几米，甚至更大。其内部构造可以是放射状、同心层状或致密块状，有的结核体中心部分是空的，可以被其他物质所充填。最常形成结核状的矿物有磷灰石、黄铁矿(图 2－16)、白铁矿、菱铁矿、褐铁矿、蛋白石、方解石等。

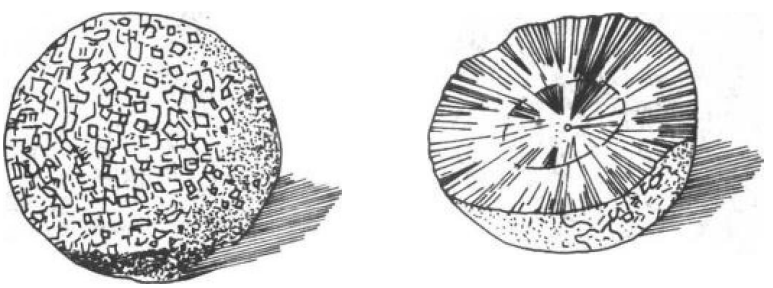


图 2－16　黄铁矿结核

(5)鲕状及豆状集合体。本类集合体内部具有同心层状构造。它们由沉积作用形成，常常是围绕某一物质(矿物颗粒、生物碎片、砂粒、气泡等)生长而成。小者为鲕,如同鱼子般大小,大者为豆。如常见的鲕状或豆状赤铁矿(图 2－17),鲕状铝土矿、鲕状灰岩等。

(6)钟乳状集合体。通常是由胶体凝聚或真溶液蒸发逐层堆积而形成。将其外部形状与常见物体类比给予不同名称,如葡萄状(图 2－18)、肾状(图 2－19)、钟乳状集合体(图 2－20)等,其中附着于洞穴顶部自上而下垂者称石钟乳;溶液下滴至洞穴底部而凝固,逐渐向上生长者称石笋；石钟乳与石笋上下相连即成石柱。这些形态在石灰岩溶洞中构成千姿百态的景观。

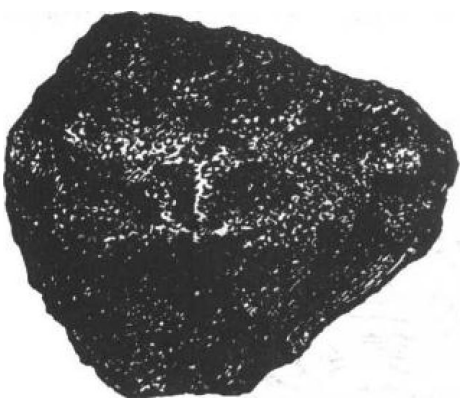


图 2－17　鲕状赤铁矿的鲕状集合体

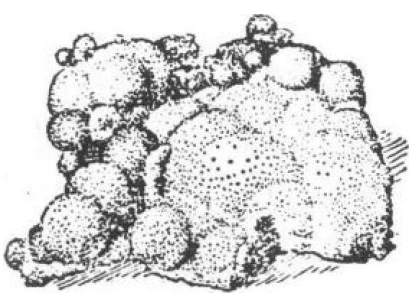
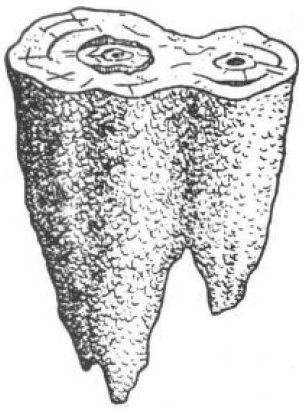


图 2－18　葡萄石的葡萄状集合体



图 2－19　肾状赤铁矿的肾状集合体



(a)



(b)

图 2－20　钟乳石的钟乳状集合体

钟乳状体内部常具有同心层状、放射状、致密状或结晶粒状构造，这是凝胶再结晶的结果。钟乳状体中如表面圆滑，带漆光或玻璃光泽，横断面呈放射状、同心层状者称为玻璃头。如褐铁矿的褐色玻璃头，赤铁矿的红色玻璃头，硬锰矿的黑色玻璃头等。

集合体的形态除上述的以外，还有一些形象的表述，如白铁矿的鸡冠状、文石的珊瑚状、自然银或自然铜的树枝状等。另外，还有在风化作用下形成的一些形态诸如粉末状、烟灰状、赭石状、被膜状、皮壳状等等，在此不再赘述。

2.2　晶体生长

晶体的生长过程是物质从其他相转变为结晶相的过程，实质上就是组成它的质点从不规则排列到规则排列而形成格子构造的过程。在这个转变过程中，质点的堆积方式是遵循一定规律的。

2.2.1　层生长理论(Kossel—Stranski 模型)

它是由科塞尔(Kossel)在 1927 年首先提出，后经斯特兰斯基（Stranski)加以发展。这种层生长理论认为：晶体生长时，质点是以单个的方式往晶芽上堆积的。最先是完成一个行列，再长相邻的行列。长完一层面网再长第二层面网，即晶面(最外层的面网)是平行向外推移而生长的。

由于溶液中质点堆积到晶芽的不同位置上去时，所受引力有差异。质点将优先堆积到对它吸引力最强的位置上，以便释放出可能多的能量，从而使晶体的内能达到最小使之处于稳定状态。这一理论可用图 2－21 加以解释。图 2－21 中存在着三种可能的不同位置 1、2、3 分别称为三面凹入角、两面凹入角和一般位置。每种位置各自都有数量不等的邻近质点吸引它们。根据引力和距离的平方成反比与质点数成正比的关系，质点向晶芽上堆积时将优先落在三面凹入角 1 的位置上。因为位置 1 有 3 个最邻近的质点吸引它，引力最大。当质点堆积到位置 1 上之后，三面凹入角并没有消失，而是向前移动了一个位置，直到整个行

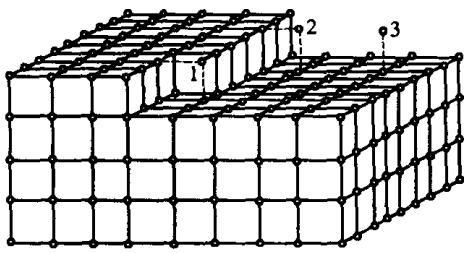


图 2－21　晶体理想生长过程中原子堆积顺序的图解

列堆满后，三面凹入角才消失。这时质点将在任一两面凹入角位置 2上堆积。但在位置 2,一旦堆上一个质点后,立即就形成了三面凹入角,直到此行列堆满之后才消失。如此一个行列一个行列不断向右推移，直到堆满该层面网为止。此时位置 1 和 2 都已消失，质点只能堆积在任意的一般位置 3 上。一旦堆上之后,马上就产生两面凹入角,紧接着三面凹入角也形成,于是,又重复上述过程,直至又长完一层面网为止。

因此,晶体的理想生长过程是在晶芽的基础上,长完一条行列再长相邻的行列,长满一层面网再长相邻的面网。整个面网成层地向外平行推移。当晶体停止生长时，则最外层的面网就是实际晶面。每两个相邻面网相交的公共行列就是实际晶棱。整个晶体将被晶面所包围而形成占有一定空间的封闭几何多面体形态，从而表现出晶体的自限性。

但层生长理论有许多不足之处，它把晶体生长过程简单化了。科塞尔所描述的晶体生长过程，只有在理想的情况下才能实现，为了补充科塞尔一斯特兰斯基理论的不足，又有人提出了阶梯状生长、螺旋状生长理论，但目前都未达到各自完善程度。所以，晶体的理想生长过程的规律，在一定程度上仍然是普遍适用的。有许多实例可以证明晶面在晶体生长时确实是由中心向外平行移动的。例如在某些晶体的切片中可以看到的带状构造。这是因为晶体在生长的时候,介质、环境可能有所变化,而使在不同时间内生长的晶体在颜色、密度、折光率、成分等方面有所不同。

2.2.2　布拉维法则

早在 1855 年,法国结晶学家布拉维(A. Bravis)从晶体具有格子构造的几何概念出发,论述了实际晶面和空间格子构造中面网之间的关系：实际晶体的晶面常常平行于面网结点密度最大的面网，即晶体为面网密度大的晶面所包围。这就是布拉维法则。

布拉维从一个晶体上不同晶面的生长速度（单位时间内晶面沿其法线方向向外推移的距离）与面网密度的关系，推论晶体生长时面网上的结点密度与该面网在垂直方向的生长速度成反比。这从空间格子构造中的面网密度与面网间距的关系上可以理解。图 2－22 中有 3 个晶面(都垂直于图面) AB、CD、BC ,它们的面网密度 AB 最大、CD 其次、BC 最小。根据质点间引力的大小与距离的平方成反比的关系可知，位置 1 所受引力最大,位置 2 次之,位置 3 最小。因此,晶体生长时,质点将优先进入位置 1,其次是 2,最后才是位置 3。于是晶面 BC 将首先生长，CD 次之，AB 则落在最后。也就是说,面网密度小的晶面将优先生长,面网密度大的晶面则落在后面，体现了晶体上各晶面间相对生长速度与自身的面网密度成反比。图 2－22 中面网密度小的晶面 BC ,在生长过程中,生长速度快,最后被面网密度大,生长速度慢的相邻晶面 AB 和 CD 所遮盖，从而使面网密度小的晶面被淘汰，面网密度大的晶面保存下来,致使实际晶面为一些面网密度较大的晶面,这就是布拉维法则的实质。布拉维法则很重要，但是比较粗略，它的主要缺点是忽略了晶体生长环境对晶面生长速度的影响。

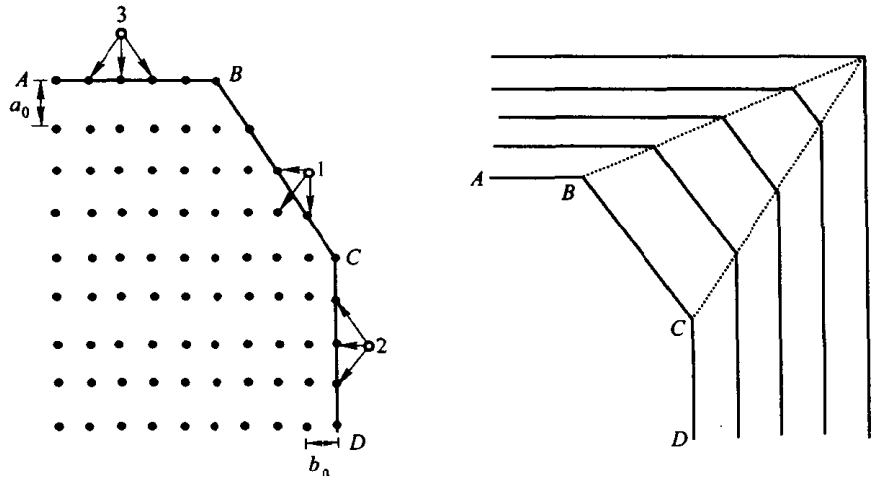


图 2-22　晶体构造中网面密度与生长速度关系图解

2.2.3　面角守恒定律

由上述晶体生长规律可知,对于一种晶体而言,往往只有为数不多的、甚至是比较固定的某些种类的面网才能发育成为实际晶面。晶体在理想条件下生长，相同面网密度的晶面应具有相等的生长速度,得到相同的发育,因而这些晶面是同形等大的,如图 2-23(a)所示的石英晶体上的 m、r、z 3种晶面，这是所称的理想晶体。但是，由于晶体在生长过程中常常受到复杂的外界条件的影响，致使同种晶面发育的形状和大小却不一定相同，甚至会相差很大,从而形成大大偏离理想晶体形态的所谓“歪晶”。如图 2-23(b)、(c)所示的石英晶体,面网密度相同的各 m(r 或 z)晶面大小悬殊,形状各异。

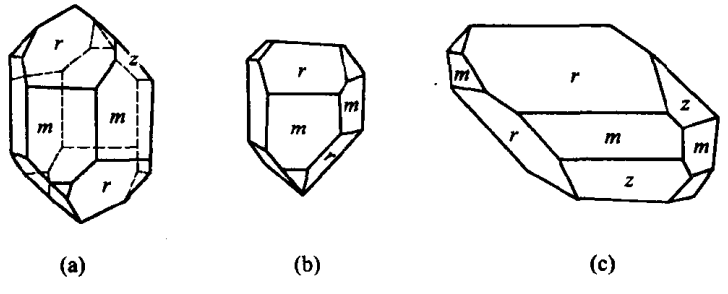


图 2-23　不同形态的石英晶体
(a)理想晶体;(b)、(c)歪晶

正是由于这种原因，致使人们在长远的历史年代里，未能掌握晶体形态的规律。

直到 1669年,丹麦学者丹诺(N.Steno) 对石英和赤铁矿晶体的研究，发现同种物质的各个晶体大小和形态虽然不同，但它们的对应晶面间的夹角是守恒的。如图 2-23 中不同形态的石英晶体，其对应晶面间的角度是守恒的，$r \wedge m = 141°47'$, $r \wedge z = 133°44'$, $m \wedge m = 120°$，从而提出了面角守恒定律，即同种物质的所有晶体，其对应晶面间的角度守恒。这一定律的发现,奠定了几何结晶学的基础,使人们在结晶多面体千变万化的外表形态中,找出

了一条最基本的规律。

2.3 晶体定向和晶面符号

前面讨论了晶体的对称和晶体的形状，对晶体的几何特征与规律作了比较详尽的阐述。但是,在描述一个晶体时,仅仅说明其对称要素及单形名称，仍不一定能获得关于它的形态的完整概念。例如图 2－24 所示的两个晶体，它们虽都具有相同的对称型（$L^4 4L^2 5PC$），并且都是由四方柱和四方双锥组成的聚形，但由于四方柱和四方双锥的相对位置不同,因而具有不同的形态。由此可见,要确切地描述晶体的形状，还必须进一步确定各单形在空间的相对位置,并用一定的符号来表示它们。为此,必须确定一个坐标系统，采用一定的符号来表示晶面在这个坐标系统中的位置。这便是晶体定向和晶面符号所要解决的问题。

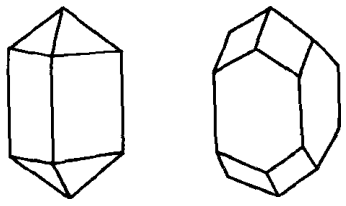


图 2－24 由四方柱和四方双锥组成的两种聚形

晶体定向不仅在研究晶体形态时需要，在确切地描述晶体的异向性、对称性在其物理性质上的反映时，也需要对晶体定向。晶体定向在矿物鉴定以及在矿物形态、内部构造和物理性质的研究工作中都具有极为重要的意义。

2.3.1 晶体定向

2.3.1.1 晶体定向的概念

晶体定向就是在晶体上建立一个三度空间的坐标系统，亦即在晶体上选择坐标轴和确定每个轴上的度量单位。晶体中的这些坐标轴称为结晶轴（简称晶轴）。各晶轴上的度量单位则称为轴单位。

晶轴,实际上是设想的贯穿晶体中心的直线,利用它们可以确定晶面、晶棱和单形的方向。晶轴数目,除三方晶系及六方晶系为 4个晶轴外,其他各晶系皆为 3个晶轴。三晶轴的名称、位置及正负[图 2－25(a)]表示方法：前后轴称 x 轴,左右轴称 y 轴,直立轴称 z 轴。各晶轴之交点位于晶体的中心。各轴由中心向前、向右及向上的方向为正端,向后、向左及向下的方向为负端。图 2－25(b)为四晶轴的名称、位置及正负摆法,四晶轴分别为 x、y、u、z 轴,直立轴仍为 z 轴，上端正下端负；其余三轴均为水平轴，其中斜向观察者左方的为 x 轴,左前方为正右后方为负;斜向观察者右方的为 u 轴,左后方为正右前方为负;与观察者左右平行的叫 y 轴,右方为正左方为负。

各晶轴之间有一定的夹角关系，这些夹角都有一定的名称和代号。即凡两个晶轴正端的夹角,称为轴角,其代号为 α、β、γ。在三晶轴中[图 2－25(a)]其轴角是：

$$\alpha = y\text{轴} \wedge z\text{轴}$$
$$\beta = z\text{轴} \wedge x\text{轴}$$
$$\gamma = x\text{轴} \wedge y\text{轴}$$

在四晶轴中[图 2－25(b)],其轴角是：

$$\alpha = \beta = y\text{轴} \wedge z\text{轴} = z\text{轴} \wedge x\text{轴} = u\text{轴} \wedge z\text{轴} = 90°$$
$$\gamma = x\text{轴} \wedge y\text{轴} = y\text{轴} \wedge u\text{轴} = u\text{轴} \wedge x\text{轴} = 120°$$

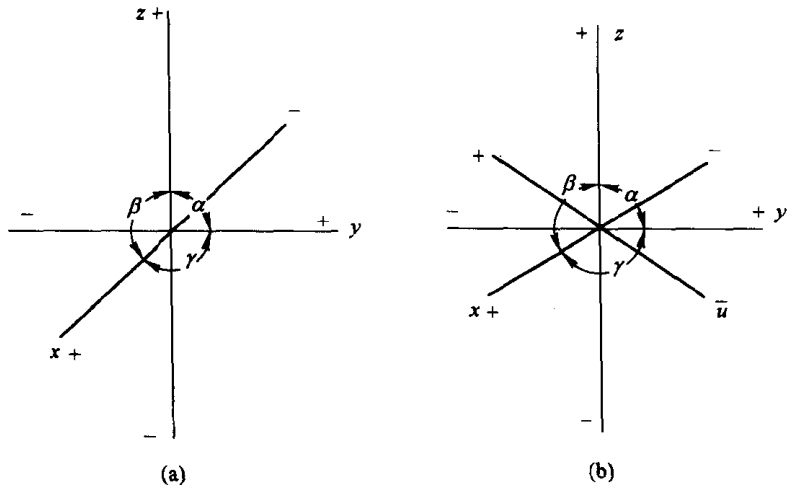


图 2－25　三晶轴的名称安置及轴角(a)和四晶轴的名称安置及轴角(b)

定向时，晶轴如何选择呢，由于宏观的结晶多面体与其内部微观的晶体构造是相互对应的，因此，晶体中晶轴的选择与其内部晶胞的划分亦即空间格子的划分也应该取得一致。于是晶体中 3 根结晶轴的方向应当平行于晶胞的 3 根棱的方向，而它们的轴单位应当等于晶胞的 3 根棱长,亦即是平行 3 根棱方向的行列结点间距 a_0、b_0 和 c_0。在晶体中,对称轴(包括旋转反伸轴)、对称面的法线和晶棱都是平行晶胞行列的方向。因此,晶轴的选择,首先选择对称轴为晶轴，当对称轴数量不足或无对称轴时，即选对称面的法线为晶轴；如对称轴和对称面的法线不足或根本没有时，则选择较发育的晶棱方向为晶轴。选出的晶轴位置关系应是互相垂直的或尽可能互相垂直。

轴单位，它们的绝对长度是晶胞的三根棱长 a_0、b_0 和 c_0(即结点间距)。由于结点间距很小,只能用 X 射线才能测定，同时在晶体定向中主要是确定晶面的方向，而不在于它们的具体位置,因此,只要知道 3个轴单位的比值就可以了。这样，可把轴单位 a_0、b_0 c_0 进行连比,并记作 a:b:c 称为轴率。

轴率 a:b:c 及轴角 α、β、γ 总称为晶体常数。它是表示坐标系特征的一组常数。它们应与晶体内部构造中的晶胞常数相一致。所不同的只是晶胞常数中的 a_0、b_0 和 c_0 都是用 X 射线测定的实际长度值,而轴率 $a:b:c$ 只是比值而已。

2.3.1.2　各晶系晶体定向

由于各晶系的对称特点不同,因而晶轴的选择方法也就不同,同时晶体常数特点也将有所不同。在等轴、四方、斜方、单斜和三斜晶系中采用三轴定向，各晶系有不同的选轴原则(见表 2－2)。而三方和六方晶系，由于对称的特殊性而采用四轴定向，定向时以惟一的 L^3 或 L^6(或 L_i^6)作为 z 轴,在垂直 z 轴的平面内选择 3个其正端互成 120°交角的 L^2 或对称面 P 的法线方向,或适当的晶棱方向作为水平晶轴 x、y、u 轴[图 2－25(b)]。这样 3个水平轴的正端之间的交角都成 120°,正好与晶系的对称特点相适应，所以轴角 $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$。

现将各晶系的晶体定向和晶体常数特点归纳为表 2－2。

表 2-2 各晶系晶体的定向和晶体常数特征表

晶　系	晶轴的选择原则	晶体常数特点
等轴晶系	以3个相互垂直的 L^4、L_i^4 或 L^2 为 x、y、z 轴	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
四方晶系	以 L^4 或 L_i^4 为 z 轴，以垂直 z 轴并互相垂直的两个 L^2 或 P 的法线或晶棱方向为 x、y 轴	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
三方晶系和六方晶系	以 L^6、L_i^6、L^3 为 z 轴，以垂直 z 轴并彼此相交为120°的3个 L^2 或 P 的法线或晶棱方向为 x、y、u 轴	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$
斜方晶系	以相互垂直的 $3L^2$ 为 x、y、z 轴。在 $L^2 2P$ 对称型中以 L^2 为 z 轴，以 $2P$ 的法线为 x、y 轴	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
单斜晶系	以 L^2 或 P 的法线为 y 轴，以垂直 y 轴的主要晶棱方向为 z 及 x 轴	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°$ $\beta\neq 90°$
三斜晶系	以不在同一平面内的3个主要晶棱方向为 x、y、z 轴	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$

2.3.2 晶面符号与单形符号

2.3.2.1 晶面符号(简称面号)

A 晶面符号的概念

晶体定向之后，晶面在空间的相对位置即可确定。表示晶面在空间相对位置的符号称为晶面符号。晶面符号有不同种类，但通常采用英国人米勒尔(W.H.Miler)于1839年所创的符号，称为米氏符号。

米氏符号用晶面在3个晶轴上的截距系数的倒数比来表示。现举例说明如下：图2-26中，晶面 ABC 在 x、y、z3个晶轴上的截距分别为 $2a$、$3b$、$6c$。2、3、6 称为截距系数(一般以 $p.q.r$ 代表)，其倒数比为 $\frac{1}{2}:\frac{1}{3}:\frac{1}{6}=3:2:1$，去其比例符号以小括号括之，写作(321)，即为该晶面的米氏符号。小括号内的数字称为晶面指数。

在确定晶体晶面的米氏符号时，应注意以下几点：

(1)晶面指数的排列有统一的固定顺序。对于三轴定向者，晶面指数是按照 x、y、z 轴顺序排列的，一般式写成(hkl)，如上例 ABC 晶面指数顺序应写为(321)，不得写成(132)或(231)对于三方、六方晶系的四轴定向，指数是按 x、y、u、z 轴顺序排列，一般式写作($hk\bar{i}l$)。

(2)在读晶面符号时，应按字面顺序读。如(321)应读成(晶面符号)三、二、一，不得读成三百二十一。

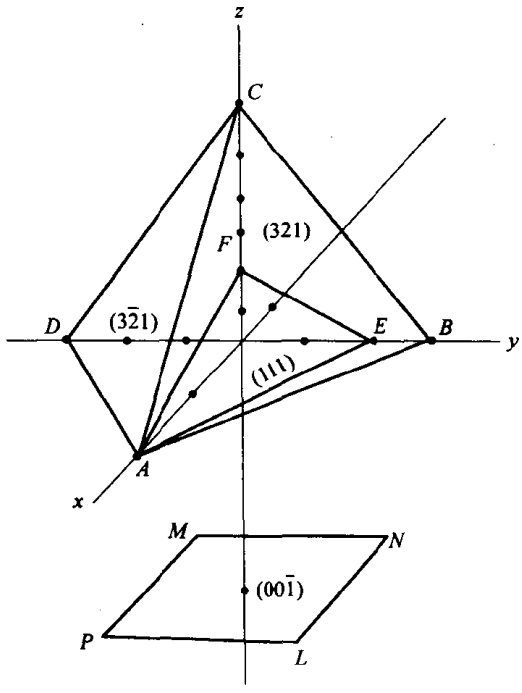


图 2－26　晶面符号图解

(3)当晶面平行某一晶轴时,则可看成与该晶轴在无限远处相交,其截距系数为 ∞ ,倒数为 $\frac{1}{\infty}=0$。因此，晶面在此晶轴上的晶面指数为 0。图 2－26 所表示的 *MNPL* 晶面与 *x* 轴和 *y* 轴平行,只与 *z* 轴相交于负端（在相应的指数之上加“－”号),所以符号为(001)。

(4)当晶面与晶轴相截,且截距系数相等,则晶面在相应晶轴上的晶面指数也相等。图 2－26 中的 *AEF* 晶面与 *x* 轴、*y* 轴和 *z* 轴都相交,且截距系数也相等,故其晶面指数相同,晶面符号为(111)。

(5)由于晶轴有正负之分，所以晶面的指数根据晶面截晶轴于正端或负端而有正负之分。图 2－26 中晶面 *ACD* 的晶面指数的绝对值与晶面 *ABC* 是相同的,但因 *ABC* 与三晶轴都是正端相截，故晶面指数全为正，晶面符号为(321);而 *ACD* 晶面与 *x*、*z* 轴也是正端相截，但却与 *y* 轴负端相截,为表示区别,在相应的指数上方加上“－”,故晶面 *ACD* 的晶面符号为(3$\bar{2}$1)。

(6)如果只知道晶面与晶轴是相截交的，但不能确定其截距系数的比值时，则这类晶面的面号通常写成一般式的形式,若是与某晶轴平行时则用“0”表示,如(*hkl*)、(*hk l*)、(*hhl*)、($\bar{h}ol$)等等。

(7)同一晶体上,任何两个互相平行的晶面,它们对应的晶面指数的绝对值都是相同的，但正负号彼此恰恰相反。

上面有关内容的阐述，只作为一般基本知识来掌握，因为学习晶面符号的目的，不在于如何去具体测算某一晶面符号，而是要求看到一个晶面符号后，能明白其含意并能想像出它在晶体上的方位，指导阅读有关技术资料和实际应用。

B　整数定律

1774年,法国学者阿羽依(R.J.Haiig)发现一条规律 晶体上任何晶面在各晶轴上的截距系数之比，恒为简单整数比。这个规律称为整数定律。

实践证明,截距系数之比($P:q:r$)的数值都是整数,而且一般不超过 10。晶面指数也是小整数,一般绝对值不大于 3 或 4,大于 6 的情况极少。为什么会有这种现象呢？这是因为:

首先由于晶面是晶体构造中最外层的面网，而晶轴又是晶体构造中的行列，所以晶面与晶轴交截的地方是结点所在的位置。晶面在晶轴上的截距即将是该晶轴上结点间距的整数倍；截距系数之比值也因而成整数比。

其次根据布拉维法则，晶体往往被面网密度较大的晶面所包围。图 2-27 表示平行 z 轴的一组面网(垂直纸面),它们均截 x 轴于 a_1 点,截 y 轴分别于 b_1、b_2、b_3、b_4……b_n 点。从面网密度来看，$a_1b_1 > a_1b_2 > a_1b_3 > a_1b_4 \cdots\cdots a_1b_n$,它们在 x 轴和 y 轴上的截距系数之比为 1:1、1:2、1:3……1:n,显然,面网密度愈大,其截距系数之比愈简单,而晶面又是由一些面网密度较大的面网组成。所以，晶体上任何晶面在晶轴上的截距系数之比为简单整数比。它们相应的倒数比也是简单整数比，即晶面指数为小整数。

2.3.2.2 单形符号（简称形号）

由单形定义可知，单形是由对称要素联系起来的一组晶面。晶轴是依对称要素选择的。因此，同一单形的各个晶面与晶轴都有着相同的相对位置。如立方体的每一个晶面都与一根晶轴垂直而与另两根晶轴平行[图 2-28(a)]。八面体的每一晶面都截三根晶轴于等长的位置[图 2-28(b)]。因此，同一单形的各个晶面的指数的绝对值不变，而只有顺序与正负号的区别。如立方体有 6 个晶面,其晶面符号分别为(100)、(100)、(010)、(010)、(001)和($00\bar{1}$)(图 2-28(a)),图中只标明了前 3 个晶面的符号。八面体有 8个晶面,其晶面符号应分别为(111)、($1\bar{1}1$)、($11\bar{1}$)、($1\bar{1}\bar{1}$)、($\bar{1}11$)、($\bar{1}\bar{1}1$)、($\bar{1}1\bar{1}$)和($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)[图 2-28(b)] ,图中只标了前面 4个晶面的符号。知道了单形的一个晶面的符号，则该单形的其他晶面的符号即可导出。因此,常在单形中选择一个代表晶面,把该晶面的符号用{ }括起来,代表一单形,称之为单形符号(简称形号)。如立方体的形号为{100} ,八面体的形号为{111}等。

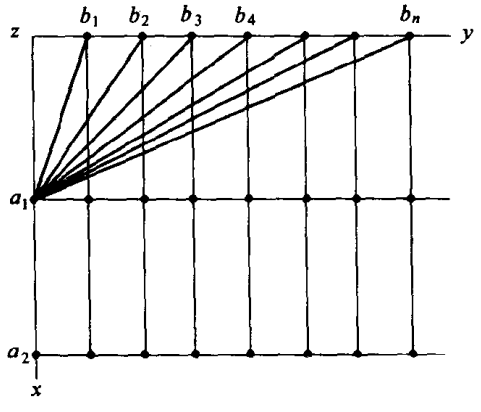


图 2-27 截距系数与面网密度相关性图解

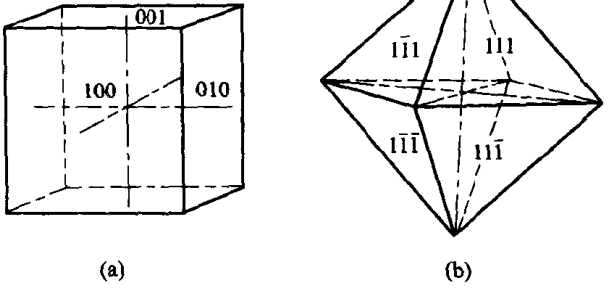


图 2-28 立方体(a)和八面体(b)的晶面符号

习惯上,选择单形的代表晶面定其形号时,一般是选正指数最多的晶面作代表面,同时遵循先前、次右、后上的原则,例如,如图 2-28(a)所示的立方体,前端只有一个(100)晶面与

x轴正端相交,故以它作代表面,其形号为 $\{100\}$;图 2－29(a)所示的五角十二面体，前端有两个晶面(210)与$(\bar{2}10)$,按先前次右的原则,显然应选(210)作代表面,其形号为 $\{210\}$;图 2－29(b)所示的四角三八面体,前面有 4个晶面(211)、$(2\bar{1}1)$、$(21\bar{1})$、$(2\bar{1}\bar{1})$,按先前、次右、后上的原则,应选(211)作代表面,其形号为 $\{211\}$。

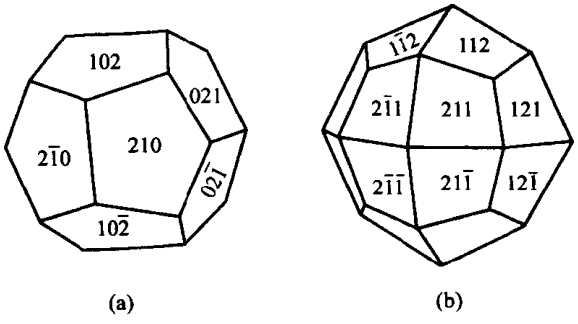


图 2－29　五角十二面体(a)与四角三八面体(b)形号选择的图解

用单形符号描述晶体形态十分简便。为此，再回到本节一开始时所提出的问题上，运用单形符号就能确切地表达出图 2－24 中两个晶体的形态了。即一个是由四方柱 $\{110\}$ 和四方双锥 $\{111\}$ 组成的聚形；另一个是由四方柱 $\{100\}$ 和四方双锥 $\{111\}$ 组成的聚形。当一看到这种描述时,马上就会想到 由于这两个四方柱在晶体上分布的相对方位不同,因而构成了不同的形态。

小　　结

本章从研究晶体的理想形态入手，首先讨论了单形和聚形两部分内容。单形部分的学习，应着重理解单形是由对称要素联系起来的一组晶面的组合这一定义，进而明白在理想晶体中同一单形的晶面应该同形等大，在实际晶体中同一单形的晶面性质应该相同的道理。47 种几何单形在自然界出现的几率是不一样的。同学们应该把工夫花在表 2－1 中所标示出的常见重要单形上。聚形部分的学习，重点是掌握单形相聚的原则，即只有属于同一对称型的单形才能在同一晶体上相聚，从而学会在聚形中分析单形。

单形和聚形只是单个晶体的理想形态，而自然界的天然矿物常常是彼此连生在一起，形成各种连生体。根据连生的特点不同，又分为规则连生和不规则连生两类。规则连生的重点是双晶，应在理解的基础上熟记双晶的概念。晶体的不规则连生，因无一定的规律而构成一般的集合体，是自然界矿物晶体的常见形态。同学们应当掌握一些常见集合体形态的描述方法,同时,掌握晶体结晶习性的概念。

对于晶体生长一节，着重理解：晶体生长时晶面是平行向外推移的；晶体被面网密度较大的晶面所包围；同种晶体其对应晶面夹角恒等等规律。

结晶符号的应用十分广泛，它是在研究晶体形态和性质时常用的一种工具。学习结晶符号－晶面的米氏符号、单形符号的目的,是要求同学们看到一个晶面符号后,能明白其含义，并能想像出它在空间的方位及晶面彼此间的空间关系，从而能阅读有关的技术资料及文献。为此,在学习这部分内容时,重点应放在以下两点:(1)各晶系的晶体定向原则、方法及晶体常数特点;(2)晶面的米氏符号、单形符号的含义及其确定方法。

思 考 题

2-1 为什么在实际晶体上，同一单形的各个晶面性质相同？在理想发育的晶体上同一单形的各个晶面同形等大？

2-2 在47种几何单形中，下列单形能否相聚？八面体与四方柱，六方柱与菱面体，五角十二面体与立方体,三方双锥与六方柱,斜方柱与四方双锥。

2-3 什么是晶体的结晶习性？

2-4 什么叫双晶？

2-5 何谓晶面的米氏符号？某晶面在 x、y、z 轴上的截距分别为 2.5mm、5mm、∞ ,试写出该晶面的米氏符号。

2-6 {111} 在等轴、四方、斜方、单斜(L^2PC 对称型）和三斜晶系中分别代表什么单形？

3 矿物的晶体化学

每种矿物都有其本身特定的形态和物理性质。方铅矿（PbS)呈六面体晶形、金属光泽、铅灰色等 萤石(CaF_2)常呈六面体，少数呈八面体和菱形十二面体晶形，玻璃光泽、无色、绿色等。为什么矿物都有某种固定的形态和物理性质呢？这决定于矿物的本质。无数事实证明，化学成分和内部构造是决定矿物所有特征的最本质因素。上述两种矿物皆可发育成六面体的晶形，是因为在构造上它们均为等轴晶系的格子。其他性质不同是因为两者的化学成分和质点的排列规律不同。又如闪锌矿（ZnS)有的颜色深(黑色)，有的却比较浅(黄褐色、浅黄色)，深色者是由于含 Fe^{2+} 较多的缘故。可见，矿物的形态和物理性质是其化学成分和内部构造在一定地质条件下的综合反映。化学组成是矿物晶体的物质内容，内部构造则是使该矿物在一定条件下得以稳定存在的形式。两者相互依存，彼此制约。晶体化学的首要任务，就是要阐明晶体的化学组成与晶体结构的内在联系，指出互为因果的具体形式。

3.1 元素的离子类型

一切晶体都是由原子、离子或分子构成的。而分子又是由原子或离子构成的。因此，原子和离子是组成晶体结构的基本单位。

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外层电子的构型。

天然矿物，除少数为单质外，绝大多数属于离子化合物。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层电子构型所决定的化学性质。因此，通常根据离子的最外层电子的构型，将离子分为三种基本类型(表 3－1)。

表 3－1 元素的离子类型

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

* TR 与 Ac 分别为稀土族与锕族元素

1—惰性气体原子 2—惰性气体型离子 3a—亲氧性强 3b—亲硫性强；4—铜型离子

3.1.1 惰性气体型离子

位于周期表左边的碱金属和碱土金属以及右边的一些非金属元素的原子，失去或得到一定数目的电子成为离子时，最外层电子结构与惰性气体原子的最外层电子结构相似，具有

8 个(s^2p^6)或两个(s^2)电子,称为惰性气体型离子(表 3－1 中的 2)。

碱金属和碱土金属原子的电离势较低，容易失去电子变成阳离子，而非金属元素（主要是氧和卤族元素）的电负性较高，容易接受电子变为阴离子。氧是地壳中含量最多分布最广的元素,极易接受两个电子变成 O^{2-} 而达到稳定的外电子壳层。所以它们极易与氧结合生成氧化物和含氧盐(主要是硅酸盐),形成大部分造岩矿物。因此,地质上常将这些元素称为造岩元素,也称亲石元素或亲氧元素。

3.1.2 铜型离子

位于周期表长周期右半部的有色金属和重金属元素，失去电子成为阳离子时，其最外层具有 18(或 18加 2)个电子,与一价铜离子($s^2p^6d^{10}$)相似,称为铜型离子(表 3－1 中的 4)。

本类离子的离子半径较小,外层电子又多,极化性能很强,易与半径较大、又易被极化的硫离子(S^{2-}) 相结合，生成具有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,所以也将它们称为造矿元素或亲硫元素。

3.1.3 过渡型离子

周期表上 Ⅲ ~ Ⅶ族的副族元素，失去电子成为阳离子时，其最外层电子数为具有 8 到 18 个电子的过渡型结构。所以称为过渡型离子 （表 3－1 中的 3)。这些离子的半径和极化性质，介于惰性气体型离子和铜型离子之间，外层电子数愈近于 8 的,亲氧性愈强(表 3－1 中的 3a),易形成氧化物和含氧盐 愈近于 18 的,亲硫性愈强(表 3－1 中的 3b),易形成硫化物 居于中间位置的 Mn 和 Fe，则与氧和硫均能结合。究竟同哪种元素结合，则受介质条件支配。以铁为例，在还原条件下，多与硫结合生成黄铁矿或白铁矿(FeS_2) 当氧的浓度很高时,便与氧结合生成磁铁矿(Fe_3O_4)或赤铁矿(Fe_2O_3)等。

3.2 原子和离子半径

在晶体结构中,原子和离子的大小,特别是相对大小具有重要的几何意义。在晶体结构中，各个原子或离子的中心有一定距离，这是相互作用着的原子静电引力和斥力达到平衡的结果。它说明每个原子和离子各自都有一个其他原子或离子不能侵入的作用范围，这个作用范围被看作是球形的，它的半径称为原子或离子的有效半径。

原子或离子的有效半径，主要取决于它们本身的电子层构型。就同一种元素的质点而言，电价不同半径各异。此外，还受化学键性及配位数等因素的影响。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连接时，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，相应地就有离子半径、共价半径和金属原子半径的区别。表 3－2、表 3－3分别列出了各种元素的离子半径、共价半径和金属原子半径。其中的离子半径，是元素与氧或氟化合时在不同氧化态和不同配位情况下的电磁场作用范围值；共价结合的单质中原子间距之半称为共价半径；金属单质中原子间距之半称为金属半径。根据表中所列数据，结合元素周期表，对于元素的原子半径和离子半径不难归纳出以下几点变化规律：

(1)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)同种元素的阳离子半径总是小于该元素的原子半径,且正电价愈高,半径愈小 而阴离子半径总是大于该元素的原子半径，且负电价愈高，半径愈大。

表 3-2 元素的共价半径和金属原子半径

（根据徐光宪，1965）

原子序数 — 13 Al 1.25 1.43 — 元素符号

金属原子半径(Å) — 共价半径(Å)

1Å = 0.1nm = 10^{-10}m

1 H 0.37																2 He
3 Li 1.22 1.51	4 Be 0.89 1.13											5 B 0.88	6 C 0.77	7 N 0.74	8 O 0.74	9 F 0.72	10 Ne
11 Na 1.57 1.85	12 Mg 1.37 1.60											13 Al 1.25 1.43	14 Si 1.17	15 P 1.10	16 S 1.04	17 Cl 0.99	18 Ar
19 K 2.02 2.25	20 Ca 1.74 1.96	21 Sc 1.44 1.63	22 Ti 1.32 1.45	23 V 1.22 1.31	24 Cr 1.17 1.25(立方) 1.35(六方)	25 Mn 1.17 1.12 – 1.50	26 Fe 1.16 1.24	27 Co 1.16 1.25	28 Ni 1.15 1.24(立方) 1.32(六方)	29 Cu 1.17 1.27	30 Zn 1.25 1.32 – 1.47	31 Ga 1.25 1.22 – 1.38	32 Ge 1.22	33 As 1.21	34 Se 1.17	35 Br 1.14	36 Kr
37 Rb 2.16 2.44	38 Sr 1.91 2.13	39 Y 1.61 1.81	40 Zr 1.45 1.60	41 Nb 1.34 1.42	42 Mo 1.29 1.36	43 Tc 1.34	44 Ru 1.24 1.33	45 Rh 1.25 1.34	46 Pd 1.28 1.37	47 Ag 1.34 1.44	48 Cd 1.41 1.48 – 1.65	49 In 1.50 1.62 – 1.68	50 Sn 1.41	51 Sb 1.41	52 Te 1.37	53 I 1.33	54 Xe
55 Cs 2.35 2.62	56 Ba 1.98 2.17	57 – 71 La – Lu	72 Hf 1.44 1.66	73 Ta 1.34 1.43	74 W 1.30 1.38	75 Re 1.28 1.37	76 Os 1.25 1.35	77 Ir 1.26 1.35	78 Pt 1.29 1.38	79 Au 1.34 1.44	80 Hg 1.44 1.50 – 1.73	81 Tl 1.55 1.67 – 1.70	82 Pb 1.54 1.74	83 Bi 1.52 1.55	84 Po 1.53	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 – 103 Ac – Lr															

镧系	57 La 1.69 1.87	58 Ce 1.65 1.82	59 Pr 1.65 1.82	60 Nd 1.64 1.82	61 Pm 1.8	62 Sm 1.66 1.8	63 Eu 1.85 2.04	64 Gd 1.61 1.79	65 Tb 1.59 1.77	66 Dy 1.59 1.77	67 Ho 1.58 1.76	68 Er 1.57 1.75	69 Tm 1.56 1.74	70 Yb 1.70 1.93	71 Lu 1.56 1.74
锕系	89 Ac	90 Th 1.65 1.80	91 Pa	92 U 1.42 1.53	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100Fm	101Md	102No	103Lr

表 3-3　元素的离子半径（根据 Shannon 和

注 本数据(单位Å) 是基于阴阳离子半径比的准则得出的，和 O结合的情况是精确适用的,仅有 B^{3+}(Ⅲ)、B^{2+}(Ⅳ)、S^{6+}(Ⅳ)的半径值低于适应于它们配位的最小值在0.02Å以上。括弧径的容许近似值。H、C、N的半径值未予考虑。格子内左边阿拉罗马数字指示配位数（符号 *sq* = 正方形配位，*py* = 三角锥形配低自旋与高自旋状态。1Å = 0.1nm = 10^{-10}m

Li	Be
1 Ⅳ 0.68 Ⅵ 0.82	2 Ⅲ 0.25 Ⅳ 0.35
Na	Mg
1 Ⅳ 1.07 Ⅴ 1.08 Ⅵ 1.10 Ⅶ 1.21 Ⅷ 1.24 Ⅸ 1.40	2 Ⅳ 0.66 Ⅴ 0.75 Ⅵ 0.80 Ⅷ 0.97

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
1 Ⅵ 1.46 Ⅶ 1.54 Ⅷ 1.59 Ⅸ 1.63 Ⅹ 1.67 Ⅻ 1.68	2 Ⅵ 1.08 Ⅶ 1.15 Ⅷ 1.20 Ⅸ 1.26 Ⅹ 1.36 Ⅻ 1.43	3 Ⅵ 0.83 Ⅷ 0.95	2 Ⅵ 0.94 3 Ⅵ 0.75 4 Ⅴ 0.61 Ⅵ 0.69	2 Ⅵ 0.87 3 Ⅵ 0.72 4 Ⅵ 0.67 5 Ⅳ 0.44 Ⅴ 0.54 Ⅵ 0.62	2 Ⅵ L0.81 H0.90 3 Ⅳ 0.70 4 Ⅳ 0.52 Ⅳ 0.63 5 Ⅳ 0.43 6 Ⅳ 0.38	2Ⅵ L0.75 H0.91 Ⅶ 1.01 3 Ⅴ 0.66 Ⅵ L0.66 H0.73 4 Ⅵ 0.62 6 Ⅳ 0.35 7 Ⅳ 0.34	2 Ⅳ H0.71 Ⅵ L0.69 H0.86 3 Ⅳ H0.57 Ⅵ L0.63 H0.73	2 Ⅳ H0.65 Ⅵ L0.73 H0.83 3 Ⅳ L0.61 H0.69
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh
1 Ⅵ 1.57 Ⅶ 1.64 Ⅷ 1.68 Ⅹ 1.74 Ⅻ 1.81	2 Ⅵ 1.21 Ⅶ 1.29 Ⅷ 1.33 Ⅹ 1.40 Ⅻ 1.48	3 Ⅵ 0.98 Ⅷ 1.10 Ⅸ 1.18	4 Ⅵ 0.80 Ⅶ 0.86 Ⅷ 0.92	2 Ⅵ 0.79 3 Ⅵ 0.78 4 Ⅵ 0.77 5 Ⅳ 0.40 Ⅵ 0.72 Ⅶ 0.74	3 Ⅵ 0.75 4 Ⅵ 0.73 5 Ⅵ 0.71 6 Ⅳ 0.50 Ⅴ 0.58 Ⅵ 0.68 Ⅶ 0.79	4 Ⅵ 0.72	3 Ⅵ 0.76 4 Ⅵ 0.70	3 Ⅵ 0.75 4 Ⅵ 0.71
Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir
1 Ⅵ 1.78 Ⅷ 1.82 Ⅸ 1.86 Ⅹ 1.89 Ⅻ 1.96	2 Ⅵ 1.44 Ⅶ 1.47 Ⅷ 1.50 Ⅸ 1.55 Ⅹ 1.60 Ⅻ 1.68		4 Ⅵ 0.79 Ⅷ 0.91	3 Ⅵ 0.75 4 Ⅵ 0.74 5 Ⅵ 0.72 Ⅷ 0.77	4 Ⅵ 0.73 6 Ⅳ 0.50 Ⅵ 0.68	4 Ⅵ 0.71 5 Ⅵ 0.60 6 Ⅵ 0.60 7 Ⅳ 0.48 Ⅵ 0.65	4 Ⅵ 0.71	3 Ⅵ 0.81 4 Ⅵ 0.71
Fr	Ra	Ac – Lr						
	2 Ⅶ 1.56 Ⅻ 1.72							

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
镧系	3 Ⅵ 1.13 Ⅶ 1.18 Ⅷ 1.26 Ⅸ 1.28 Ⅹ 1.36 Ⅻ 1.40	3 Ⅵ 1.09 Ⅶ 1.22 Ⅸ 1.23 Ⅻ 1.37 4 Ⅵ 0.88 Ⅷ 1.05	3 Ⅵ 1.08 Ⅶ 1.22 4 Ⅵ 0.86 Ⅷ 1.07	3 Ⅵ 1.06 Ⅷ 1.20 Ⅸ 1.17	3 Ⅵ 1.04	3 Ⅵ 1.04 Ⅷ 1.17	3 Ⅵ 1.25 Ⅷ 1.33 4 Ⅵ 1.03 Ⅶ 1.11 Ⅷ 1.15	3 Ⅵ 1.02 Ⅶ 1.12 Ⅷ 1.14
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
锕系		4 Ⅵ 1.08 Ⅶ 1.12 Ⅸ 1.17	4 Ⅶ 1.09 5 Ⅶ 0.99 Ⅸ 1.03	3 Ⅵ 1.12 4 Ⅶ 1.06 Ⅷ 1.08 Ⅸ 1.13 5 Ⅵ 0.84 Ⅶ 1.04 6 Ⅱ 0.53 Ⅳ 0.56 Ⅵ 0.81 Ⅷ 0.96	2 Ⅵ 1.18 3 Ⅵ 1.10 4 Ⅷ 1.06	3 Ⅵ 1.09 4 Ⅵ 0.88 Ⅷ 1.04	3 Ⅵ 1.08 4 Ⅷ 1.03	3 Ⅵ 1.06 4 Ⅷ 1.03

Plewitt, 1970)
它只对于阳离子同F
、P^{5+}(Ⅳ)和Si^{4+}(Ⅵ)
内为其它阴离子半
伯数字指示氧化态，
位）L和H分别指示

			B	C	N	O	F
			3 Ⅲ 0.10 Ⅳ 0.20	—	—	2̄ Ⅱ 1.27 Ⅲ 1.28 Ⅳ 1.30 Ⅵ 1.32 Ⅷ 1.34	1̄ Ⅱ 1.21 Ⅲ 1.22 Ⅳ 1.23 Ⅵ 1.25
			Al	Si	P	S	Cl
			3 Ⅳ 0.47 Ⅴ 0.56 Ⅵ 0.61	4 Ⅳ 0.34 Ⅵ 0.48	5 Ⅳ 0.25	2̄Ⅳ (1.56) Ⅵ (1.72) Ⅷ (1.78) 6 Ⅳ 0.20	1̄Ⅳ (1.67) Ⅵ (1.72) Ⅷ (1.65) 5 Ⅲ 0.20 7 Ⅳ 0.28
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
2 Ⅵ 0.77 3 Ⅵ L0.64 H0.68	1 Ⅱ 0.54 2 Ⅳ *sq*0.70 Ⅴ 0.73 Ⅵ 0.81	2 Ⅳ 0.68 Ⅴ 0.76 Ⅵ 0.83 Ⅷ 0.98	3 Ⅳ 0.55 Ⅴ 0.63 Ⅵ 0.70	4 Ⅳ 0.48 Ⅵ 0.62	5 Ⅳ 0.42 Ⅵ 0.58	2̄Ⅵ (1.88) Ⅷ (1.90) 6 Ⅳ 0.37	1̄Ⅵ (1.88) Ⅷ (1.84) 7 Ⅳ 0.34
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
1 Ⅱ 0.67 2 Ⅳ *sq*0.72 Ⅵ 0.94 3 Ⅵ 0.84 4 Ⅵ 0.70	1 Ⅱ 0.75 Ⅳ *sq*1.10 Ⅴ 1.20 Ⅵ 1.23 Ⅷ 1.32 Ⅷ 1.38 3 Ⅳ *sq*0.73	2 Ⅳ 0.88 Ⅴ 0.95 Ⅵ 1.03 Ⅷ 1.08 Ⅷ 1.15 Ⅻ 1.39	3 Ⅵ 0.88 Ⅷ 1.00	2 Ⅷ 1.30 4 Ⅵ 0.77	3 Ⅳ *py*0.85 Ⅴ 0.88 5 Ⅵ 0.69	4 Ⅲ 0.60	1̄Ⅵ (2.13) Ⅷ (1.97) 5 Ⅵ 1.03
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
2 Ⅳ *sq*0.68 4 Ⅵ 0.71	3 Ⅳ *sq*0.78	1 Ⅲ 1.05 2 Ⅱ 0.77 Ⅳ 1.04 Ⅵ 1.10 Ⅷ 1.22	1 Ⅵ 1.58 Ⅷ 1.68 Ⅻ 1.84 3 Ⅵ 0.97 Ⅷ 1.08	2 Ⅳ *py*1.02 Ⅵ 1.26 Ⅷ 1.37 Ⅸ 1.41 Ⅺ 1.47 Ⅻ 1.57 4 Ⅵ 0.86 Ⅷ 1.02	3 Ⅴ 1.07 Ⅵ 1.10 Ⅷ 1.19	4 Ⅷ 1.16	

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3 Ⅵ 1.00 Ⅵ 1.10 4 Ⅷ 1.12 Ⅵ 0.84 Ⅷ 0.96	3 Ⅵ 0.99 Ⅷ 1.11	3 Ⅵ 0.98 Ⅷ 1.10	3 Ⅵ 0.97 Ⅷ 1.08	3 Ⅵ 0.96 Ⅷ 1.07	3 Ⅵ 0.95 Ⅷ 1.06	3 Ⅵ 0.94 Ⅷ 1.05
Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
3 Ⅵ 1.04 4 Ⅷ 1.01	3 Ⅵ 1.03					

(3) 同种元素的氧化态相同时，离子半径随配位数的增高而增大。

(4)同族元素的原子和离子半径随元素周期数的增加而增大；同一周期的元素，原子半径和阳离子半径随原子序数的增大而减小；因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。

(5)镧系元素 (57～71)中，元素的阳离子半径随原子序数的增加而略有减小，这一现象称为镧系收缩。这是因为，随着原子序数的增大，所增加的电子不是充填在最外层，而是充填于次外层或外数第二层。但随之增加的核电荷，却增大了原子核对核外电子的吸引力，从而导致半径的收缩，因受镧系收缩的影响，使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。

(6)一般情况下，阳离子半径都小于阴离子半径；阳离子半径常介于 1.0～2.0nm 之间，而阴离子半径则在 12.0～22.0nm 之间。

(7) 过渡元素离子半径的变化趋势较为复杂，有其独特的规律性，运用晶体场理论可给予较圆满的解释。

原子和离子半径的大小，特别是相对大小对晶体结构中质点排列方式的影响很大。晶体结构可以看成是一些各种大小的质点（一般是球形的）紧密堆砌而成的体系。

3.3 球体的最紧密堆积

在晶体结构中,质点之间趋于尽可能地相互靠近,形成最紧密堆积,以达到内能最小,而使晶体处于最稳定状态。尽管对于具有共价键的晶体来说，原子的排列会受到化学键的方向性和饱和性的影响，但是，在具有离子键和金属键的晶体中，由于离子键和金属键没有方向性和饱和性，因而用球体最紧密堆积的观点来进行分析，还是合适的。

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最紧密堆积两种。

3.3.1 等大球体的最紧密堆积

等大球体(单一质点)在一个平面内作最紧密排列时,只能构成一种形式(图 3－1)。这时每个球周围有 6个球围绕，并在球与球之间形成三角孔，其中一半三角孔的尖端指向下方 (图 3－1 的 B处),而另一半三角孔的尖端指向上方(图 3－1 的 C处)。

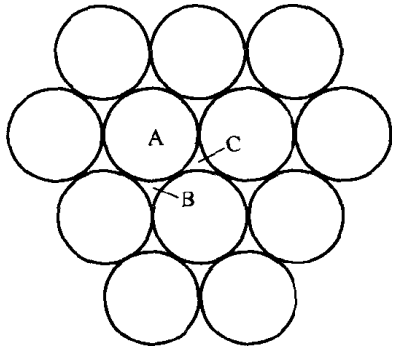


图 3－1 一层球的最紧密堆积

继续堆积第二层球时，球只能置于第一层球的三角孔上才是最紧密的，即置于图 3－1 的 B处[图 3－2(a)]或 C处[图 3－2(b)]。但无论置于 B 处或 C处,其结果是一样的,因为将图 3－2(a)旋转 180°与图 3－2(b)完全相同。所以说两层球作最紧密堆积的方式依然只有一种。

再继续堆积第三层球时则有两种不同的方式。第一种方式是第三层球的中心与第一层球的中心相对，即第三层球重复了第一层球的位置；另一种方式是第三层球置于第一层和第二层重叠的三角孔之上，即第三层球与第一层球和第二层球的位置都不重复。

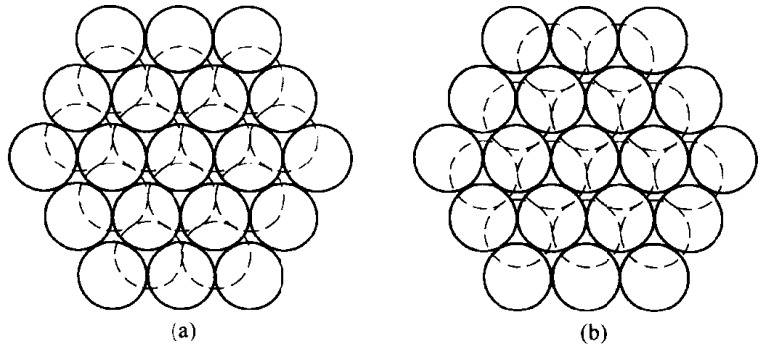


图 3－2　两层球的最紧密堆积

(a)第二层球（虚线）置于尖端向下的三角孔上；

(b)第二层球（虚线）置于尖端向上的三角孔上

如果在上述第一种方式的基础上，使第四层球与第二层球重复，并按这种 *ABABAB*……二层重复一次的规律连续堆积［图 3－3(a)］，其结果是球在空间的分布与空间格子中六方格子一致[图 3－3(b)]，故称之为六方最紧密堆积。

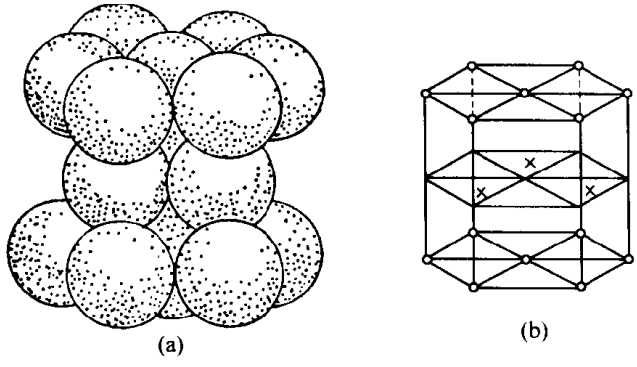


图 3－3　六方最紧密堆积

(a)球堆积的方式；(b)球中心的分布(与六方格子相当)

○—*A* 层球中心；×—*B* 层球中心

如果在上述第二种方式的基础上，使第四层球与第一层球重复，并按 *ABCABCABC*……三层重复一次的规律连续堆积[图 3－4(a)、(b)]，则球在空间的分布与空间格子中的立方面心格子一致[图 3－4(e)、(d)]，称之为立方最紧密堆积。

以上两种方式是基本的和最常见的最紧密堆积方式。当然还可以有四层重复一次(如 *ABACABAC*……)、五层重复一次(如 *ABABCABABC*……)、六层重复一次……。

等大球体的最紧密堆积，对于了解自然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，球体之间仍有空隙存在。据计算，空隙占整体空间的 25.95%。空隙有两种：一种空隙是由 4 个球围成的，将这 4 个球的中心联结起来可以构成 1 个四面体，所以这种空隙称为四面体空隙(图 3－5)。另一种空隙是由 6 个球围成的，其中 3 个球在下层，3 个球在上层，上下层球错开 60°，将这 6 个球的中心联结起来可以构成 1 个八面体，所以这种空隙称为八面体空隙(图 3－6)。

八面体空隙和四面体空隙与球体数目之间有一定的关系。当有 n 个等大的球体作最紧密堆积时，则有 n 个八面体空隙和 $2n$ 个四面体空隙，即八面体空隙数与球数相等，而四面体空隙数则是球数的两倍。

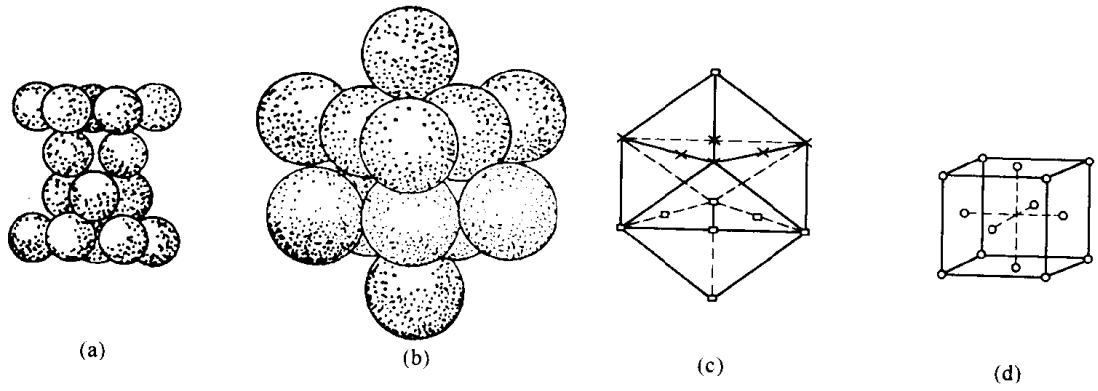


图 3-4　立方最紧密堆积

(a)、(b) 球堆积的方式；(c)球中心的分布；(d)立方面心格子

○—A 层球中心；□—B 层球中心；×—C 层球中心

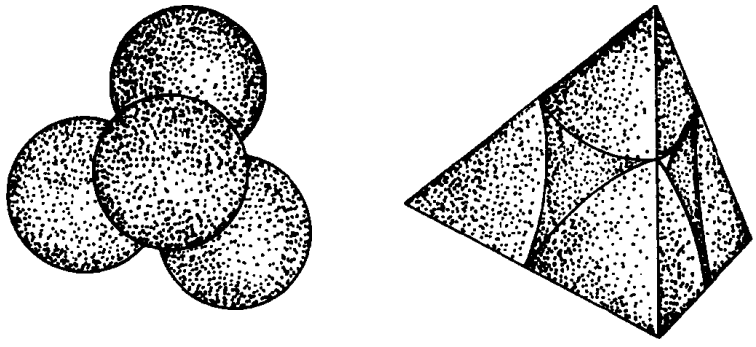


图 3-5　四面体空隙

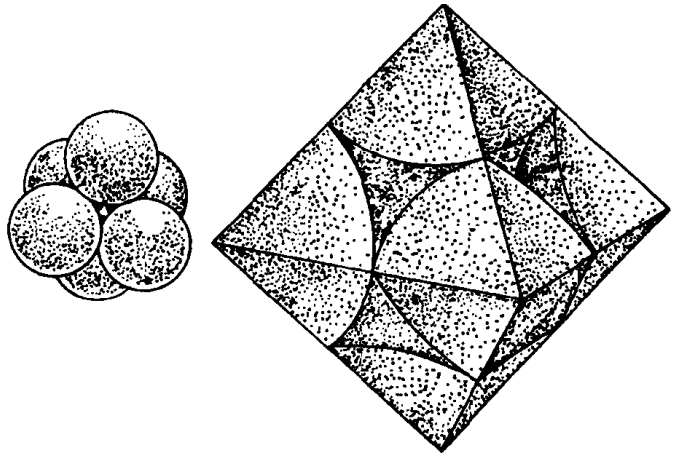


图 3-6　八面体空隙

3.3.2 不等大球体的最紧密堆积

当大小不等的球体（多种质点）进行堆积时，其中较大的球体将按前述两种最紧密堆积方式之一进行堆积，而较小的球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，以形成不等大球体的最紧密堆积。这种方式的堆积，恰好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，而阳离子充填在它们的空隙中。如石盐晶体的结构（图 3－7）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。

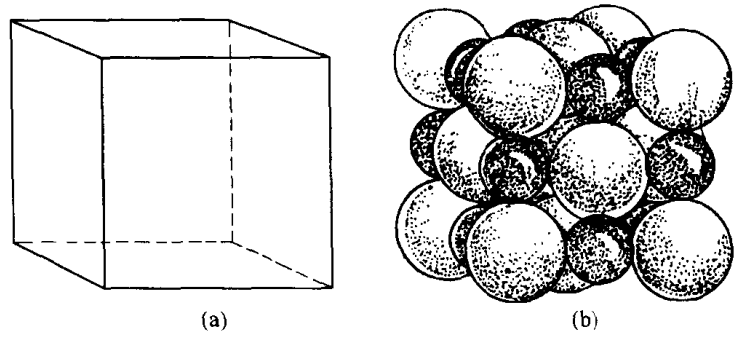


图 3－7 石盐 NaCl 的晶形(a)及质点排列(b)

大球 Cl^- 小球 Na^+

3.4 配位数和配位多面体

晶体结构中，原子或离子总是按一定的方式与周围的原子或离子相接触。每个原子或离子周围最邻近的原子或异号离子的数目称为该原子或离子的配位数。以一个原子或离子为中心，将其周围与之成配位关系的原子或离子的中心连接起来所获得的多面体称为配位多面体。例如在石盐(NaCl)的结构中(图 3－7)，每个 Na^+ 的周围都有 6个 Cl^- 与之相接触，Na^+ 的配位数为 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，而 Cl^- 则位于八面体的 6个角顶上。配位多面体有多种形式，晶体结构常可看做是由配位多面体相互联结而成的一种体系。

在等大球的最紧密堆积中，每个球周围有 12个球，配位数为 12。在离子晶体中，存在着半径不同的阴、阳离子，形成了非等大球的堆积。此时，只有当异号离子相互接触时才是稳定的[图 3－8(a)] 如果阳离子变小，使阴离子有了接触[图 3－8(b)]，结构仍然可以稳定，但已达稳定的极限；如果阳离子更小，使阴、阳离子脱离了接触，这样的结构就是不稳定的了，将引起配位数的改变[图 3－8(c)、(d)、(e)]。

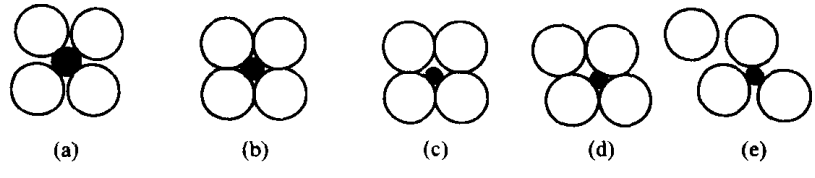
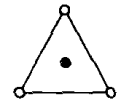
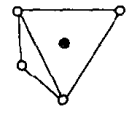
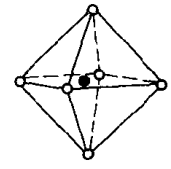
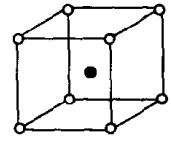
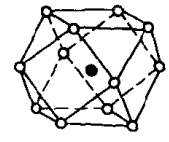


图 3－8 阳离子配位稳定性图解

配位数的大小，从几何观点看，取决于离子的相对大小。当阴离子相同时，阳离子越小，其配位数亦越小。即阴、阳离子大小相差悬殊，配位数愈小；大小愈接近，配位数愈大。

在通常温度和压力的情况下，若离子不发生变形或变形很小时，配位数主要取决于阳离子半径 R_K 和阴离子半径 R_A 的比值,如表 3－4 所示。

表 3－4　阳离子配位数与阳阴离子半径比值 R_K/R_A 的关系

离子半径比值 R_K/R_A	配　位　数	配位多面体的形状
0.000～0.155	2	哑铃状
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	 立方体八面体

配位数稳定的界限(表 3－4)，是用几何方法计算出来的。这种配位数的计算是纯几何学的。在实际晶体结构中，情况要复杂得多。离子的极化作用可使配位数降低。具有共价键的晶体，配位数和配位的形式取决于共价键的方向性和饱和性，而与元素的原子或离子的半径大小及其比值无直接关系。表 3－5 列出了一些具共价键的矿物晶体中原子的配位数、配位多面体的情况。就同一种元素的离子来说,在不同外界条件(温度、压力、介质条件)下生成的晶体中，也可能具有不同的配位数。一般情况是：温度的增高使阳离子的配位数减小，而压力的增大使配位数增高。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黏土矿物中则呈 6 次配位。又如 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 一般呈 6 次配位,但在高压下形成的铁铝榴石和镁铝榴石等矿物中,则呈 8 次配位。实际上，晶体结构中所出现的配位数和配位多面体可有更多的类型（图 3－9)。

表 3-5 某些具共价键的矿物晶体中原子的杂化轨道类型、配位数和配位多面体

配位数(C.N.)	配位多面体形态	共价键的杂化轨道类型	举　例
2	哑铃状(直线状)	sp, dp	辰砂(HgS)中的 Hg
	折 线 状	p^2, ds	自然硫(S)中的 S
3	三 角 形	sp^2, dsp	石墨(C)中的 C
	三方单锥	p^3, d^2p	雌黄(As_2S_3)中的 As
4	正 方 形	dsp^2, d^2p^2	蓝铜矿($Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$)中的 Cu
	四 面 体	sp^3, d^3s	闪锌矿(ZnS)中的 Zn
5	四方单锥	d^2sp^2, d^4s	孔雀石($Cu_2[CO_3](OH_2)$)中的 Cu
	三方双锥	d^3sp	钒铅矿($Pb_5[VO_4]_3Cl$)中的 V
6	三 方 柱	d^4sp, d^5p	辉钼矿(MoS_2)中的 Mo
	八 面 体	d^2sp^3, sp^3d^2, f^2sp^3	锡石(SnO_2)中的 Sn

3.5 矿物中的键型与晶体类型

在晶体结构中,质点之间的相互维系力(结合力),称为化学键。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，即离子键、共价键和金属键。加上存在于分子之间的,较弱的相互吸引力——分子键,共是四种基本键型。

具有不同化学键的晶体，在晶体结构、物理性质和化学性质上都有很大的差异。因此，通常根据晶体中占主导地位的化学键的类型，将晶体结构划分为不同的晶体类型。

3.5.1 金属晶格——金属键

在金属晶格中，作为结构单位的，是失去了外层电子的金属阳离子和一部分中性的金属原子。金属原子释放出来的价电子，作为自由电子弥漫在整个晶体结构中，失去了电子的金属阳离子之间为自由电子所联系，从而形成金属键。但由于运动着的自由电子在某一瞬间属于某个原子，而另一瞬间属于另一个原子，因此，在任何一瞬间看来，在晶体中总是原子、阳离子和自由电子共存。

金属键不具有方向性和饱和性，因而晶格常作最紧密堆积。具有较高的配位数。

具有金属晶格的晶体,由于自由电子的存在,使晶体成为电和热的良导体,不透明、高反射率、金属光泽、延展性好、硬度低、颜色单一。

3.5.2 离子晶格— 离子键

在离子晶格中,作为结构单位的,是失去电子的阳离子和得到电子的阴离子,它们之间靠静电引力相互联系,从而形成离子键。阴、阳离子结合时,一般保持原有的电子层结构,它们的电子云不产生显著的变形。离子皆具有球形对称，因此，离子键不具有方向性和饱和性。离子键的这些特征使离子晶格一般也呈最紧密堆积，具有较高的配位数；为保持电性中和，异号离子间按一定的数量比例配置。

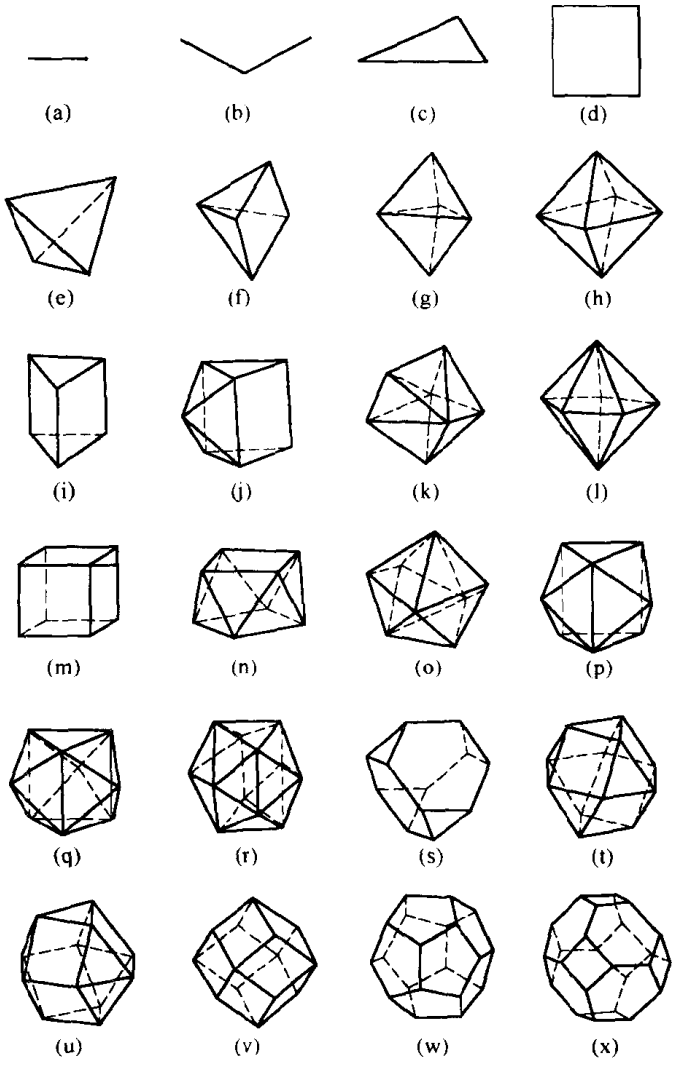


图 3－9　晶体结构中一些配位多面体的形态

(a)哑铃状(2)；(b)折线状(2)；(c)三角形(3)；(d 正方形(4)；(e) 四面体(4)；(f)四方单锥(5)；(g)三方双锥(5)；(h)八面体(6)；(i) 三方柱(6)；(j)一柱面叠加四方单锥的三方柱(7)；(k)三角七顶十面体(7)；(l)五方双锥(7)；(m)立方体(8)；(n)四方反柱(8)；(o)三角十二面体(8)；(p)二柱面叠加有四方单锥的三方柱(8)；(q)三柱面叠加有四方单锥的三方柱(9)；(r 二十面体(12)；(s) 截顶的四面体(12)；(t)立方八面体(12)；(u) 截顶的两三方双锥的聚形(12)；(v)菱形十面体(14)；(w)五角十二面体(20)；(x)截顶的八面体(24)

注："( )"中的数字表示配位数(C.N.)

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透明或半透明，具非金属光泽和不导电（熔化后可以导电）等特征。这类晶体的机械性能、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。

3.5.3 原子晶格——共价键

在原子晶格中，作为结构单位的是中性原子。原子以共价键结合时，每个原子都以共用电子对的方式达到稳定的电子构型。此时，两个原子的电子云发生重叠，因而使介于原子间的电子云密度增高，形成所谓负电桥，把带正电荷的原子核联系起来，从而构成了牢固的共价键（原子键）。由于一个原子形成共价键的数目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某个特定方向上联结，从而使共价键具有了方向性和饱和性。因此，在原子共价晶格中，原子呈最紧密堆积的程度，远比离子晶格为低，配位数也偏小。

一般说来，共价键力相当强大。所以共价键晶体有较大的硬度和较高的熔点，不导电(即使熔化后也不导电),透明至半透明,光泽不强,多呈玻璃一金刚光泽。

3.5.4 分子晶格—— 分子键

分子晶格中，作为结构单元的是中性分子。在分子内部的原子之间通常以共价键相联系。而分子之间则以相当弱的分子键力所维系。分子间的作用力主要有下列三种类型：极性分子定向排列(偶极矩间作用)非极性分子在结构中极化而形成极性分子(诱导作用)分子热运动产生的临时偶极（色散力）。一般说来，分子键没有方向性和饱和性，所以分子之间可以实现最紧密堆积。但是，由于分子不是球形，故最紧密堆积就极其复杂多样。

由于分子键相当弱,所以这类晶体一般熔点低、可压缩性大、热膨胀率高、导热率小、硬度低，电学性质和光学性质变化范围也很大，多数晶体不导电不透明，具非金属光泽。

上面所谈晶格和化学键都是典型情况。事实上，化学键通常都具有过渡性；除此之外，一种晶格中还可以有两种或两种以上的化学键存在，从而形成多键型晶格。具有过渡键型的矿物在自然界相当普遍。共价－离子键型的矿物如闪锌矿 ZnS、石英 SiO_2 等 共价－金属键型的矿物如石墨 C、自然铋 Bi 等 离子－金属键型的矿物如红砷镍矿 NiAs 等 有时甚至是离子－共价－金属的过渡键,如方铅矿 PbS。但最常见的是离子－共价过渡键型。

化学键之间的过渡程度，可以用元素离子的电负性 x 及其差值 Δx 来确定。元素的电负性，它标志着一个元素的原子与其他原子作用时，从后者接受电子的能力。各种元素都有一定的电负性（表 3－6）。

元素的电负性愈高，则该元素的原子接受电子的能力愈强。因此，两个相互作用的原子的电负性之差 Δx，决定着电子移动的情况，因而也就决定着化学键型（图 3－10）。当两种

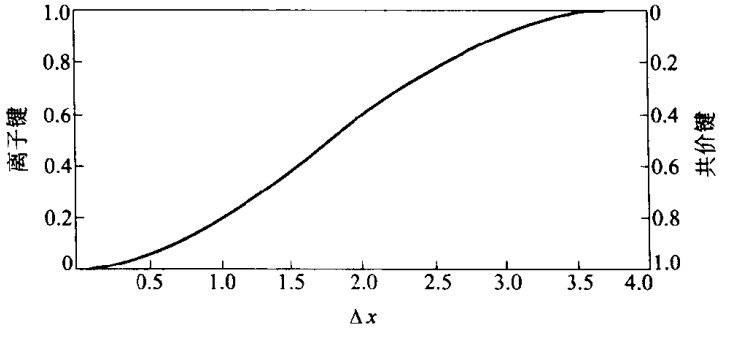


图 3－10 电负性差值(Δx)与键性的关系

表3-6 元素的电负性

H 2.1																He
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.6	V 3^+1.4 5^+1.9	Cr 3^+1.4 4^+2.2	Mn 2^+1.4 4^+1.5	Fe 2^+1.7 3^+1.8	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1^+1.8 2^+2.0	Zn 1.5	Ga 1.5	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.5	Nb 1.7	Mo 4^+1.6 6^+2.1	Tc 5^+1.9 7^+2.3	Ru 3^+2.0	Rh 2.1	Pd 2.0	Ag 1.8	Cd 1.5	In 1.5	Sn 2^+1.7 4^+1.8	Sb 3^+1.8 5^+2.1	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	TR 1.1－1.2	Hf 1.4	Ta 1.7	W 4^+1.6 6^+2.1	Re 5^+1.8 7^+2.2	Os 2.0	Ir 2.1	Pt 2.1	Au 2.3	Hg 1.8	Tl 1^+1.5 3^+1.9	Pb 2^+1.6 4^+1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.4	Pa 1.7	U 4^+1.4 6^+1.9												

镧系元素	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2

元素的电负性差极大(Δx 大于 2～4),则电负性低的原子的价电子向电负性高的原子迁移,并将集中在这个原子上,从而形成离子键 当两种元素的电负性相近时($\Delta x \approx 0$),则两原子间的价电子对称地分布于两原子之间，为两者所共有，从而形成共价键；当两种元素的电负性差值介于上述两者时(Δx 为 0～4),则形成过渡性的化学键,即共价 -离子键型(表 3-7)。

表 3-7 元素结合时形成离子键性的比例（%）与其电负性差值间的关系

$\Delta x(x_A - x_B)$	含离子键性的百分数	$\Delta x(x_A - x_B)$	含离子键性的百分数
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.6	47	3.0	89
		3.2	92

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。例如金红石 TiO_2,先查出 Ti^{4+} 与 O^{2-} 之电负性值,即 x_{Ti}为 1.6,x_O 为3.5,然后两者相减得 Δx 为 1.9,再对照图 3-10,从曲线上可以得知其离子键占 60%,共价键占 40%,属于带共价键特点的离子键。

具多键型的晶体，它们的晶格类型的归属，一般以晶体的主要性质系取决于哪一种键型作为划分依据。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型,而 Ca—O 之间则存在着以离子键为主的键型，但它所表现的一系列物理性质，主要是由离子键所决定的，因而方解石归属离子晶格。

3.6 晶体场理论

在离子晶体结构中，最常见的配位多面体主要有八面体、四面体和立方体。离子进入这些配位体的哪一种，在前面的讨论中，只涉及到离子间的相对大小，相互间作用力和晶格中相结合的一般规律，但这样的考虑不够完善。对于过渡型金属离子来说，还具有其他一些自身的特殊性，用晶体场理论就可以很好地解释这些元素的晶体化学特征。现将晶体场理论简述如下。

3.6.1 原子电子壳中亚层电子轨道

原子的核外电子是成层分布的，自内而外依次分为 K、L、M、N、O、P、Q 等层 层又进一步可划分为 s、p、d、f 亚层；亚层又可分为若干轨道，每个轨道上最多只能容纳自旋相反的两个电子。

亚层电子轨道的形状如图 3-11 所示,s 亚层有一个轨道，呈球形对称。p 亚层有 3 个轨道,每一个轨道都呈哑铃状,分别沿直角坐标 x、y、z 轴伸展,并分别标记为 p_x、p_y、p_z。d 亚层有 5个轨道，每一轨道都包括相互垂直的四瓣(d_{z^2}轨道除外)。根据 5个 d 轨道不同的空间排布,可将其分为两组：一组为 t_{2g} 轨道,轨道瓣在坐标轴之间伸展,包括 3 个轨道 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz},其轨道瓣分别在 x、y 轴间，y、z 轴间和 x、z 轴间伸展。另一组为 e_g 轨道,沿坐标轴

伸展,包括两个轨道,$d_{x^2-y^2}$轨道的轨道瓣沿 x 轴和 y 轴伸展,d_{z^2}轨道的轨道瓣沿 z 轴伸展。

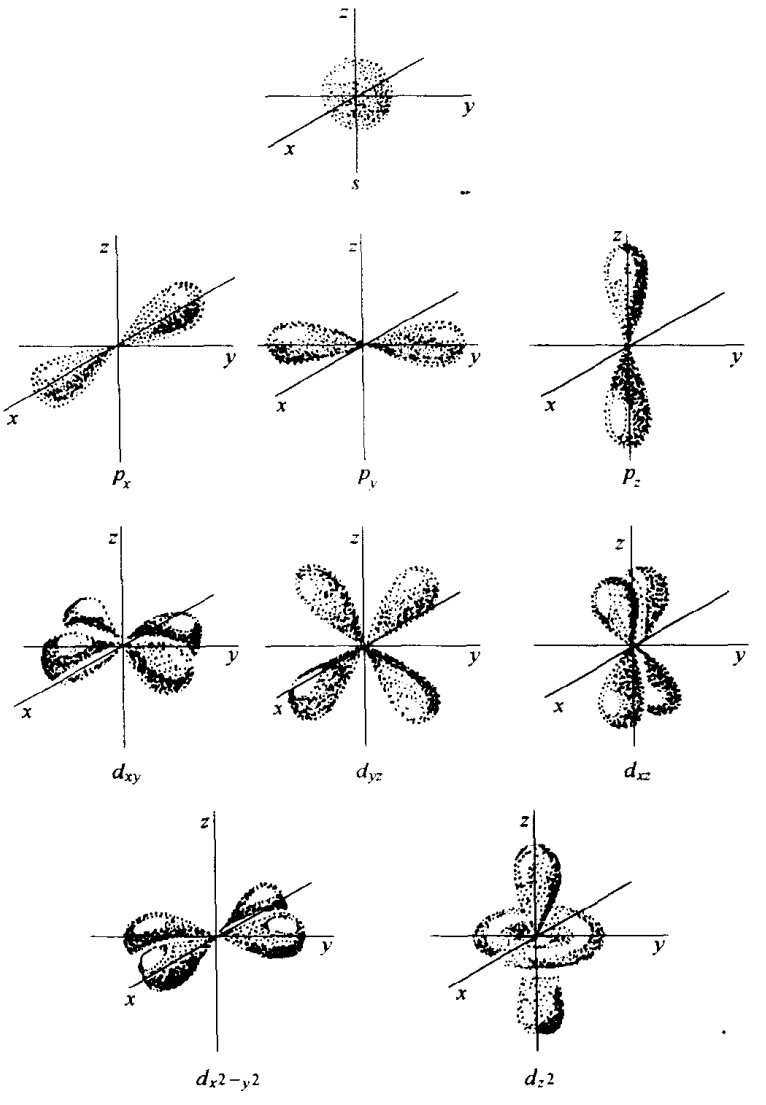


图 3-11　原子的电子壳的 s 轨道、p 轨道和 d 轨道的形状

3.6.2　过渡元素原子的电子层结构

我们知道惰性气体型离子最外层电子的排布为 ns^2 或 ns^2np^6 铜型离子的最外层电子的排布为 $ns^2np^6nd^{10}$,即 s、p、d 亚层被电子所充满。它们的各电子轨道在空间相互迭合时,具有球体的对称性,其在晶体场中所受到的能量效应是不显著的。但过渡元素却与它们不同,其电子层结构特征是 d(或 f)亚层只部分地为电子所充填。如第一系列过渡元素的电子排布的一般形式为:

$$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10\sim1}4s^{1或2}$$

在一个孤立的过渡金属离子中,5个 d 轨道的能量相同(五重简并),电子处于任一轨道的几率相等,但依洪特规则分配,即电子占据尽可能多的轨道,且其自旋方向相同。由于过渡元素的核外电子排布具有未填满的 d 电子层,它们的 d 电子轨道在空间的分布,不具球体的对称性,因而在晶体场中所受到的能量效应是显著的。

3.6.3 晶体场分裂及晶体场稳定能

当过渡元素进入晶体场时，受静电场的影响，即带负点电荷的配位体将对它的 5 个 d 电子轨道施加影响，5个能量相同(五重简并)的 d 轨道将发生分裂，分裂为高能和低能轨道组，其分裂的方式和程度，则取决于配位体的种类和配位多面体的形状。

3.6.3.1 正八面体配位中的晶体场分裂

正八面体配位中，过渡金属离子 d 轨道的方位如图 3－12 所示。

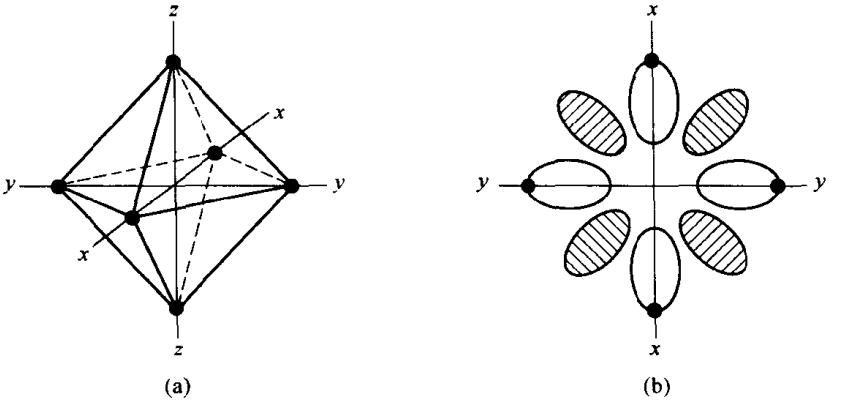


图 3－12 八面体配位中，配位体和过渡金属离子 d 轨道的方位
(a)配位体方位；(b)八面体配位体场的 $x—y$ 平面，过渡金属离子的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道
分别以带线的椭圆和空白椭圆表示，配位体以黑点表示

在正八面体配位中，过渡金属的 5 个 d 轨道都受到配位体负电荷的排斥。但属于 e_g 组的两个轨道 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 的轨道瓣是指向配位体的；而属于 t_{2g} 组的 3 个轨道 d_{xy}、d_{yz} 和 d_{xz} 的轨道瓣是指向配位体之间的。所以，前者的电子被排斥的程度要厉害一些，因此相对于 t_{2g} 轨道而言，e_g 轨道的能量增高了，从而使 e_g 与 t_{2g} 两组轨道产生能量差。这种现象称为晶体场分裂，分裂参数以 Δ_0 表示，如图 3－13 所示。

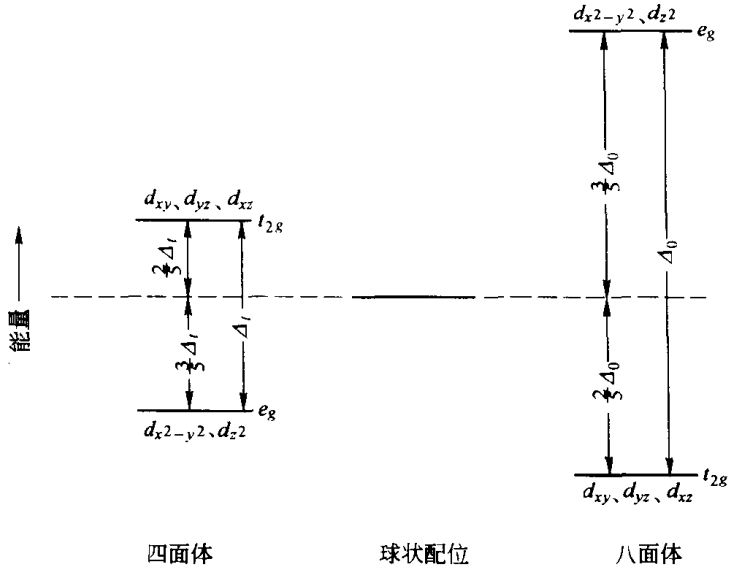


图 3－13 d 电子轨道在正四面体和正八面体场中的分裂

3.6.3.2 四面体配位中的晶体场分裂

四面体配位,如图 3－14 所示。可以把配位体看成是位于相间的立方体的顶点上，这种配位没有对称中心。

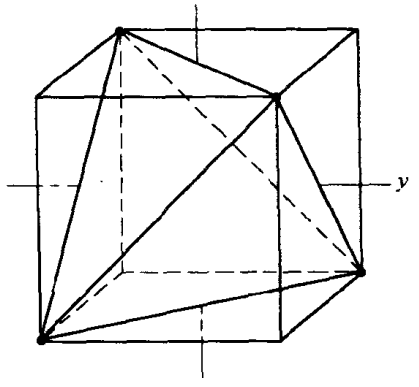


图 3－14 四面体配位中，配位体的分布在四面体配位中配位体犹如分布在立方体的相间的角顶上 在立方体配位中配位体将分布在立方体的全部八个角顶上

在四面体配位中 t_{2g}组轨道的电子被配位体排斥的程度比 e 组厉害一些。即 d_{xy}、d_{yz}、d_{xz}轨道能量升高，d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的能量降低，其能级分裂与八面体配位恰好相反，其分裂的能量间距亦较八面体配位为小。四面体晶体场参数用 $\Delta_t(\Delta_t=\frac{4}{9}\Delta_0)$表示，如图 3－13 所示。

综上所述，可将过渡金属离子在正八面体和正四面体中 5 个 d 电子轨道分裂的情况，以自由离子的 d 轨道能量为零作基准（图 3－13）。与自由离子相比，在正八面体中，t_{2g} 轨道中的每一个电子将使离子的总静电能降低 $\frac{2}{5}\Delta_0$，亦即使离子的稳定性增加 $\frac{2}{5}\Delta_0$；而 e_g 轨道中的每一个电子则使离子能量增高 $\frac{3}{5}\Delta_0$，相当于稳定程度减小 $\frac{3}{5}\Delta_0$。因此，当一个过渡金属离子从自由离子状态进入八面体场中时，它的总静电能盈负相抵所得，称为该离子的晶体场稳定能，缩写为 CFSE(Crystal Field Stalbilization Energy)。在一个过渡金属离子中，d 电子依洪特规则和尽量占据最低能量轨道的原则，从而导致过渡金属离子在弱晶体场和强晶体场分别具有高自旋状态和低自旋状态两种电子构型（表 3－8）。高自旋的 d^3、d^8 和低自旋的 d^6 构型的离子(如 Ni^{2+}、Fe^{2+}、Cr^{3+})在八面体配位中有较高的晶体场稳定能。所以，它们强烈地倾向选择八面体配位。

表 3－8 八面体配位中过渡金属离子的 3d 电子构型和晶体场稳定能

3d 电子数	离子	高自旋状态(弱晶体场)							低自旋状态(强晶体场)						
		3d 电子构型					未成对电子数	晶体场稳定能 CFSE	3d 电子构型					未成对电子数	晶体场稳定能 CFSE
		d_ε			d_γ				d_ε			d_γ			
0	Ca^{2+}, Sc^{2+}, Ti^{4+}						0	0						0	0
1	Ti^{3+}, V^{4+}	↑					1	$\frac{2}{5}\Delta_0$	↑					1	$\frac{2}{5}\Delta_0$
2	Ti^{2+}, V^{3+}	↑	↑				2	$\frac{4}{5}\Delta_0$	↑	↑				2	$\frac{4}{5}\Delta_0$
3	V^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{4+}	↑	↑	↑			3	$\frac{6}{5}\Delta_0$	↑	↑	↑			3	$\frac{6}{5}\Delta_0$
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	↑	↑	↑	↑		4	$\frac{3}{5}\Delta_0$	↑↓	↑	↑			2	$\frac{8}{5}\Delta_0$
5	Mn^{2+}, Fe^{3+}	↑	↑	↑	↑	↑	5	0	↑↓	↑↓	↑			1	$\frac{10}{5}\Delta_0$
6	Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{4+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	4	$\frac{2}{5}\Delta_0$	↑↓	↑↓	↑↓			0	$\frac{12}{5}\Delta_0$

续表 3－8

3d电子数	离　子	高自旋状态(弱晶体场)							低自旋状态(强晶体场)						
		3d电子构型					未成对电子数	晶体场稳定能CFSE	3d电子构型					未成对电子数	晶体场稳定能CFSE
		d_ε			d_γ				d_ε			d_γ			
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	$\frac{4}{5}\Delta_0$	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1	$\frac{9}{5}\Delta_0$
8	Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2	$\frac{6}{5}\Delta_0$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2	$\frac{6}{5}\Delta_0$
9	Cu^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	$\frac{3}{5}\Delta_0$	↑↓	↑↓	↑↓	↓↑	↑	1	$\frac{3}{5}\Delta_0$
10	Cu^{+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0

对于四面体场来说：e_g 组轨道中的每一个电子使离子的稳定性增高了 $\frac{3}{5}\Delta_t$；而 t_{2g} 组轨道中的每一个电子使离子的稳定性减小了 $\frac{2}{5}\Delta_t$。

就任何一个给定的过渡金属离子来说：它在八面体场中的 CFSE 总是大于四面体场中的 CFSE，其超过的那一部分，就称为它的八面体择位能，缩写为 OSPE(Octahedral Site Preference Energy)。它代表了一个位于八面体场中的离子比一个位于四面体场中的同种离子在能量上的降低，或者说是稳定程度的增加。显然，这一能量差将促使离子优先进入晶格中的八面体配位中。

表 3－9列出了氧化物中第一过渡金属系列元素离子的 CFSE 和 OSPE 值，从这些数值可以成功地解释氧化物及硅酸盐中过渡金属离子的占位情况，如在尖晶石族的磁铁矿 $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ 中，因 Fe^{2+} 的八面体择位能(表 3－9)大于 Fe^{3+} 的(0)，所以，Fe^{2+} 占据八面体位置，而 Fe^{3+} 占据四面体位置。

表 3－9　氧化物中过渡金属离子在八面体场和四面体场中的晶体场稳定能(CFSE)与对八面体位置的择位能(OSPE)

离　子	d电子数	CFSE		OSPE
		八面体场/J·mol^{-1}	四面体场/J·mol^{-1}	/J·mol^{-1}
Sc^{3+}	0	0	0	0
Ti^{3+}	1	96715	64476	32238
V^{3+}	2	128534	120161	8373
V^{2+}	3	168309	36425	131884
Cr^{3+}	3	251208	55684	195523
Cr^{2+}	4	100483	29307	71175
Mn^{3+}	4	150306	44380	105926
Mn^{2+}	5	0	0	0
Fe^{3+}	5	0	0	0
Fe^{2+}	6	47729	31401	16328

续表 3-9

离　子	d 电子数	CFSE		OSPE
		八面体场/J·mol^{-1}	四面体场/J·mol^{-1}	/J·mol^{-1}
Co^{3+}	6	188406	108856	79549
Co^{2+}	7	71594	62802	8792
Ni^{2+}	8	122673	27214	95459
Cu^{2+}	9	92946	27632	65314
Zn^{2+}	10	0	0	0

此外，用晶体场理论还能解释某些过渡金属离子氧化物和硅酸盐矿物的磁性、呈色及共生情况。

晶体场理论虽然成功地解释了许多化合物的结构和性质，并在矿物学中取得了不少成功的应用。但这一理论，忽视了过渡金属离子与配位体之间在化学键性质上所可能有的共价键性质。为了克服晶体场理论的缺陷，人们将分子轨道理论引入进来，改进了晶体场理论，称为配位场理论。配位场理论是晶体场理论的发展，它不但考虑了过渡金属离子与配位体之间的静电效应，而且还考虑到了它们相互间共价成键的效应，它可以更确切地解释硫化物的键性问题。

3.7　类质同象

3.7.1　类质同象的概念

晶体结构中某种质点(原子、离子或分子)为其他种类似质点所代替，仅使晶格常数发生不大的变化，而结构型式并不改变，这种现象称为类质同象。

例如在菱镁矿 $Mg[CO_3]$ 和菱铁矿 $Fe[CO_3]$ 之间，由于 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 具有相似的性质，彼此可以互相代替，从而形成一系列 Mg、Fe 含量不同的类质同象混合晶体 菱镁矿 $Mg[CO_3]$—铁菱镁矿 $(Mg,Fe)[CO_3]$—镁菱铁矿 $(Fe,Mg)[CO_3]$—菱铁矿 $Fe[CO_3]$ 等。在这个系列中，矿物结构型式相同，只是晶格常数略有变化。

又如闪锌矿 ZnS 中的锌，可部分地(不超过 26%)被铁所代替，而形成类质同象混合物——铁闪锌矿 $(Zn,Fe)S$。

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，如铁菱镁矿中的铁、铁闪锌矿中的铁等。含有类质同象混入物的晶体称为混合晶体，简称“混晶”。

类质同象混合物是一种固溶体。所谓固溶体是指在固态条件下，一种组分溶于另一种组分之中而形成的均匀的固体，即由固态的溶质均匀地溶解于固态溶剂的晶格中所构成的晶体。它可以通过溶质的质点部分地代替溶剂晶格中的相应质点，并占据其配位位置而形成“代替固溶体”(即类质同象混晶)也可以通过溶质的质点侵入溶剂质点的晶格空隙中，而形成“侵入固溶体”(如各种合金)。

3.7.2　类质同象类型

对于类质同象，从不同的角度出发，可以把它们划分为不同的类型。

3.7.2.1 根据质点代替的程度划分

在类质同象混晶中，若两种质点能以任意比例相互取代，则称为完全类质同象，它们可以形成一个连续的类质同象系列，如上述菱镁矿—菱铁矿系列中镁、铁之间的代替；若两种质点的相互代替局限在一个有限的范围内，则称为不完全类质同象，它们不能形成连续的系列，如上述闪锌矿（ZnS）中，铁取代锌就只能局限在一定的范围之内。

3.7.2.2 根据质点的电价是否相等划分

在类质同象混晶中，凡相互取代的质点的电价相等时，称为等价类质同象。如上述的 Mg^{2+} 与 Fe^{2+}，Fe^{2+} 与 Zn^{2+} 之间的代替；凡相互取代的质点的电价不相等时，称为异价类质同象，如在钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ 与钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 系列中，Na^+ 和 Ca^{2+} 之间的代替以及 Si^{4+} 和 Al^{3+} 之间的代替都是异价的，但由于这两种代替同时进行，代替前后总电价是平衡的。

在异价类质同象代替时，为了保持晶格中电价平衡，相互代替的离子之总电荷必须相等。实现电荷平衡的方式，比较常见的有：

(1)两对异价离子同时代替。如上述钠长石与钙长石系列中，在 $Ca^{2+} \rightarrow Na^+$ 的同时 $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$，即以 $Ca^{2+} + Al^{3+} \rightarrow Na^+ + Si^{4+}$ 成对代替的方式使总电价相等。

(2)电价较高的离子与数量较多的低价离子相互代替。例如绿柱石 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 中 Be^{2+} 可以被 Li^+ 和 Cs^+ 代替，即以 $Li^+ + Cs^+ \rightarrow Be^{2+}$ 的方式使总电荷平衡。由于代替后增加了离子数目，此时，额外增加的阳离子充填在硅氧四体环的巨大空隙中。

(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价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，伴随着 $O^{2-} \rightarrow F^-$，即 $Ce^{3+} + O^{2-} \rightarrow Ca^{2+} + F^-$。

3.7.3 形成类质同象的条件

类质同象代替是否能进行，主要取决于离子或原子本身的性质（半径、电价及离子类型等即内因)和形成时的物理化学条件(温度、压力及介质等即外因)。

3.7.3.1 内因

A 离子或原子的半径

离子或原子半径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重大变化，从几何角度来看，要求相互代替的离子或原子半径的大小不能相差过大。在电价和离子类型相同的条件下，离子在晶格中的类质同象代替能力随着离子半径差别的增大而减小。若以 r_1、r_2 分别代表较大离子和较小离子的半径，则

(1)当 $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ 小于 10%～15% 时，一般形成完全类质同象。

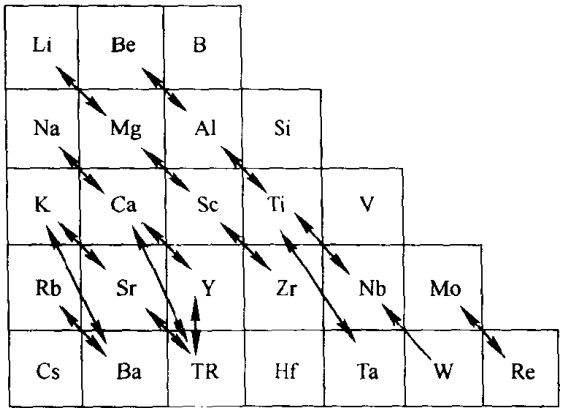
(2)当 $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ 在 15%～25% 时，一般形成不完全类质同象，而在高温时能形成完全类质同象，但当温度下降时，部分固溶体就发生溶离。

(3)当 $\frac{r_1 - r_2}{r_2}$ 大于 25%～40% 时，即使在高温下，也只能形成不完全类质同象，在低温下则不能形成类质同象。

在元素周期表中，从左上方到右下方的对角线方向上，元素的阳离子半径相近，一般右

下方的高价元素，易代替左上方的低价元素，从而形成异价类质同象代替的对角线法则，如表 3－10所示。

表3－10　异价类质同象代替的对角线法则



B　离子的电价

类质同象代替必须遵循电价平衡的原则，才能使晶格结构保持稳定。在异价类质同象代替时，电荷的平衡起着主导作用，而离子半径之差却可允许有较大的变化范围。如斜长石中 Al^{3+} 代替 Si^{4+}，两者半径之差高达 46%，仍能形成类质同象。

C　离子类型

质点类质同象代替时不能改变晶体的键型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，离子类型不同不易互相代替。如 Ca^{2+} 和 Hg^{2+}，半径分别为 10.8nm 和 11.0nm，两者非常接近，但彼此不能相互代替。

3.7.3.2　外因

A　温度

温度升高有利于类质同象的代替，温度下降则使类质同象代替减弱，而且可以使已经形成的类质同象混合晶体分解（固溶体分离）。例如钾长石一钠长石系列 $K[AlSi_3O_8]$—$Na[AlSi_3O_8]$中，由于 K^+（13.3nm）和 Na^+（9.8nm）的离子半径相差很大，只有在高温（900℃以上）条件下，两者才可以混溶，形成类质同象混晶。到低温时，两种组分即发生分解，形成钠长石在钾长石中呈条纹状定向排列的条纹长石。在金属氧化物和硫化物中也有类似情况，例如赤铁矿 Fe_2O_3 和钛铁矿 $FeTiO_3$ 在 675℃以上成为类质同象混合晶体，当温度低于 675℃时，则固溶体离溶 钛铁矿 $FeTiO_3$ 沿磁铁矿 $FeFe_2O_4$ 八面体裂开呈格状分布，是固溶体离溶的产物 斑铜矿 Cu_5FeS_4 和黄铜矿 $CuFeS_2$ 在高于 475℃时形成固溶体，在低于 475℃时固溶体离溶 闪锌矿 ZnS 和黄铜矿 $CuFeS_2$ 在高温条件下形成固溶体，在低温时，立即离溶，使黄铜矿呈乳滴状分布在闪锌矿中（或闪锌矿分布于黄铜矿中）。

B　压力

压力增大，既能限制类质同象代替的范围，又能促使固溶体离溶。这个问题尚有待进一步研究。

C　组分浓度

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，当某种矿物从溶液或熔体中结晶时，若介质中组成该矿物的某一组分的浓度不能满足组成该矿物所需要的数量比时，可由介质中性质相似的其他组分“顶替”，从而形成类质同象混晶。这种类质同象特称为补偿类质同象。例如磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3(F,Cl)$ 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 Sr^{2+}、Ce^{3+} 等呈类质同象进入晶格，以补偿 Ca^{2+} 的不足，因而磷灰石中常可聚集相当数量的稀有分散元素。

3.7.4 研究类质同象的意义

类质同象是矿物中普遍存在的现象，它是引起矿物化学成分变化的一个主要原因。地壳中有许多元素本身很少或根本不形成独立矿物，而主要是以类质同象混入物的形式赋存于与之性质相似的常量元素所组成的矿物晶格中。例如 Cd、In 等经常存在于闪锌矿中，Hf 存在于锆石中，Re 经常赋存于辉钼矿中，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。同时由于类质同象的形成与矿物的生成条件有关，因而类质同象的研究将有助于了解成矿环境。

3.8 有序－无序结构、同质多象与多型

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他外界因素可以是决定晶体结构的主导因素。结构的有序－无序现象，同质多象与多型现象等，就是形成条件决定或影响晶体结构的有力佐证。

3.8.1 有序－无序结构

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 3－15(a)］，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 3－15(b)］，则这样的结构就称为有序结构。

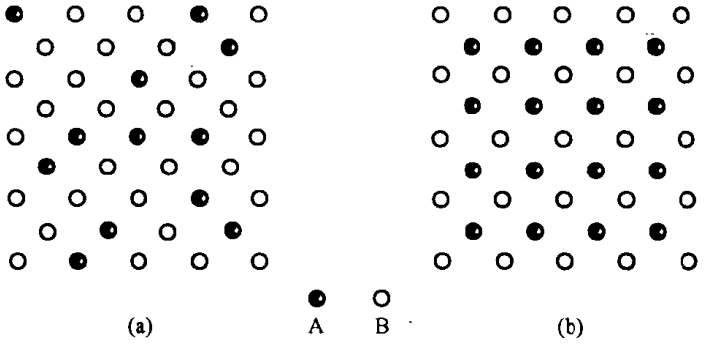


图 3－15 无序(a)与有序(b)结构示意图

例如钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ 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 $T_1(o)$、$T_1(m)$、$T_2(o)$ 和 $T_2(m)$（图 3－16）。当 Al 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,例如高温长石。当 Al 和 Si 在四类位置的分布有规律时，就像 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,例如所谓的微斜长石(低温微斜长石)。

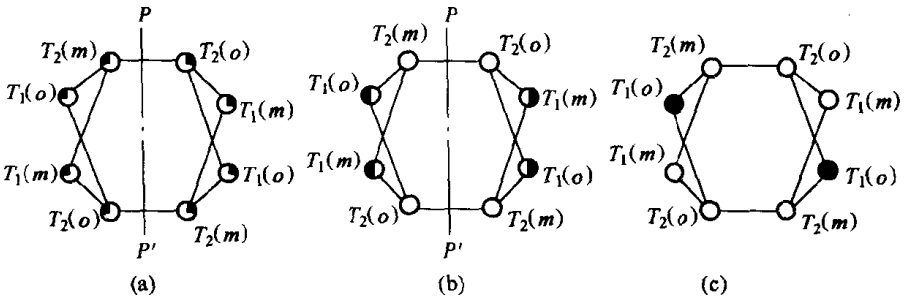


图 3－16　Al 在不同位置上的分布

[在(100)面上的投影 圆圈涂黑的程度相当于 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－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－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－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，晶体为无序结构，属等轴晶系 $\bar{4}3m$ 对称型，$a=0.529$nm 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 3－17),属 $\bar{4}2$ 对称型，$a_0=0.525$nm，$c_0=1.032$nm。

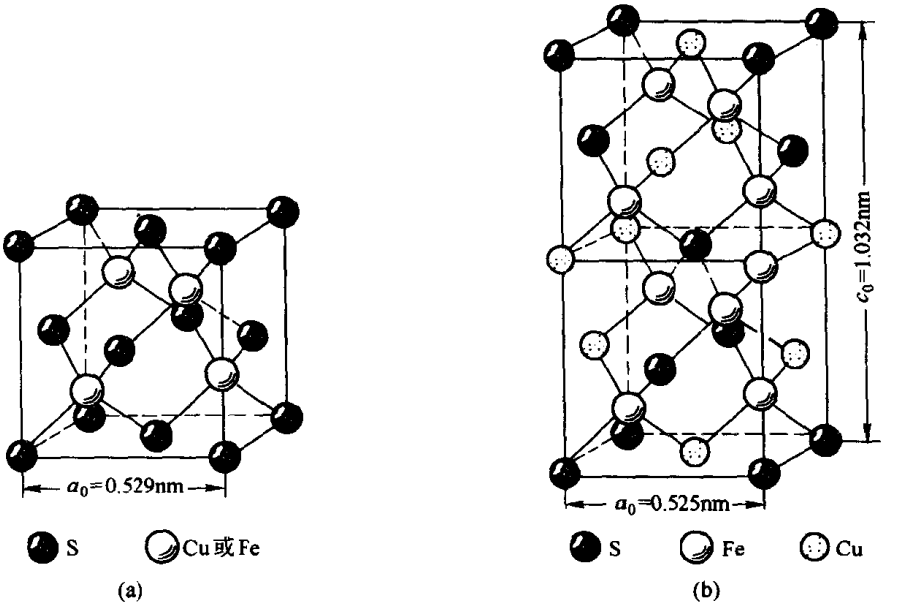


图 3－17 黄铜矿的结构

(a)无序结构；(b)有序结构

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－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，以便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。

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－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－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。在自然界，矿物晶体的有序化可以经历漫长的地质年代。显然，对有序－无序的研究，可以有助于了解矿物的形成温度和形成历史。

3.8.2 同质多象

3.8.2.1 同质多象的概念

同种化学成分的物质,在不同的物理化学条件(温度、压力、介质)下,形成不同结构的晶体的现象，称为同质多象。这些不同结构的晶体，称为该成分的同质多象变体。

例如金刚石和石墨是碳(C)的两个同质多象变体。金刚石生成于高温、高压的地壳深部，石墨主要产于温度、压力较低的变质岩中。它们的晶体结构（图 3－18)和性质(表 3－11)截然不同。

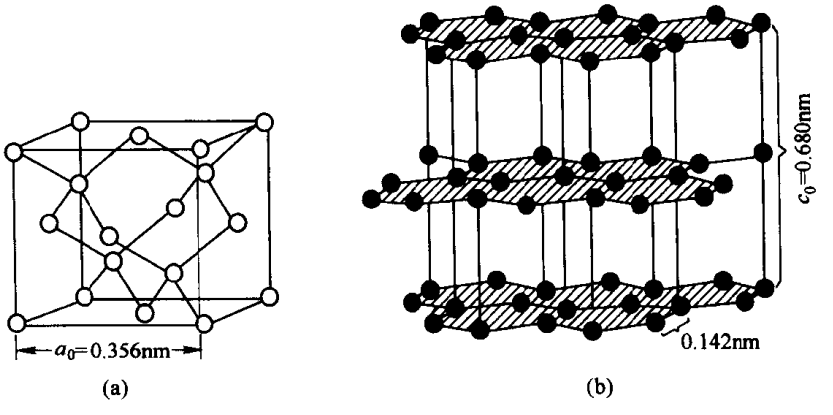


图 3－18 金刚石(a)和石墨(b)的结构

同质多象的每个变体都有它一定的热力学稳定范围。都有各自特定的形态和物理性质。因此,在矿物学中它们都是独立的矿物种。如金刚石、石墨等。

表 3-11 金刚石和石墨的对比

性　质	金 刚 石	石　墨
晶　系	等轴晶系	六方晶系
配 位 数	4	3
原子间距	0.154nm	层内0.142nm,层间0.340nm
键　性	共 价 键	层内共价键、金属键,层间分子键
形　态	八 面 体	六方片状
颜　色	无色或浅色	黑　色
透 明 度	透　明	不 透 明
光　泽	金刚光泽	金属光泽
解　理	平行{111}中等	平行{0001}极完全
硬　度	10	1
密　度	3.55	2.23
导 电 性	不良导体	良 导 体

同种物质的同质多象变体，常根据它们的形成温度从低到高在其名称或成分之前冠以 $\alpha-$、$\beta-$、$\gamma-$ 等希腊字母,依次区别。例如 $\alpha-$石英、$\beta-$石英等。

3.8.2.2 同质多象转变

由于同质多象的各变体是在不同的热力学条件下形成的，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，各变体之间就有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改造式（可逆的)和重建式(不可逆的)两种类型。

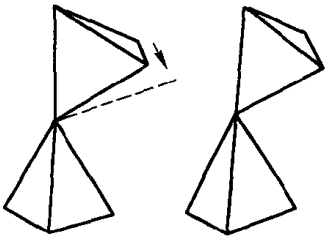


图 3-19 Si-O-Si 连线的偏转

A 改造式转变

当两个变体结构差异转小，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,就可以从一种变体转变为另一种变体，这种转变称为改造式转变。这种转变是在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 $\alpha-$石英(三方)和 $\beta-$石英(六方)之间的转变就属于这种类型。转变时，只是 Si-O-Si 的连线偏转 13°(图 3-19)就可完成，在常压下它们与温度有如下关系：

$$\alpha-\text{石英}\overset{573℃}{\rightleftharpoons}\beta-\text{石英}$$

箭头表示转变的方向，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。

B 重建式转变

当变体结构间差异较大,在转变过程中需要完全破坏原变体的结构,包括键型、配位数和堆积方式等，才能重新建立新变体的晶体结构，这种转变称为重建式转变。重建式转变是不可逆的。转变的速度很缓慢，而且需要外界供给较大的能量，以加速转变的进行。如石墨变为金刚石时，要求原石墨中碳原子的 3个 sp^2 杂化轨道(呈平面三角形配位)和一个 π 轨

道改变成 4 个 sp^3 杂化轨道，以构成一组按四面体取向的与其他碳原子相联系的键（图 3－20)。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。又如从文石到方解石的转变(O^{2-} 的六方最紧堆积转变到立方最紧堆积）也属于这种方式。

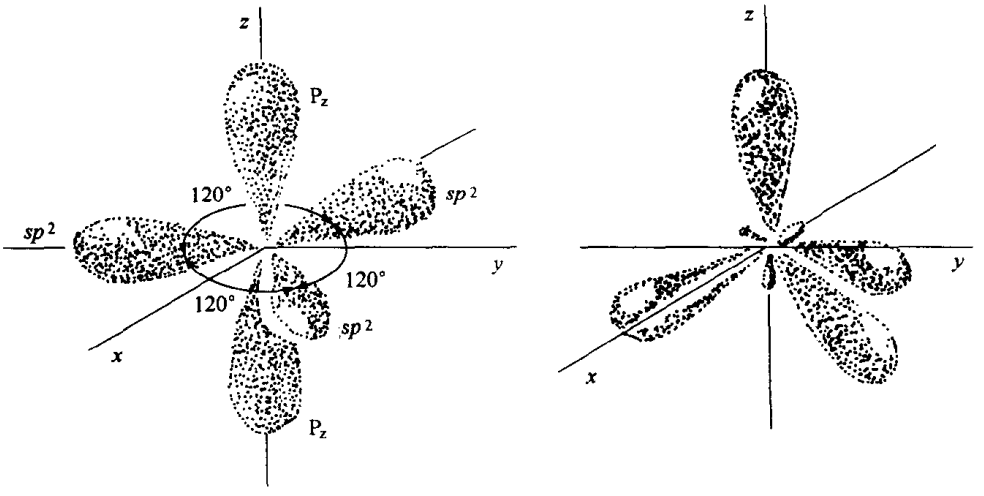


图 3－20　碳由 3 次配位转变为 4 次配位时，
成键电子轨道改变的示意图

同质多象现象在矿物中是较为常见的。由于它们的形成与外界条件关系密切,因此,借助于它们在某些地质体中的存在，可以推测该地质体形成时的物理化学条件。另外，在工业上还可以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原料，如利用石墨制造人造金刚石等。在选矿上，可利用某一变体转变为另一变体后，其性质发生改变这一特性进行选矿。

3.8.3　多型

多型是一种元素或化合物以两种或两种以上层状结构存在的现象。这些晶体结构的结构单元层基本上是相同的，只是它们的叠置顺序有所不同，从而可以构成不同的多型变体。实际上，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。

例如 ZnS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有 154 种不同的多型变体,部分如表 3－12 所列。

从表 3－12 可以看出：

(1)各种多型在平行结构单元层的方向上晶胞参数 a 相等，在垂直结构单元层的方向上晶胞参数 c 则相当于结构单元层厚度的整数倍。

(2)多型的空间群可以是相同时，也可以是不同的。

(3)多型的符号是由一个数字和一个字母组成，数字代表一个重复周期内的结构单元层的层数,字母表示晶系。例如 C(立方)，H(六方)、T(三方)、R (三方菱面体格子)、Q(四方)、O 或 OR(斜方)、M(单斜)等。若重复周期内结构单元层数和晶系都相同,则在字母的

右下角加 1,2 等加以区别。例如 $2M_1$,$2M_2$ 则表示单斜晶系云母的多型。

表 3-12 ZnS 的同质多象和几种简单的多型变体

同质多象变体	多型变体	单位晶胞内结构单位层的堆积顺序	空间群	晶胞参数（均按六方晶胞）	
				a/nm	c/nm
闪锌矿*	3C	A B C	$F\bar{4}3m$	0.381	0.936
纤维锌矿	2H	A B	$P6_3mc$	0.381	0.624
	4H	A B C B	$P6_3mc$	0.382	1.248
	6H	A B C A C B	$P6_3mc$	0.381	1.872
	8H	A B C A B A C B	$P6_3mc$	0.382	2.496
	10H	A B C A B C B A C B	$P6_3mc$	0.382	3.120
	9R	A B C B C A C A B	$R3m$	0.382	2.808
	12R	A B A C B C B A C A C B	$R3m$	0.382	3.744
	15R	A B C A C B C A B A C A B C B	$R3m$	0.382	4.680
	21R	A B C A C A C B C A B A B A C A B C B C B	$R3m$	0.382	6.552

* 正规的立方晶胞 $a=0.53985$nm。

产生不同多型的原因有多种 热力学现象、晶格振动、二级相变及杂质的存在等。如 3T 型白云母形成于高压低温条件，而 $2M_1$ 型白云母的形成则不需要很高压力条件。辉铝矿（MoS_2）常见 2H、3R 型多型变体，但 3R 型辉钼矿更富含 Re。多型现象是具有层状结构晶体的一种普遍特征，无论是自然的抑或人工合成的均是如此。所以它在结晶学、矿物学、固体物理学、冶金学以及材料等学科领域中，都有着重要的意义。

小　结

1. 矿物的晶体化学主要研究晶体的化学组成与晶体结构之间的关系。

2. 矿物晶体结构的表现形式是由原子或离子的性质决定的。根据离子最外层电子的构型，将其分为三种基本类型：

(1)惰性气体型离子。最外层电子是 8 个（s^2p^6）或两个（s^2）电子。

(2)洞型离子。失去电子成为阳离子时，其最外层具有 18（或 18 加 2）个电子。

(3)过渡型离子。失去电子成为阳离子时，其最外层电子数为具有 8 到 18 个电子的过渡型结构。

3. 质点的最紧密堆积可以用球体的最紧密堆积的观点来分析。堆积有两种：等大和不等大球体的紧密堆积。等大球体最紧密堆积有六方最紧密堆积按 *ABABAB*……的规律。另外还有立方最紧密堆积按 *ABCABC*……的规律。等大球体的最紧密堆积中球体间的空隙有四面体空隙和八面体空隙。八面体空隙数与球数相等，而四面体空隙数则是球体的两倍。

4 阳离子的配位数与阳、阴离子半径比值有紧切关系。配位多面体的形状有哑铃状、三角形、四面体、八面体、立方体和立方八面体。

5. 矿物的键性有离子键、共价键、分子键。

6. 过渡金属的晶体化学特征可用晶体场理论解释。该理论的实质是原子核外电子在晶

体场作用下，各轨道上的电子能量是不同的。正八面体的晶体场稳定能总是大于正四面体的晶体场稳定能。

7.矿物在一定条件下晶体构造中的质点可以被类似质点代替。有的是完全代替，有些可以部分代替。

8.在不同的物化条件下，同种化学成分的物质可以形成不同结构的晶体。

思 考 题

3-1 已知镁橄榄石 $Mg_2[SiO_4]$ 晶体结构中，O^{2-} 近似六方最紧密堆积，Mg^{2+} 和 Si^{4+} 分别充填于八面体和四面体两种不同的空隙中。试问：(1)两种阳离子应分别占据哪一种空隙？(2)它们各自占据相应空隙总数的几分之几？

3-2 完全类质同象系列的两端员矿物，它们的晶体结构为什么必定是等结构的？反之，两种等结构的化合物是否都能形成类质同象混晶？为什么？

3-3 为什么同一元素在不同结构，甚至在同一结构中可以出现不同的配位数？

3-4 为什么有些离子如 Ca 和 Hg，Cu 和 Na 半径相近，电价一样，但不能进行类质同象置换？

3-5 写出下列化学成分的同质多象矿物的名称及形成条件：

(1)C；

(2)Al_2SiO_5；

(3)$KAlSi_3O_8$。

3-6 举例说明类质同象概念、条件及其研究意义。

4 矿物的化学成分

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。同时对于许多有用矿物来说，人们就是利用其中的某些化学成分。例如从黄铜矿 $CuFeS_2$ 中提炼铜,从辰砂 HgS 中提炼汞等等。因此，研究矿物时，全面了解矿物的化学成分是很重要的。下面就矿物的化学成分类型、引起矿物成分变化的原因——类质同象、胶体吸附作用以及矿物中水的存在、矿物化学式的书写等,分别介绍如下。

4.1 矿物的化学成分类型

自然界的矿物,就其化学组成来说,可以分为单质和化合物两大类。

4.1.1 单质

由同种元素的原子自相结合组成的矿物，称为单质矿物，即自然元素矿物，如自然金 Au、自然铜 Cu、金刚石 C 等。

4.1.2 化合物

由两种或两种以上不同元素的离子或络阴离子等组成的矿物，称为化合物矿物，化合物按其组成特点又分为：

(1)简单化合物。由一种阳离子和一种阴离子化合而成，如方铅矿 PbS、食盐 NaCl、磁铁矿 Fe_3O_4 等 。

(2)络合物。由一种阳离子和一种络阴离子（酸根）组成的化合物。这种类型的矿物最多。各种含氧盐一般都是络合物，如方解石 $Ca[CO_3]$、重晶石 $Ba[SO_4]$、钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ 等 。

(3)复化合物。由两种或两种以上的阳离子与阴离子或络阴离子组成的化合物。如黄铜矿 $CuFeS_2$、白云石 $CaMg[CO_3]$、绿柱石 $BeAl[Si_6O_{18}]$ 等。

4.2 胶体矿物

4.2.1 胶体矿物的概念

胶体是一种物质的微粒(粒径 100 ~ 10000nm） 分散于另一种物质之中所形成的均匀的细分散系。前种物质称为分散相(或分散质),后种物质称为分散媒(或分散介质)。无论是固体、液体或气体,既可作分散相,也可作分散媒。在胶体分散体系中,当分散媒远多于分散相时,称为胶溶体,而当分散相远多于分散媒时,称为胶凝体。

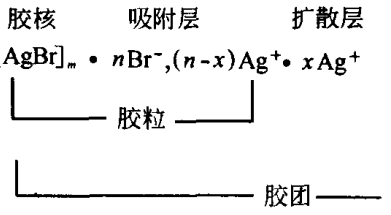
地面上的水常含有大于 100nm 的微粒,因此不是真溶液,而是胶体溶液(即水胶溶体)。固态的胶体矿物基本上只有水胶凝体和结晶胶溶体两类。水胶凝体是由水胶溶体凝结而成,其分散媒是水,分散相是固态的微粒,如蛋白石($SiO_2 \cdot nH_2O$)、褐铁矿($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$)和许多黏土矿物 结晶胶溶体的分散媒为固态晶质,分散相为气体、液体或固体,如乳石英(含气

体分散相)、红色方解石(含 Fe_2O_3 分散相）等。可见，结晶胶体实际就是含有作为机械混入物包裹体的晶体。因此，在矿物学中通常所说的胶体矿物，实际上就是指水胶凝体矿物。

胶体矿物中微粒的排列和分布是不规则和不均匀的，外形上不能自发地形成规则的几何多面体。一般多呈钟乳状、葡萄状、皮壳状等形态，在光学性质上具非晶质体特点，故通常将胶体矿物看做非晶质矿物。但它的微粒本身可以是结晶的，因粒径太细，是一种超显微的晶质(如黏土矿物)。

4.2.2 胶体的吸附作用

胶体质点的比表面积极大，因而具有很大的表面能。为了降低表面能，吸附其他物质就是其中一种途径；同时，多数胶体的分散相质点都是晶质的，因此，它们的表面电性不饱和，称这个微粒为胶核。胶核优先吸附存在于介质中的与自己组成相同（或相似）的离子，在胶核外面形成一个吸附层，构成带一定电荷的胶粒，为了平衡吸附层的电荷，带电的胶粒还要吸附介质中的其他异性离子，这种离子在介质中有一定的自由移动能力，因而形成一个扩散层。例如 AgBr胶团的结构示意如下：



胶核和吸附层合起来称为胶粒。胶核、吸附层和扩散层总合起来称为胶团或胶体粒子。许多硅酸盐矿物中的胶体粒子中，由于 Si^{4+} 被 Al^{3+} 代替以及 Al^{3+}、Fe^{3+} 被 Fe^{2+}、Mg^{2+} 代替，也可使胶核产生负电荷，从而吸附其他阳离子构成胶粒。根据胶粒所带正负电荷的不同，可将胶体分为正胶体和负胶体。地壳中常见的正胶体有：Zr、Ti、Th、Ce、Cd、Cr、Al、Fe^{3+} 的氢氧化物；负胶体有 As、Sb、Cu、Pb 的硫化物，以及高岭石等粒土质点和腐殖质等；有时氢氧化铁也带有负电荷。在自然界中负胶体比正胶体分布广泛。

胶体的选择吸附，是指胶粒在不同溶液中仅能吸附某些与胶粒电荷相反的离子，而对其他物质吸附很少或完全不吸附。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 等元素的络阴离子。胶体的选择性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 吸附 Ni^{2+}、Co^{2+} 等，当它们富集到一定程度时，便有了工业价值。

胶体对离子吸附的选择性，还表现在对一些离子吸附的难易程度不同，进而表现为被吸附离子之间的交换。最常见的是黏土矿物的离子交换现象。一般情况下，阳离子电价愈高，置换能力愈强，一旦被黏土吸附，就难被置换。在电价相等时，置换能力随离子半径增大而增强，因为离子半径愈大，水化能力减小，使水化半径减小，与胶核中的 O^{2-} 的结合键能增加。金属阳离子置换能力按下列顺序递减（其中 H^+ 是例外的）：

$$H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

此顺序称为霍夫曼斯特顺序。由于胶体矿物所具有的强烈吸附性，因此成为胶体矿物化学

成分复杂化的主要原因。但是，胶体矿物化学成分的变化还是有规律可循的。

4.2.3 胶体矿物的形成

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。

4.2.3.1 形成胶体溶液

出露地表的矿物或矿物集合体，在物理风化作用中，由于机械破碎或磨蚀而形成胶粒大小的质点，当它们分散于水中即成为胶体溶液(水胶溶体)。或因化学风化作用，使原生矿物分解成离子或分子状态，然后进一步饱和聚集而成。胶体溶液是形成胶体矿物的物质基础。

4.2.3.2 胶体溶液的凝聚

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。

滨海地带形成的赤铁矿、硬锰矿、胶磷矿、燧石等，岩石风化壳中的铝土矿、褐铁矿、孔雀石、硅孔雀石，以及氧化带潜水面以下形成的辉铜矿都是胶体作用的产物，有时还形成大规模的矿床。

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，如蛋白石 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 变为石髓、石英 SiO_2 等。这种转化过程，称之为胶体的老化或陈化。

4.3 矿物中的水

在很多矿物中，水是很重要的化学组成之一，并且它对许多矿物的性质有很重要的影响。但是，水在矿物中的存在形式并不相同。按水在矿物中存在形式和它在晶体结构中的作用，可将水分为吸附水、结晶水、结构水三种基本类型。此外，还有两种过渡类型，即沸石水和层间水。

4.3.1 吸附水

吸附水以中性水分子(H_2O)存在，不参与组成矿物的晶体结构，而是被机械地吸附于矿物颗粒表面或缝隙中。吸附水不属于矿物的化学成分，不写入化学式。它们在矿物中的含量不定，随温度、湿度而变。常压下，当温度达到 100～110℃时，吸附水就全部从矿物中溢出而不破坏晶格。

含在水胶凝体中的胶体水，作为分散媒被微弱的联结力附着在胶体的分散相的表面，这是吸附水的一种特殊类型。胶体水是胶体矿物本身固有的特征，应当作为一种组分列入矿物的化学成分，但其含量变化很大，如蛋白石 $SiO_2 \cdot nH_2O$(n 表示 H_2O 分子含量不固定)。

4.3.2 结晶水

结晶水以中性水分子(H_2O)存在于矿物中，参与组成矿物的晶格，有固定的配位位置，是矿物化学组成的一部分。结晶水分子的数量与矿物中其他组分的含量成简单的比例关系。

结晶水往往存在于具有大半径络阴离子的含氧盐矿物中。如石膏 $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$、胆矾

$Cu[SO_4]\cdot 5H_2O$ 等。某些矿物中的结晶水以一定的配位形式围绕着阳离子（有时也围绕阴离子）形成所谓的结晶水化物。如六水硫镍矿 $Ni[SO_4]\cdot 6H_2O$ 中，因 Ni^{2+} 的离子半径（7.7nm）很小，而 $[SO_4]^{2-}$ 的半径（29.5nm）较大，二者相差很大（21.8nm），不能形成稳定的晶格。于是，在不改变 Ni^{2+} 离子电价的前提下，借助 6 个水分子来包围 Ni^{2+}，形成水化阳离子 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 以增大半径，再与 $[SO_4]^{2-}$ 形成稳定的晶格。结晶水，由于受到晶格的束缚，结合较牢固。因此，要使它从晶格中释放出来，就需要有较高的温度，但一般不超过 600℃，通常为 100～200℃。

一些含结晶水的矿物，由于其中结晶水与晶格联系的牢固程度不同。因此，在加热过程中，从晶格中析出结晶水的温度也不相同。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都释放出来，例如芒硝（$Na_2[SO_4]\cdot 10H_2O$）在 33℃ 以上时，其中 10 个结晶水全部溢出，此时芒硝便变成无水芒硝（$Na_2[SO_4]$）而有的则不然，失水过程可表现出分期性，例如石膏（$Ca[SO_4]\cdot 2H_2O$），从 80℃开始脱水，到 120℃时，脱去原结晶水的 3/4，这时它便成了半水石膏（$Ca[SO_4]\cdot \frac{1}{2}H_2O$），当温度继续升高到 150℃时，半水石膏中的水全部脱去之后，它便蜕变成为硬石膏（$Ca[SO_4]$）。

由上述两例可见，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，而重建新的晶格成为另一种矿物。

4.3.3 结构水

结构水也称化合水。是以 $(OH)^-$、H^+ 或 $(H_3O)^+$ 离子的形式参加矿物晶格的水，其中尤以 $(OH)^-$ 最为常见。如滑石（$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$）、高岭石（$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_3$）、水云母（$(K,H_3O)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$）等中的水，就属于这种类型。

结构水在晶格中占有固定的位置，在组成上具有确定的含量比。由于与其他离子的联结相当牢固，因此，需要较高的温度（大约在 600～1000℃之间）才能溢出，如高岭石的失水温度为 580℃，滑石则为 950℃。由于结构水是占有晶格位置的，所以失水后，晶格完全被破坏。

4.3.4 沸石水

沸石水是存在于沸石族矿物中的中性水分子。沸石的结构水有大小不等的空洞及孔道，水就占据在这些空洞和孔道中，位置不十分固定。水的含量随温度和湿度而变化。由于沸石结构中，其空洞和孔道的数量及位置都是一定的，所以含水量有一个确定的上限值。此数值与矿物其他组分的含量成简单的比例关系。

沸石族矿物，当加热至 80～400℃范围内，水即大量溢出，失水后原矿物的晶格不发生变化，只是它的某些物理性质——透明度、折射率和比重等随失水量的增加而降低。失水后的沸石仍能重新吸水，恢复原有的物理性质。可见沸石水具有一定的吸附水的性质，但是含水量的这种变化是有一定范围限制的，当超过这一范围时，晶格将有所变化，脱水后就不再能够吸水复原。

4.3.5 层间水

层间水是存在于某些层状结构硅酸盐的结构层之间的中性水分子。它参与矿物晶格的

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，其结构层本身，电价并未达到平衡，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他金属阳离子，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。水的含量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+} 时，则经常形成两个水分子厚的水层。此外，它的含量还随外界温度、湿度的变化而变化，常压下当加热至 110℃时，水大量溢出，结构层间距相应缩小，晶胞轴长 C_0 值减小，矿物的比重和折射率都增高；在潮湿的环境中又可重新吸水。可见，层间水也具有一定的吸附水性质。

矿物中含有各种不同形式的水，同一种矿物中，也可以存在几种不同形式的水。研究水在矿物中存在形式的最好方法是差热分析法。同时，也可用红外吸收光谱、X 射线衍射等配合进行。

4.4 矿物的化学式

将矿物的化学成分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计算出来的。其表示方法有两种，即实验式和结构式(晶体化学式)。

4.4.1 实验式

只表示矿物化学成分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。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 $3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$ 。

实验式的计算方法：先用单矿物化学全分析所得的各组分质量分数除以各相应组分的原子量(或分子量)，将所得的各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，即得实验式(表 4－1 和表 4－2)。

表 4－1 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 4－2 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	14.01/25.0	0.5602	3	$3BeO\cdot Al_2O_3\cdot 6SiO_2$
Al_2O_3	19.26	19.26/102.2	0.1883	1	或归并成
SiO_2	66.37	66.37/60.3	1.1007	6	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$
合　计	99.64				

用实验式表示矿物的化学成分，计算简单书写方便，便于记忆。但是，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,就不存在独立的 BeO、Al_2O_3 和 SiO_2 的分子。为了克服实验式的弊端，目前在矿物学中普遍采用的是结构式。

4.4.2 结构式（或称晶体化学式）

结构式是一种既能表明矿物中各组分的种类及其数量比，又能表明各组分在晶体结构中的相互关系的化学式。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(具体计算过程略去)。

结构式的书写方法如下：

(1)对于由单质元素构成的矿物，用元素符号表示，如自然金——Au,金刚石——C。若有类质同象代替,则按数量多少排列,用圆括号括起来,并用逗号分开,如银金矿——(Au,Ag)。

(2)对于金属互化物，按金属性递减的顺序从左至右排列，如砷铂矿——PtAs。

(3)对于离子化合物，书写的基本原则是阳离子在前，阴离子在后。具体的书写方法和意义如下：

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 $CaMg[CO_3]_2$ 当阳离子为同一元素而具不同价态时,则按电价由低至高排列,如磁铁矿 $FeFe_2O_4$（即 $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$）。

2)阴离子或络阴离子写在阳离子的后面，络阴离子要用方括号 [] 将它括起来，如方解石 $Ca[CO_3]$,透辉石 $CaMg[Si_2O_6]$。

3)若有附加阴离子时，通常将它写在主要阴离子或络阴离子的后面，如磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3(F,Cl)$。

4)互为类质同象代替的离子,用圆括号()括起来,它们中间用逗号‘,’分开,含量多的元素写在前面，少者在后。如铁闪锌矿(Zn,Fe)S。

矿物中水的书写方式：

(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,写在与之相联系的阳离子后面,如 $Ni(H_2O)_6[SO_4]$。

(3) 沸石水，写在化学式的最后，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，用圆括号括起来，写在可交换的阳离子后面，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，在化学式中不予表示。胶体水应表示出来。因为含量不定，故以 nH_2O 或 aq 表示,写在化学式最后,也用圆点分开,如蛋白石 $SiO_2\cdot nH_2O$ 或 $SiO_2\cdot aq$。

4.4.3 结构式计算

结构式计算最常用的是以氧原子数为基准的氧原子计算法。现举例说明具体计算步骤（表 4-3)。

表 4-3 某地透辉石的晶体化学式计算表

组　分	质量百分比	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	0.0090	0.0180	0.0090	0.019
Al_2O_3	2.54	0.0249	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	0.0180	0.039
H_2O	0.11				
总　和	100.18		2.7173		

注：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。

(1)将各组分质量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：

$$(Ca_{0.96}Na_{0.04})_{1.00}(Mg_{0.82}Fe^{2+}_{0.06}Fe^{3+}_{0.05}Al_{0.03}Ti_{0.02}Mn_{0.02})_{1.00}[(Si_{1.92}Al_{0.08})_{2.00}O_{6.00}]$$

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。

4.5 地壳的化学成分及元素的地球化学特征

4.5.1 地壳的化学成分

矿物是地壳中所进行的地质作用的产物，它是地壳中各种化学元素分散、聚集、迁移、运动的结果。地壳的化学成分是矿物成分的基础，矿物成分是地壳化学成分的一种体现。

元素周期表中的元素在地壳中的含量是极不均匀，差异很大。元素在地壳中的平均含量称为“克拉克值”，用质量百分比表示。在地壳总重量中，氧的克拉克值最高，为 47%，几乎占地壳总重量的 1/2。硅的克拉克值为 29.5%，约占地壳总重量的 1/4。元素氧、硅与元素铝、铁、钙、镁、钾及钠等一起构成氧化物和含氧盐矿物。由于元素在地壳上分布的不均匀性，所以它们的分布状态不同。有些元素趋于集中，形成独立的矿物，甚至聚集成矿床，被称为聚集元素。而另一些元素则趋向于分散、称为分散元素。例如锑、金、银等元素克拉克值极低，但它们却可以形成独立的矿物，并可以富集为矿床，而铷、铯、镓、钪等元素的克拉克值远远高于它们，但却趋于分散，不易聚集成矿，甚至很少能形成独立的矿物，而常常仅作为微

量的混入物赋存于主要由其他元素组成的矿物中。

4.5.2 元素的地球化学分类及其在矿物成分中的组合

元素在矿物中的结合主要取决于两种因素：(1)元素本身的性质，即元素的原子结构(主要是电子层的结构）及其特性；(2)受到矿物结晶时的物化环境中的影响，即矿物中元素的结合受到地质环境、物理化学条件的控制。

元素的地球化学分类是元素在元素周期表的分类的基础上，进一步按元素的地球化学行为和元素在矿物中组合的特征进行分类。

4.5.2.1 惰性气体族

氦、氖、氩、氪、氙和氡，这些元素具有稳定的 8 电子外层（氦的外层电子数为 2)。这说明它们的化学惰性，一般仅作为气体单质存在于大气中。

4.5.2.2 氢

在还原状态下，它成为原子状态的气体；在氧化状态下，它形成$[OH]^-$离子，成为某些含氧盐和氢氧化物的组成部分。有时它组成中性的 H_2O 分子参与晶格。

4.5.2.3 主要造岩元素族

锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡、铝和硅元素属于这一族。这些元素可以形成具有稳定的 8 电子（s^2p^6)外层(部分为 2电子外层）的惰性气体型离子。它们有着较大的半径，较弱的极化能力。这些元素的原子与阳离子半径有较大的差异，它们有着强烈的形成离子的趋势，从而易以离子键与阴离子相结合。这些元素常与氧结合形成氧化物或含氧盐（特别是硅酸盐)，组成大部分的造岩元素。它们属于“亲石元素”，也称为“造岩元素”或“亲氧元素”。

硅与氧结合形成石英，并且与钠、钾、钙、镁、铝一起结合形成硅酸盐(如长石、云母、辉石、角闪石、橄榄石、霞石、绿帘石、绿泥石、柱石、蛇纹石以及其他)、元素 Ca还可以与氧、碳一起形成碳酸盐(如方解石等等)，构成了主要的造岩矿物，这些矿物占地壳总质量的 95%。这些元素还形成卤化物矿物(如石盐、钾盐、萤石等)。

铷、铯、锶和钡的克拉克值较低，常呈分散状态，在矿物中成类质同象混入物存在。如含铷、铯的长石，云母以及铯的独立矿物铯榴石等见于伟晶岩；锶常为斜长石的类质同象混入物；而钡除见于长石中外，它的独立矿物石($BaSO_4$)则常见于沉积岩和热液矿床中。

锂和铍具有小的离子半径，多见于伟晶作用所形成的矿物中。锂为锂辉石、锂云母、锂磷酸盐等矿物的主要组成成分；铍则大部分含于绿柱石、金绿宝石、似晶石、日光榴石、香花石等矿石中。

4.5.2.4 矿化剂族

硼、碳、氧、氟、磷、硫和氯是这族矿物。它们主要是形成简单的阴离子或络阴离子，因而对各种盐类矿物的形成起着重要的作用。它们的另一特点是这些阴离子大部分可与阳离子形成比较易溶的和易挥发的化合物，因此对岩浆期后形成的金属矿床中所特有的许多金属的搬运和富集起着巨大的作用。

硼、氟、氯、硫和碳(以 CO_2 的方式）与水相伴成气体大量出现于火山喷气中，并相应地形成与火山喷气有关的矿物，如自然硫、某些硫化物、NaCl等多种氯化物、氟化物以及碳酸盐矿物等。在有相当深度的条件下，它们往往可与围绕侵入体的岩石发生强烈的变质作用，形成接触变质矿物；在深度很大的岩浆体中，又促进了伟晶岩矿物的形成。在外力作用过程

中形成各种含氧盐及盐类矿物。

硼除见于伟晶岩矿物(如电气石)外,常成含水硼酸盐(主要是钠和钙的含水硼酸盐)出现于含硼盐层中，它的出现常与火山活动有关。

碳除了形成金刚石和石墨外，还主要与造岩元素和部分的铁、锰等元素形成碳酸盐，广泛存在于外力作用以及部分热液作用的产物中。

氮和氧是大气的组成部分。氮还可以成为硝酸盐矿物的组成成分。

在自然界中,有些元素易与氧结合,为亲氧元素,而有些却易与硫结合,具有亲硫性。这主要是由这些元素本身的特点和氧、硫的性质决定的。相比之下，氧具有较大的电负性，易与接受电子而形成为阴离子，同时氧的半径较小，对阳离子有大的亲和力，氧易与阳离子结合并以离子键相连接。而元素硫,电负性较小,半径较大,更易作为配位键的给予体,与那些不易失去电子的元素形成共价结合。

在岩石圈内，愈接近地表氧的含量愈高。在地下深处多以低价铁的硅酸盐或硫化物为主,而在地表处由于氧化作用强烈,大多形成新的氧化物、氢氧化物、硫酸盐及其他富氧的化合物。

硫离子由于电负性小（相对于氧来说），半径较大，故倾向于与亲硫的重金属元素相结合，形成带有明显共价键或金属键特征的化学键。硫离子随氧化程度的加强产生如下的变化：

$$S^{2-} \rightarrow [S_2]^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{4+} \rightarrow S^{6+}$$

S^{2-} 在较强的还原条件下是相对稳定的，可形成方铅矿（PbS）、磁黄铁矿（$Fe_{1-x}S$）、辰砂(HgS)等简单硫化物。

$[S_2]^{2-}$ 是黄铁矿和白铁矿的组成成分，两个负电荷属于两个硫离子，说明硫离子被氧化了，也说明黄铁矿是在比磁黄铁矿氧化较强的条件下形成。

S^0 是中性的,是硫离子的进一步氧化产物,在高温时以气体的形式出现、低温时则结晶成自然硫。

S^{4+} 和 S^{6+} 是在显著氧化条件下产生的,S^{4+} 可以 SO_2 的气体，可见于火山作用的喷气之中。而由 S^{6+} 形成的硫酸盐，则主要是表生作用的产物。

氟和氯是岩浆中易挥发组分，可见于火山作用的喷气中。它们也可以参加到硅酸盐矿物(如黄玉、云母)或磷酸盐矿物(如磷灰石)之中,以附加阴离子的形式存在。

磷主要是以磷酸盐矿物的形式存在。

4.5.2.5 铁族元素

钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴和镍为铁族元素。这些元素在周期表中的位置及性质介于造岩元素和造矿元素之间的过渡地位，称为过渡元素。它们形成的离子外层具有 8～18 个电子，属于惰性气体离子和铜型离子之间的过渡类型。

钴和镍主要呈硫化物及其类似化合物的形式出现,显示出了明显的亲硫性。铁、锰既可以形成氧化物又可形成硫化物。如铁的氧化物(如磁铁矿、赤铁矿)和硫化物(如黄铁矿)在自然界分布都十分广泛。锰多以氧化物的形式出现，但当富硫时，也可以生成硫锰矿。铁、锰既亲氧又亲硫，显示出双重特性。

钇、钛、钒、铬倾向于同氧结合,其中钪主要呈分散状态出现于硅酸盐矿物中。

4.5.2.6 稀有金属元素族

钇、稀土、锆、铅、铌和钽为本族元素。这些元素可以出现于某些稀有元素矿物中。可以形成复杂氧化物或含氧盐。可以以矿物的主要成分还可以以类质同象代替的形式存在。

4.5.2.7 放射性元素

钫、镭、锕、钍、镤和铀是这族元素。它们可以以硅酸盐和氧化物矿物形式存在,同时也可以呈类质同象的形式存在。在氧化条件下常形成各种含氧盐。

4.5.2.8 钨钼族

钨、钼、锡和铼。钨和钼在成因上与酸性岩浆有关，多为高温热液作用的产物。钨主要形成氧化物 [如黑钨矿($MnFe)WO_4$]和钨酸盐(如白钨矿 $CaWO_4$)。钼则主要成为硫化物（如辉钼矿 MoS_2)。铼常以类质同象代替的形式出现于辉钼矿中。

4.5.2.9 铂族元素

钌、铑、钯、锇、铱和铂属于这族元素。在自然界中它们常以自然金属形式存在,有时也可以呈硫化物、砷化物形式存在。

4.5.2.10 金属矿床成矿元素族

铜、银、金、锌、镉、汞、镓、铟、铊、锗、锡和铅属于这族元素。这族元素常形成金属矿床，故称为造矿元素。这些元素的离子的最外层具有 18 个电子,称为‘ 铜型离子 ”。由于这些元素倾向于与硫结合，形成各种硫化物，因此又称为亲硫元素。金多以单质的形式出现，少数情况下形成碲化物等。锡在自然界多以氧化物的形式出现（锡石 SnO_2),只有在还原条件下才形成两价锡的硫化物。

4.5.2.11 半金属和重矿化剂族

砷、锑、铋、硒、碲和钋属于这族元素。半金属砷、锑、铋可与硫结合成为络阴离子,再与铜、银、铅等阳离子结合成为硫盐矿物。另外，也可以作为简单硫化物出现。在还原条件下可以形成单质的自然金属。

硒可以在硫化物中代替硫,以类质同象形式出现,碲可与铋、铅、汞、金、银、铜等结合成为独立矿物。

4.5.2.12 重卤素族

溴、碘和砹是这族元素。溴、碘可呈分散状态成为含氯矿物的类质同象混入物。一部分也可以稀有的溴化物和碘化物的形式见于若干金属矿床的氧化带、在沙漠气候的强氧化条件下,可以形成铜、钙、铅的可溶性碘酸盐。

小　　结

1.矿物的化学成分类型可以分为单质和化合物。后者又可分为简单化合物、络合物及复化合物。

2 胶体矿物的特点：

(1)个体小

(2)吸附性强。由于矿物的比表面积大,表面能大,故通过吸附作用来降低表面能,以达到稳定的目的。

(3) 胶体对离子吸附具有选择性。

3.矿物中水的形式有：

(1)吸附水。不属于矿物的化学成分，含量变化很大，以中性水分子形式存在。

(2)结晶水。存在于矿物中，在晶体中有固定的位置，含量有一定的比例关系，以中性水分子形式存在。

(3)结构水。以$(OH)^-$、H^+、$(H_3O)^+$形式参加到矿物晶体中，在矿物中有固定的位置，具有一定的含量比。

(4)沸石水。存在于沸石矿物中的中性水分子，它占据在沸石的空洞和孔道中，位置不十分固定。

(5)层间水。以水分子形式出现于层状硅酸盐的结构中，水含量有变化。

思 考 题

4-1 离子类型划分的依据是什么？三种离子类型的电子层结构有何特点？

4-2 试说明自然界中胶体的特点，胶体矿物的主要特点。

4-3 举例说明水在矿物中的作用，不同形式的水在晶体化学中的表示方法。

4-4 试分析化学式的含义：

(1)白云石 $CaMg[CO_3]_2$ 和镁方解石$(Ca,Mg)[CO_3]$；

(2)蓝晶石 $Al_2[SiO_4]O$ 和矽线石 $Al[AlSiO_5]$；

(3)铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 和铬铅矿 $Pb[CrO_4]$；

(4)白云母 $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$；

(5)霞石 $Na[AlSiO_4]$和硬玉 $NaAl[Si_2O_6]$。

5 矿物的物理性质

矿物的物理性质取决于矿物本身的化学成分和内部结构。所以不同的矿物都具有特定的物理性质。人们可以借助矿物物理性质的差异来识别矿物、利用矿物和寻找矿物资源。例如，人们利用金刚石的荧光性对其进行手选；利用石英的压电性在电子工业中作振荡器件；利用沸石的吸附性除去废水中的放射性元素，重金属离子等。随着科学技术的发展，矿物将作为一种材料资源不断被开发利用，促进国民经济和高科技的发展。所以，研究矿物的物理性质有着极为重要的现实意义。

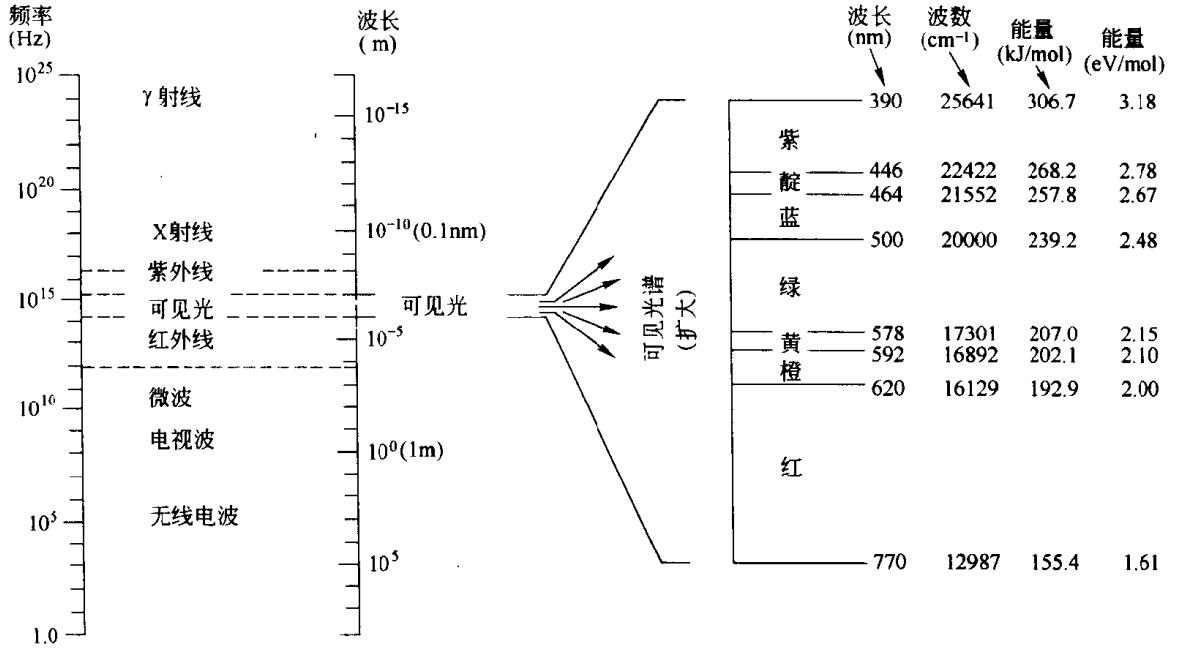
矿物的物理性质,包括矿物的光学性质、力学性质、矿物的其他物理性质等。

5.1 矿物的光学性质

矿物的光学性质主要是指矿物对光线的吸收、反射和折射时所表现的各种性质，以及由矿物引起的光线干涉和散射等现象。用肉眼能观察到的矿物光学性质有矿物的颜色、条痕、光泽和透明度等。这些性质相互之间有着密切的内在联系。

5.1.1 颜色

颜色是矿物的重要光学性质之一。不少矿物具有鲜艳的颜色，如孔雀石的绿色、蓝铜矿的蓝色、斑铜矿的古铜色等，对这些矿物来说，其颜色的差异是最明显、最直观的物理性质，对鉴定矿物具有重要的实际意义。



注：10000Å =1000nm=28.59kcal/mol=119.621kJ/mol=1.24eV/mol

图 5－1 电磁波谱

其中把可见区域扩展了以便表明颜色、波长、波数和能量间的关系

矿物的颜色，主要是由于矿物对可见光选择性吸收的结果。可见光波波长约在 390～770nm 之间，其间波长由长至短依次显示红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等色。它们的混合色就是白色。不同颜色的光波，一般用波长表示，可以纳米(nm)为单位，也可用波数(cm^{-1})为单位来表示。如果以能量表示时，则用电子伏特(eV)表示(图 5－1)。

当矿物受白光照射时，便对光产生吸收、透射和反射等各种光学现象。如果矿物对光全部吸收时，矿物呈黑色；如果对白光中所有波长的色光均匀吸收，则矿物呈灰色；基本上都不吸收则为无色或白色。如果矿物只选择吸收某些波长的色光，而透过或反射出另一些色光，则矿物就呈现颜色。矿物吸收光的颜色和被观察到的颜色之间为互补关系（图 5－2）。例如，照射到矿物上的白光中的绿光被矿物吸收，矿物即呈现绿色的补色一红色。

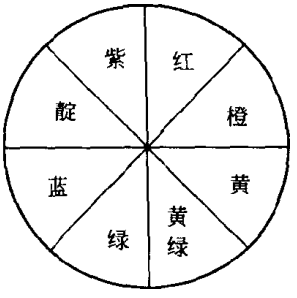


图 5－2　互补色

决定矿物颜色的重要因素有以下几方面。

5.1.1.1　过渡金属阳离子内部电子跃迁

当矿物组成中含有过渡型离子时，因为该离子都具有未填满的 d 或 f 电子轨道。对孤立离子来说，同一 d 亚层 5 个轨道的能级是相同的。但在晶体场中，由于每个阳离子周围阴离子电荷的作用，使原来属于同一能级的 d 或 f 轨道发生分裂，使离子外层电子轨道重新排列，这时新形成轨道的能量差正在可见光范围内，为维持新的轨道状态就得吸收一定波长的可见光，矿物即呈现出颜色。例如以类质同象方式进入刚玉中的 Cr^{3+}，其 3 个 d 电子位于能量较低的 d 轨道上，当吸收了以绿光为主的光波能量，这些电子即跃迁到能量较高的 d 轨道上去。由于绿光被吸收，晶体即呈现绿色的补色一红色（含铬刚玉叫红宝石）。

过渡型元素(主要是 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni)，及 Cu、TR 和 U 等离子，都是使矿物呈色的主要离子，故称色素离子。表 5－1 为常见的色素离子及有关矿物的颜色。

表 5－1　常见色素离子及有关矿物的颜色

离　子	颜　色	矿物举例	离　子	颜　色	矿物举例
	蓝	蓝铜矿	Fe^{2+}	暗绿	绿泥石
Cu^{2+}	绿	孔雀石	Mn^{4+}	黑	软锰矿
Ni^{2+}	绿	镍华	Mn^{2+}, Mn^{3+}	玫瑰	菱锰矿红柱石
Co^{2+}	玫瑰	钴华	Cr^{3+}	红	刚玉
	蓝	钴土		绿	钙铬石榴石
Fe^{2+}, Fe^{3+}	黑	磁铁矿	V^{5+}	黄红	钒铅矿
Fe^{3+}	褐	褐铁矿	V^{2+}	绿	钒云母
	红	赤铁矿	Ti^{4+}	褐红褐	榍石

由表可以看出，同种离子在不同矿物中可呈不同颜色。这是因为轨道分裂产生的分裂能不仅取决于过渡型金属离子的种类，而且与周围阴离子的种类以及由这些阴离子组成的配位多面体的形状有关。

惰性气体型离子所构成的矿物，通常无色。这是因为惰性气体型离子的 p 轨道同其最邻近的空轨道间的能量差值远比可见光的能量为大，其电子在可见光能量的作用下，不能被激发，不发生跃迁，从而可见光不能被吸收，因此矿物无色。

5.1.1.2　离子间的电子转移

在矿物晶体结构中，构成共同分子轨道的离子之间（金属离子与金属离子之间、金属离

子与配位阴离子之间、非金属离子与非金属离子之间),在一定能量光波作用下,电子可以从一个离子轨道跃迁到另一个离子轨道上去，这种发生在不同离子之间的电子跃迁称为电子转移(或电荷转移)。伴随着电子转移有很强的吸收,这就决定了某些矿物的颜色。如蓝闪石存在着金属离子 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子转移而呈蓝色。石墨的晶体结构中碳原子组成六方网层,层内 π 电子可以或多或少地自由转移，造成强的光吸收而呈黑色。

5.1.1.3　能带间电子跃迁－带隙跃迁

对自然金属和硫化物一类矿物的呈色，一般用带隙跃迁来说明。根据能带理论，晶体中的电子按能量高低分别位于各能带中。为电子占满的能带称为满带,未占满的叫导带,导带的能量较高。各能带间有一能量间隙,称为禁带。电子可以由满带向导带跃迁,但必须吸收超过中间的禁带宽度所代表的能量才能发生。而在自然元素和硫化物晶体中，这一禁带宽度很窄,有时甚至为零(如自然铜等金属为零;方铅矿、黄铁矿等有金属光泽的矿物小于 1.7 eV,即小于红色光波的能量;辰砂、雄黄等有金刚光泽的矿物在 2.0～2.5eV 间,即橙色光至绿色光之间)。因此,它们能够吸收可见光而产生颜色。对于禁带宽度小于 1.7eV 甚至为零者，各种波长的可见光波均被大量吸收，使其透明度很低。跃迁后位于激发态的电子又极易回到基态，同时以可见光的形式放出大部分能量，以至使这类矿物经常具有很强的反射能力及特有的金属光泽和金属颜色。

5.1.1.4　色心

由于种种物理－化学因素，在晶体局部范围内，形成晶格缺陷。晶体中能选择吸收可见光的点缺陷称色心。它能引起相应的电子跃迁而使晶体呈色。色心的类型很多，最常见的型式是 F 心和 V 心。F 心是由一个阴离子空位和一个受此空位电场束缚的电子所组成，故又称电子心。萤石就是由于存在 F 心呈紫色。V 心是晶体结构中由于阳离子缺位而引起的。从静电作用考虑，缺少一个阳离子，等于附近增加一个负电荷，则附近一个阴离子必须成为空穴才能保持静电平衡。因此,V 心是由一个阳离子空位捕获一个空穴所组成，故又称空穴心。

在同一个晶体中,如果同时存在不同的色心,且数量亦不相同时,将会引起不同的颜色,故某种晶体可有多种颜色，如萤石。

应该指出,由于矿物的成分、结构、键型是复杂的,引起颜色变化的因素也是复杂的。一种矿物的颜色往往是各种呈色机理所产生的总效应，如蓝宝石（含少量 Fe 和 Ti 的刚玉）的颜色是由 $d-d$ 电子跃迁和离子间电子转移综合作用引起，即由 Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ti^{3+} 的 $d-d$ 电子跃迁和 $Fe^{2+}+Ti^{4+}/Fe^{3+}+Ti^{3+}$ 的电子转移(Fe^{2+} 的一个电子转移给 Ti^{4+} ,使形成 $Fe^{3+}+Ti^{3+}$ 的组合),产生对红光强烈吸收,使刚玉染成深蓝或蓝绿色。

以上的呈色原因，都与矿物对可见光的吸收有关。但是，像某些少数矿物所呈现的彩色、乳光等,则与矿物对可见光的内散射或内反射有关。如贵蛋白石是具有彩色的透明蛋白石,它是一种水胶凝体矿物。由于其各部分的含水量不均匀,引起折射率的不同,于是当可见光入射时即发生内散射，各散射光相互干涉的结果，使白光中某些波长的色光强度减弱,另一些波长的色光强度增强,从而引起呈色。又如月长石,它实际上是由厚度极小的钠长石和钾长石的互层所组成的两相混合物,这两相具有不同的折射率,因而在一系列相互平行的界面上,将对入射光多次产生内反射,各反射光相互干涉的结果,同样也可引起颜色。

在矿物学中传统地将矿物的颜色分为自色、他色和假色三类。

自色指矿物自身所固有的颜色。如黄铜矿的铜黄色，孔雀石的翠绿色，贵蛋白石的彩色等。自色的产生，与矿物本身的化学成分和内部构造直接有关。如果是色素离子引起呈色，那么,这些离子必须是矿物本身固有的组分(包括类质同象混入物),而不是外来的机械混入物。对于一种矿物来说，自色总是比较固定的，在鉴定矿物上具有重要的意义。

他色指矿物因含外来带色杂质的机械混入所染成的颜色。如纯净的石英为无色透明，但由于不同杂质的混入,可使石英染成紫色(紫水晶)、玫瑰色(蔷薇石英)、烟灰色(烟水晶)、黑色（墨晶）等。引起他色的原因主要是色素离子作为一种机械混入物存在矿物中，而不是矿物本身所固有的组分，显然他色的具体颜色将随混入物组分的不同而异。因此，矿物的他色不固定，一般不能作为鉴定矿物的依据，而对少数矿物可作为辅助依据加以考虑。

假色指由于某些物理原因所引起的颜色。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）。又如白云母、方解石等具完全解理的透明矿物，由于一系列解理裂缝、薄层包裹体表面对入射光层层反射所造成的干涉结果，可呈现如彩虹般不同色带组成的晕色。这种锖色、晕色都属于假色。假色只对特定的某些矿物具有鉴定意义。

矿物的颜色种类繁多，对颜色的描述应力求确切、简明、通俗、使人易于理解。通常人们惯用三种命名法。一种为标准色谱红、橙、黄、绿、蓝、紫以及白、灰、黑色来描述矿物的颜色或根据实际情况加上形容词，如浅绿色墨绿色等；一种为类比法，即与常见实物的颜色相类比。如描述具有非金属光泽矿物的颜色时用桔红色、橙黄色、孔雀绿。描述具有金属光泽的矿物颜色时,常与金属的颜色类比,如锡白色、铅灰色、铜红色、金黄色等;一种为二名法,因有很多矿物往往呈现两种颜色的混合色，可用两种色谱的颜色来命名，其中主要颜色写在后面,次要色调写在前面,如黄绿色,则以绿色为主。

此外，在颜色描述过程中，还应注意区分新鲜面与风化面的颜色，应着重观察和描述新鲜面上的颜色；区分金属色与非金属色，从而正确类比。

5.1.2 条痕

矿物的条痕是指矿物粉末的颜色。一般是将矿物在白色无釉瓷板上刻划后，观察其留在瓷板上的粉末颜色。矿物的条痕可以消除假色，减弱他色，因而比矿物颜色更稳定。所以,在鉴定各种彩色或金属色的矿物时,条痕色是重要的鉴定特征之一。如赤铁矿的颜色可呈铁黑色,也可呈钢灰色,但其条痕总是樱红色,由此利用其条痕可准确鉴定。然而,浅色矿物(如方解石、石膏)等,它们的条痕色均为白色或近于白色,难以作为鉴定矿物的依据,因而它的条痕色则无鉴定意义。

有些矿物由于类质同象混入物的影响，使条痕色发生变化。如闪锌矿$(Zn,Fe)S$,当铁含量高时,条痕呈褐黑色;含铁低时,条痕则呈淡黄色或黄白色,由此可见,某些矿物随着成分的变化,条痕也稍有变化。因此,根据条痕色的细微变化,可大致了解矿物成分的变化。

在实际观察矿物的条痕色时，要注意寻找矿物的新鲜面及需要鉴定的矿物颗粒在瓷板上刻划,以获得良好的效果。

5.1.3 光泽

矿物的光泽是指矿物表面对光的反射能力。光泽的强弱用反射率 R 来表示。反射率

是指光垂直入射矿物光面时的强度(I_0)与反射光强度(I_t)的比值,即 $R = I_t/I_0$。通常用百分率表示。反射率越大,光泽就愈强。按照反射率的大小,光泽分为四级:

(1)金属光泽,$R > 25\%$。呈金属般的光亮。矿物具金属色。条痕黑色、灰黑、绿黑或金属色。不透明。如自然金、黄铁矿、方铅矿等。

(2)半金属光泽,$R = 25\% \sim 19\%$。呈弱金属般的光亮。不透明。条痕深彩色(棕色、褐色)。如铬铁矿、黑钨矿。

(3)金刚光泽,$R = 19\% \sim 10\%$。如同金刚石般的光亮。条痕为浅色(浅黄、桔黄、桔红)或无色。透明至半透明。如金刚石、辰砂、雌黄等。

(4)玻璃光泽,$R = 10\% \sim 4\%$。如同玻璃般的光亮。条痕无色或白色。透明。如石英、长石、方解石等。

上述四级光泽,是指矿物的平坦晶面或解理面上对光的反射情况而言的,但当矿物表面不平坦或呈集合体时,由于光产生多次的折射和散射,形成一些特殊的光泽,它们可与一些实物的光泽类比。

(1)油脂光泽和树脂光泽。前者是指表面像涂了油脂似的光泽;后者则是指像树脂表面那样的光泽。油脂光泽适用于对颜色较浅矿物的描述,例如石英、霞石;树脂光泽则适用对颜色较深矿物的描述,特别是呈黄棕色的矿物,如琥珀、浅色闪锌矿。这两种光泽都出现在一些透明矿物的断口面上,是由于反射面不很光滑,部分光发生漫反射所造成的。

(2)珍珠光泽。矿物呈现如同珍珠表面或蚌壳内壁那种柔和而多彩的光泽。如石膏、云母解理面上的光泽。珍珠光泽都出现在片状解理很发育的浅色透明矿物解理面上,是由于光的反射、干涉造成的。

(3)丝绢光泽。透明矿物呈纤维状集合体时,表面所反射的那种光泽。例如石棉、纤维石膏的光泽。

(4)蜡状光泽。像蜡烛表面的光泽。例如致密块状叶蜡石的光泽。这种光泽多出现在透明矿物的隐晶质或非晶质致密块体上,它比油脂光泽更暗一些。

(5)土状光泽。矿物表面光泽暗淡如土,例如高岭石的光泽。土状光泽都出现在呈粉末状或土状集合体表面上。

5.1.4 透明度

矿物的透明度是指矿物可以透过可见光的程度。透明度的大小可以用透射系数 Q 表示。若进入矿物的光线强度为 I_0,当透过 1cm 厚的矿物时,其透射光的强度为 I,则 I/I_0 的比值称为透射系数。透射系数大,矿物透明;反之矿物半透明或不透明。

矿物的透明度决定于矿物的化学成分与内部构造。例如具有金属键的矿物(如自然金、自然铜等),由于含有较多的自由电子,对光波的吸收较多,禁带值小于可见光的能量,因而透过的光就少,透明度很低;反之,一些离子键或共价键的矿物(如冰洲石、金刚石等),由于不存在自由电子,禁带值大于可见光的能量,因而透过大量的光,透明度较高。

矿物的透明与不透明不是绝对的,例如自然金本是不透明矿物,但金箔亦能透过一部分的光。因此,在研究矿物透明度时,应以同一的厚度为准。根据矿物在岩石薄片(其标准厚度为 0.03mm)中透光的程度,可将矿物的透明度分为:

(1)透明。矿物为 0.03mm 厚的薄片时能透光,如石英、长石、角闪石等。

(2)半透明。矿物为 0.03mm 厚的薄片时透光能力弱，如辰砂、锡石等。

(3)不透明。矿物为 0.03mm 厚的薄片时不能透光，如方铅矿、黄铁矿，磁铁矿等。

在肉眼鉴定矿物时，透明度难以精确度量，常与矿物条痕色配合起来判断矿物的透明度：对于不透明矿物，其条痕色常为黑色或金属色；半透明矿物条痕则呈各种彩色；透明矿物条痕常呈无色或白色。

此外，同一矿物的透明度还受矿物中的包裹体、气泡、杂质、裂隙及矿物的集合方式的影响。

5.2 矿物的力学性质

矿物的力学性质是指矿物在外力作用下，所表现出的各种性质。其中最重要的是解理、硬度和密度，其次还有延展性、脆性、弹性和挠性等。

5.2.1 解理、裂开、断口

5.2.1.1 解理

矿物受外力(敲打、挤压)作用后，沿着一定的结晶方向发生破裂，并能裂出光滑平面的性质称为解理。破裂的光滑平面称为解理面。如果矿物受外力作用，在任意方向破裂并呈各种凹凸不平的断面，则称其为断口。

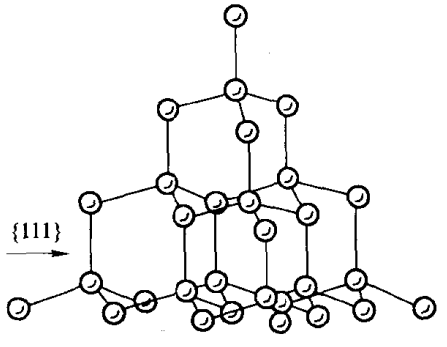


图 5-3 金刚石沿{111}成解理

解理的产生与晶体的内部构造有着密切关系。它主要决定于结晶构造中质点的排列及质点间连接力的性质。解理往往沿着面网间化学键力最弱的方向产生。表现在以下诸方面：

解理面一般平行于面网密度最大的面网。因为从几何角度看，面网密度大，面网间距也大，导致面网间的引力小，故解理容易沿此方向产生。例如金刚石的解理平行{111}(图 5-3)。

解理面一般平行于由异号离子组成的电性中和的面网。因为在其网内静电引力强，而相邻面网间静电引力弱。例如在石盐晶体结构中，{100}是由 Na^+ 和 Cl^- 组成，且数量相等而达到电性中和。故石盐沿{100}产生解理。

当相邻面网为同号离子的面网时，其间易产生解理。因同号离子间的斥力，使其相邻面网间联系力弱。如萤石沿{111}方向有由 F^- 组成的两个相邻面网，其解理平行{111}面产生。

解理面平行于化学键力最强的方向。如在石墨的层状结构中，层内 $c-c$ 的离子间距为 0.142nm，具共价键和 π 键 而层间距离为 0.340nm，具分子键。使层内键力比层间的键力强，故解理沿{0001}层的方向产生(图 5-4)。

实际矿物解理的产生，有的仅由以上某一因素起主导作用，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。

根据解理产生的难易和完善程度，将矿物的解理分为五级：

(1)极完全解理。矿物在外力作用下极易破裂成薄片。解理面光滑、平整。很难发生断口。如云母(图 5－5)、石墨、辉钼矿等。

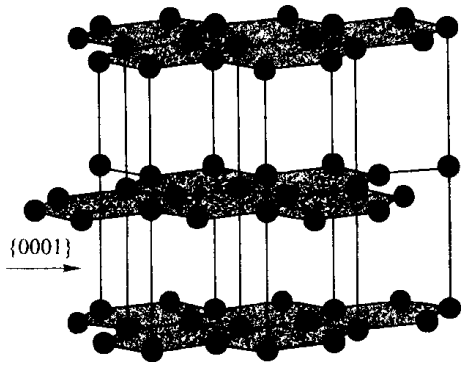


图 5－4　石墨沿{0001}成解理

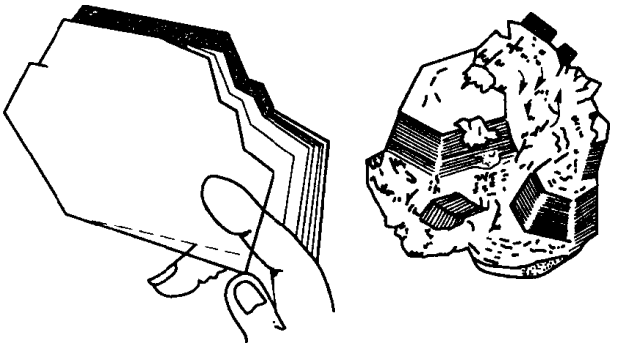


图 5－5　云母的极完全解理

(2)完全解理。矿物在外力作用下,很容易沿解理方向破裂成小块(不成薄片),解理面光滑且较大。较难发生断口。如方铅矿、萤石、方解石(图 5－6)等。

(3)中等解理。矿物在外力作用下，可以沿解理方向裂成平面。但解理面不太平滑。断口较易出现。因此在其破裂面上既可以看到解理面又可看到断口。如辉石、角闪石等。

(4)不完全解理。矿物在外力作用下，不易裂出解理面。出现的解理面小而不平整，多形成断口，仔细观察才能见到解理面。如磷灰石等。

(5)极不完全解理。矿物受外力作用后，极难出现解理,多形成断口,一般称为无解理,如石英、石榴石等。

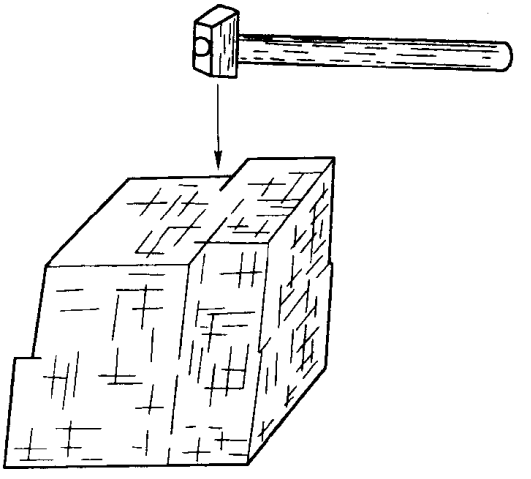


图 5－6　方解石的完全解理

由此可见，矿物的解理与断口出现的难易程度是互为消长的，也就是说在容易出现解理的方向则不易出现断口。一个晶体上如被解理面包围愈多,则断口出现的机会愈少。

解理既体现出晶体的异向性，又体现出晶体的对称性。采用单形符号来表示解理，它既可以表示解理的方向,又可以表示解理的组数(相同方向的解理谓之一组)。例如方铅矿、萤石和闪锌矿都属等轴晶系，它们分别具有平行立方体{100}、八面体{111}和菱形十二面体{110}的解理,根据单形晶面数可知其解理组数分别为三组、四组和六组。

在有些矿物晶体构造中，质点连接力弱的方向不只一个，这时就会出现几种单形的解理，这种情况在低级晶族的矿物中比较常见。例如重晶石属斜方晶系，有平行{001}一组完全解理,平行{210}二组中等解理。

只有晶质矿物才能产生解理。对于每种矿物,解理的特点(发育程度、组数、夹角)是固定不变的。同种矿物具相同的解理，不同的矿物，具有不同的解理，故解理是矿物的重要鉴定特征。

在实际观察和鉴定解理特征时，应注意在矿物单体上观察，因为矿物的解理是在单体中产生的，应选一个晶体较大、解理清晰的单体对着光线转动标本进行观察，如出现反光一致一系列平行或呈阶梯状的光滑平面，则可判断为解理。另外还应该注意解理面与晶面的区别(表 5-2)。

表 5-2 解理面与晶面的区别

晶　面	解　理　面
1.为晶体外面的一层平面,被击破后即消失；	1.为晶体内部结构上联结力弱的方向,受力打击后可连续出现互相平行的平面；
2.晶面上一般比较暗淡；	2.解理面上一般比较光亮；
3.晶面一般不太平整,仔细观察时常有凹凸不平的痕迹或各种晶面花纹	3.解理面比较平整,但可以出现规则的阶梯状解理面或解理纹

5.2.1.2 裂开

从现象上看，裂开也是矿物晶体在外力作用下，沿着一定结晶方向破裂的性质。裂开的面称裂开面。从外表上看，它同解理很相似。但两者的成因不同。

裂开产生的原因一般认为可能是沿着双晶接合面特别是聚片双晶的接合面产生。也可能是因为沿某一种面网存在有他种成分的细微包裹体，或者是固溶体离溶物，这些物质作为该方向面网间的夹层,有规律地分布着,使矿物产生裂开(例如磁铁矿沿{111}方向的裂开）。可见裂开是由一些非固有的原因所引起的定向破裂。因此，裂开和解理在本质上是不同的。其区别方法主要是：裂开面很少是特别光滑的。常只沿一个方向发生，而解理则沿该结晶方向，在矿物的各个部分都能发现；裂开只发生在同一矿物种的某些矿物个体中，而在另一些个体中可以不存在。而具有解理的矿物，在其所有个体中皆存在解理。

裂开也可作为一种鉴定特征,对某些矿物种来说具有重要鉴定意义,如磁铁矿(含 Ti 夹层时,产生的{111}八面体裂开),刚玉(聚片双晶的刚玉个体有菱面体裂开)。裂开有时还可帮助分析矿物成因及形成历史。

5.2.1.3 断口

断口与解理不同,它在晶体或非晶体矿物上均可发生。容易产生断口的矿物,由于其断口常具有一定的形态,因此可用来作为鉴定矿物的一种辅助特征。根据断口的形状,常见的有下列几种：

(1)贝壳状。断口呈椭圆形的光滑曲面，面上常出现不规则的同心条纹，与贝壳相似。石英和多数玻璃质矿物具有这种断口。

(2)锯齿状。断口呈尖锐的锯齿状。延展性很强的矿物具有此种断口。如自然铜等。

(3)纤维状及多片状。断口面呈纤维状或细片状。如纤维石膏、蛇纹石等。

(4)参差状。断口面参差不齐，粗糙不平，大多数矿物具有这种断口。如磷灰石等。

(5)土状。断面呈细粉末状，为土状矿物如高岭石、铝矾土等矿物所特有的断口。

5.2.2 硬度

矿物的硬度是指矿物抵抗外来刻划，压入或研磨等机械作用的能力。它是鉴定矿物的重要特征之一。矿物硬度以 H 表示。

测定矿物硬度的方法有：

(1) 刻划法。这种方法在矿物学中一直沿用的是摩氏硬度计。摩氏硬度计由 10 种矿物组成，按其软硬程度排列成 10级，如表 5－3所示。

表 5－3 摩氏硬度计

矿物	硬度等级	矿物	硬度等级
滑石 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	1	正长石 $K[AlSi_3O_8]$	6
石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2	石英 SiO_2	7
方解石 $CaCO_3$	3	黄玉 $Al_2[SiO_4](F \cdot OH)_2$	8
萤石 CaF_2	4	刚玉 Al_2O_3	9
磷灰石 $Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH)$	5	金刚石 C	10

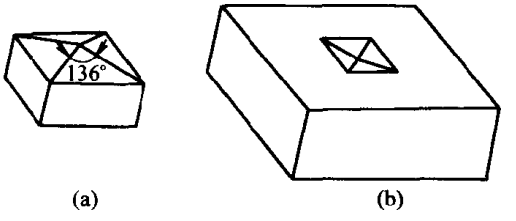
以上 10 种标准矿物等级之间只表示硬度的相对大小，各级之间硬度的差异不是均等的，不成倍数和比例的关系。

利用摩氏硬度计测定矿物硬度的方法很简单。将欲测矿物和硬度计中某一矿物相互刻划，如某一矿物能划动磷灰石(即其硬度大于磷灰石)但又能被正长石所刻划(即其硬度小于正长石)，则该矿物的硬度为 5到6 之间，可写成 5～6。

实际工作中还可以用更简便的方法来代替硬度计，如指甲的硬度为 2.5，小刀的硬度为 5～5.5。因而可把矿物的硬度粗略地划分为：小于指甲（ <2.5)、指甲与小刀之间(2.5～5.5)及大于小刀(>5.5)三级。

(2)压入法。压入法是用合金或金刚石制成一定的压头，加以一定的负荷(重量)，压在矿物光面上，以负荷与压痕表面积(或深度)的关系，求得矿物的硬度。一般压痕表面积与负荷成正比关系。对于不同矿物，硬度越大，能抵抗压入的应力就越大，产生压痕的表面积则小，即硬度与抗应力成正比，而与压痕的表面积成反比关系。因此，由负荷与压痕表面积计算矿物的硬度，就可以得出以负荷／面积(kg/mm^2)为单位的硬度值。

压入法因使用不同的压头和测试技术而有多种方法。一般采用显微硬度仪测定出矿物的显微硬度。目前应用最广的是维克（Vicker)法，其硬度以 H_V 或 VHN 表示。维克法压头是用金刚石正方形锥体，锥体两对角面的交角(α)为 136°，压痕呈正方形锥形(图 5－7)。计算维克显微硬度时，设负荷为 P(kg)，压痕对角线长度为 d(mm)，则可按下式计算：



(a) (b)

图 5－7 维氏压头(a)及其压痕形态(b)

$$H_V = 2\sin\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{P}{d^2}$$

维克法测定矿物硬度较刻划法精确，在应用时可换算成摩氏硬度（图 5－8)。摩氏硬度(H_M)与维克硬度(H_V)间也可粗略地按下式转换：

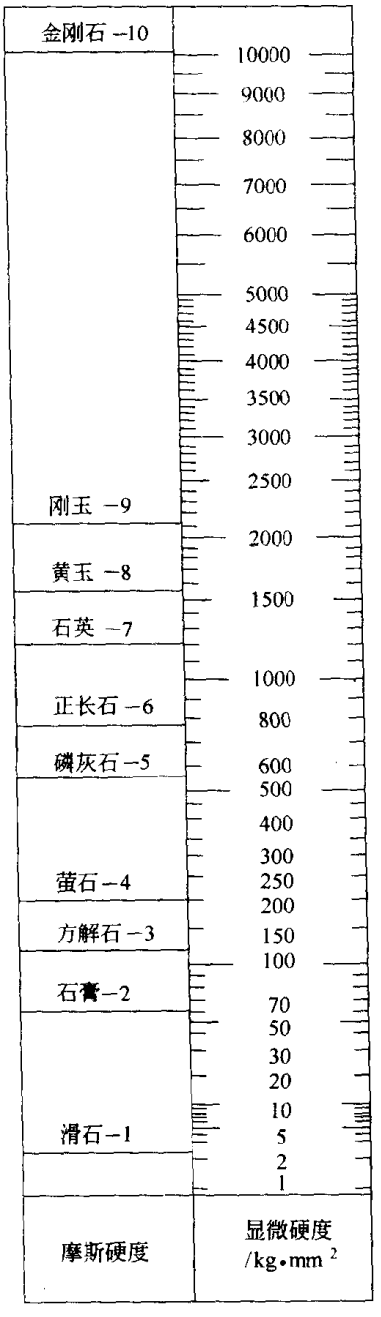


图 5-8 维氏显微硬度与摩斯硬度等级转换

$$H_V = 3.25 H_M^3$$

矿物的硬度主要决定于晶体结构的牢固程度，这与化学键的类型密切相关。一般情况，具典型共价键的矿物硬度最大，如金刚石。具离子键的矿物硬度中等，具金属键的矿物硬度较小，具分子键的矿物硬度最小。在自然界中具有离子晶格的矿物十分普遍。由于离子键的强度随离子性质不同而有差异，一般情况为：矿物的硬度随离子半径的减小而增大。例如方解石和菱镁矿中 Ca^{2+} 的半径是0.108 nm，Mg^{2+} 是0.066 nm，所以方解石($CaCO_3$)的硬度是 3，而菱镁矿($MgCO_3$)则是4.5当其离子半径相同时，离子电价越高，键力越强，矿物硬度越大 晶体结构中原子(或离子)堆积紧密时，硬度大，否则硬度小。例如方解石与文石是 $CaCO_3$ 的同质多象变体，但方解石(密度2.72)比文石(密度 2.94)结构‘ 松弛 ”，故方解石硬度是 3 文石硬度是 4；硬度随配位数的增大而增大；矿物中无论含 H_2O 分子或 $(OH)^-$，都将使硬度降低。例如石膏($CaCO_3 \cdot 2H_2O$)的硬度是 1.5～2，硬石膏($CaSO_4$)的硬度则是 3～3.5。

由于矿物晶体结构的对称性和异向性，导致了矿物的硬度也有对称性和异向性。若将在矿物晶面各方向上的硬度值测出之后，取中央一点为中心，按比例绘出‘ 硬度曲线 ’就可了解硬度的异向性及对称性。例如在萤石 (CaF_2)的立方体晶面{100}和八面体晶面{111}上，分别测出硬度曲线的形状(图 5-9)。在立方体晶面上呈四开叶形，表现了晶体四次对称关系，两对角线方向硬度最小。在八面体晶面上呈三开叶形，表现了三次对称的关系。

个别低级晶族的矿物硬度差异比较明显，如三斜晶系的蓝晶石，在(100)面上沿延长方向的硬度为 4.5，而垂直方向硬度为 6.5。

在肉眼鉴定时，测试矿物的硬度必须在矿物单体的新鲜面上进行，尽量避免因风化、裂隙、脆性以及矿物集合方式的影响所造成的虚假硬度。

硬度是矿物物理性质中比较固定的性质，具有重要的鉴定特征，同时也是影响矿石工艺加工生产效率和选矿成本的重要因素之一。

5.2.3 相对密度和密度

矿物的相对密度是指矿物（纯净的单矿物）在空气中的重量与 4℃时同体积水的重量之比。其数值与密度的数值相同，但相对密度无单位；而密度的度量单位为 g/cm^3。

矿物的密度变化范围很大，可以从小于 1(如石蜡)到23(铂族矿物)。据统计，大多数矿物的密度在 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密度。

矿物的密度主要取决于它的化学组成和晶体结构：当矿物晶体结构类型相同时，矿物的密度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；在原子量和原子（或离子）半径相同或相近时，晶体结构越紧密的矿物其密度也越大。

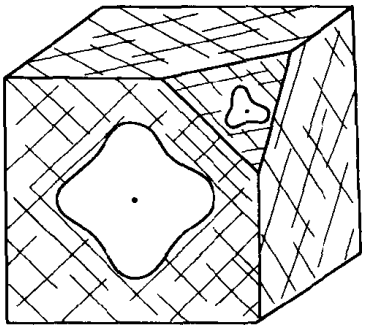


图 5-9　萤石的硬度曲线

矿物密度可分为三级：

(1)轻级。密度在2.5以下,如石盐、石膏等。

(2)中级。密度在2.5~4 之间,如石英、方解石等。

(3)重级。密度在 4 以上,如重晶石、锡石、方铅矿等。

测定矿物密度的方法很多，常用的有比重瓶法、重液法，扭力天瓶法等。

5.2.3.1　比重瓶法

比重瓶法是根据固体矿物在水中的失重等于同体积水重的原理而测定的。比重瓶是容积为25~50cm^3 的带有刻度的瓶子。

测定步骤：

(1)称比重瓶的质量 P_1；

(2)将待测矿物小块放人比重瓶中，一般占瓶容积的 1/3,称瓶和矿物的总质量 P_2；

(3)为排除矿物中的空气，先将蒸馏水注人比重瓶，使其达容积的一半左右，再用抽气机抽出瓶内附在矿物表面的气泡（亦可用加热至 80~100℃排除),并不断摇晃比重瓶,直至瓶中无气泡为止；

(4)用滴管将蒸馏水注满瓶中,称瓶,水和矿物的质量 P_3；

(5)从瓶中倒出矿物和水，再将蒸馏水注入瓶中，达到与 4相同水位,称瓶和水的总质量 P_4；

(6)按下式计算矿物的密度 D。

$$D=\frac{P_2-P_1}{(P_4-P_1)-(P_3-P_2)}$$

用比重瓶测定密度时要求用纯净的蒸馏水。由于水能部分地溶解矿物中某些盐类，故最好采用非极性液体(如煤油),但这时计算其密度应将上述公式乘以液体的密度。

比重瓶法可以测定矿物晶体、碎块或粉末的密度,但操作较繁,用时多。

5.2.3.2　重液法

根据矿物的比重与液体比重相同时，矿物即可在液体中呈悬浮状态的原理，用液体的密度定出矿物的密度。使用这种方法时，要求有成套的各种不同密度的重液，以备测定之用。

此法迅速简便、准确,但受重液密度的限制,不能测定密度超过4.2的矿物。

重液法不仅可以测定矿物的密度，而且可以用来分离不同密度的矿物。选矿中的重介质选矿，即是利用这一原理精选矿物。

5.2.3.3　扭力天平法

扭力天平法是利用阿基米德原理测定矿物密度。但由于水的表面张力大，不易沾湿矿样而引起误差,所以测定中一般不用水,而用四氯化碳、酒精、甲苯等液体,通常多采用四氯

化碳。

用扭力天平对矿物称量后，再用下列公式求出矿物密度。

$$D_{矿} = \frac{P_2 - P_1}{(P_2 - P_1) - (P_3 - P_4)} \times D_{液}$$

当 $P_1 = 0$ 时则：

$$D_{矿} = \frac{P_2}{P_2 - (P_3 - P_4)} \times D_{液}$$

式中 P_1——空称盘在空气中的质量；

P_2——称盘装上矿样后在空气中的质量；

P_3——装有矿样的称盘在液体中的质量；

P_4——空称盘在液体中的质量；

$D_{液}$——所用液体在 t℃时的密度。

扭力天平的内部结构主要由平卷弹簧和片弹簧两种弹性元件组合而成，密封于天平外壳内。其结构如图 5－10所示。

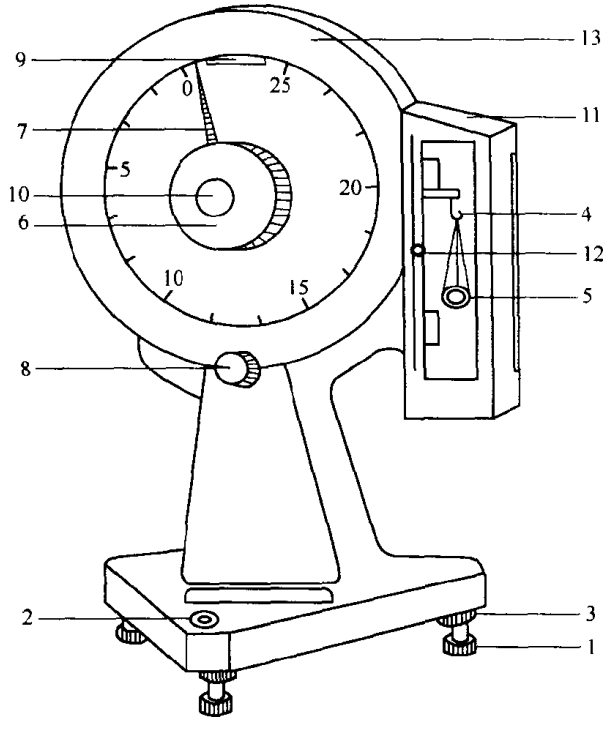


图 5－10 扭力天平结构示意图

1—垫脚；2—水准器；3—调平脚；4—秤钩；5—秤盘；6—读数旋钮；7—读数指针；8—制动旋钮；9—平衡指针；10—保护壳；11—计量盒；12—拉手；13—天平外壳

测定步骤如下：

(1)称量矿物在空气中的质量 P_2。将矿物样品置于秤盘，挂在秤钩上，开启天平，逆时针转动读数旋钮，直至平衡指针与镜子内刻度板上的中线重合，之后关闭天平，按读数指针所指的刻度读数并记录。

(2)称量装有矿样的秤盘在液体中的质量（P_3）。烧杯中盛入四氯化碳后置于计量盒内，将装有矿样的秤盘小心地放入四氯化碳液体中，并在秤钩上挂一重物（如铜丝或小金属片等），以抵消秤盘在液体中所受的浮力。开启天平，如同称量 P_2 的方法一样称重，然后关闭天平，读数并记录。

(3 称量空秤盘在液体中的质量（P_4）。将装有矿样的秤盘从四氯化碳中取出后，把矿样倒在过滤纸上（小心地回收全部矿样，在下一次测试使用）。再将空秤盘置于四氯化碳内，如同上述方法称重后，关闭天平，读数并记录。

(4 测液体的密度（$D_{液}$）。

记录测试时的室温，查出相应温度时四氯化碳的密度（$D_{液}$）。

也可用比重计测出四氯化碳的密度 用玻璃量筒盛入四氯化碳，然后放入比重计，根据四氯化碳的弯月面与比重计刻度的交线，便可在比重计上读出四氯化碳的密度（$D_{液}$）。

(5)按上式计算出矿物的密度。一些有机液体在不同温度中的密度，如表 5－4 所示。

表 5-4　一些有机液体在不同温度中的密度

四氯化碳		乙　醇		甲　苯	
温　度 t/℃	密　度	温　度 t/℃	密　度	温　度 t/℃	密　度
3	1.630	7	0.837	5	0.875
13	1.610	16	0.830	8	0.870
18	1.599	18	0.829	12	0.867
23	1.589	19	0.827	18	0.861
28	1.579	21	0.821	21	0.857
33	1.569	26	0.817	32	0.847
38	1.559	32	0.810	38	0.841
42	1.549	36	0.806	42	0.837

5.2.4　脆性与延展性、弹性与挠性

5.2.4.1　脆性与延展性

矿物受外力作用时，容易破碎的性质称为脆性。脆性矿物用刀刻划时易产生粉末。大多数矿物都具有脆性。如方铅矿、黑钨矿等。

矿物受到外力的拉伸时，能发生塑性形变而趋向形成细丝的性质，称为矿物的延性；在受到外力的碾压或锤击时，能发生塑性形变而趋向于形成薄片的性质，则称为矿物的展性。延性和展性几乎总是同时并存的，一般通称为延展性。温度升高，延展性增强；混入杂质则会使延展性降低。延展性是金属键矿物的一种特性。如自然金、自然银、自然铜等矿物具有良好的延展性。

当用小刀刻划具有延展性的矿物时，矿物表面被刻之处留下光亮的沟痕，而不出现粉末和碎粒，借此可区别于脆性。

5.2.4.2　弹性与挠性

矿物的弹性是指某些片状或纤维状的矿物，受外力作用时，能发生弯曲而不断裂，当外力解除后又能恢复到原来状态的性质。例如云母、石棉等矿物均具有弹性。

矿物的挠性则是指某些片状或纤维状矿物受外力作用时，虽能发生弯曲，但当外力解除后，却不再能恢复到原来状态的性质。例如绿泥石就具有挠性。

矿物的弹性和挠性，都决定于晶格内部的构造特点。例如绿泥石、滑石等矿物晶体，都为层状构造，在其相邻的构造单元层之间，只以微弱的分子键力相联系，当受力时，层间即可发生相对位移，使整个薄片弯曲，而基本上并不产生内应力，因此，当外力解除后，内部就没有力量促使晶格恢复到原来的状态，从而表现为挠性。

具有弹性的矿物，例如云母属于层状构造，但在其相邻的构造单元层之间，还存在有低价、大半径的阳离子 K^+，而使层与层之间的键力有一定程度的加强。当受力时，层间虽然仍可发生相对位移，使整个薄片弯曲，但位移破坏了 K^+ 与阴离子之间的平衡位置，因而产生了内应力 当外力解除后，这种内应力就要促使质点恢复到平衡位置，而表现出弹性。

矿物的弹性和挠性，是区别云母、绿泥石等一些矿物的重要鉴定特征之一。

5.3 矿物的其他物理性质

5.3.1 磁性

矿物的磁性是指矿物能被永久磁铁或电磁铁吸引，或矿物本身能吸引铁质物件的性质。自然界具有磁性的矿物极为普遍，但磁性显著的矿物则不多。根据矿物在外磁场作用下所表现的性质，可将矿物的磁性分为三类。

5.3.1.1 磁性矿物

能被永久磁铁吸引的矿物。只有少数矿物才具有这种特性，因而在矿物鉴定上有意义。用肉眼鉴定矿物时，以永久磁铁为工具，将矿物磁性分为：

(1)强磁性。较大颗粒矿物能被永久磁铁吸引，且本身还可以吸引铁钉、铁屑等物。当罗盘靠近时，能使磁针改变方向发生转动为强磁性矿物也称为铁磁性矿物。如磁铁矿。

(2)弱磁性。即较大的矿物颗粒不能被永久磁铁吸引，而粉末能被吸引，但不能跃至磁铁上。如铬铁矿。

(3)无磁性。矿物粉末也不能被永久磁铁吸引。如黄铁矿。

5.3.1.2 电磁性矿物

具较弱磁性，无论是颗粒或粉末均不能被永久磁铁吸引。但可被电磁铁吸引。这类矿物还可进一步分为强电磁性矿物和弱电磁性矿物。如角闪石、辉石、电气石等。矿物的这一性质对磁力选矿、重砂分离极为重要。

5.3.1.3 逆磁性矿物

逆磁性矿物即抗磁性，被磁铁所排斥的矿物。如自然铋、黄铁矿等。

磁性的强弱可用比磁化系数来表示。比磁化系数为 $1cm^3$ 的矿物在磁场强度为 1Oe 的外磁场中所产生的磁力。比磁化系数越大，表示矿物越容易被磁化。在选矿中，利用矿物比磁化系数的差异进行磁选。矿物按比磁化系数的大小，可分为四类：

(1) 强磁性矿物。比磁化系数大于 $3000\times10^{-6}cm^3/g$,在弱磁场(900～12000e)就容易与其他矿物分选。如磁铁矿、磁黄铁矿等。

(2)中磁性矿物。比磁化系数在 $600\times10^{-6}cm^3/g$到 $3000\times10^{-6}cm^3/g$ 之间。要选出这类矿物，磁场强度要在 2000～8000Oe。如钛铁矿、铬铁矿等。

(3)弱磁性矿物。比磁化系数在 $15\times10^{-6}cm^3/g$到 $600\times10^{-6}cm^3/g$之间。要选出这类矿物,磁场强度要在 10000Oe 以上。如赤铁矿、褐铁矿、黑钨矿、辉铜矿等。

(4) 非磁性矿物。比磁化系数小于 $15\times10^{-6}cm^3/g$,如石英、方解石、长石等。

矿物的磁性主要是由组成元素的电子构型和磁性结构所决定的。即当矿物成分中含有 Fe、Co、Ni、V 等元素时，这些元素的原子或离子构型中 $3d$ 电子层未填满,为不成对电子的出现提供了条件。这些未成对的电子自旋所引起的磁矩是形成磁性的主要原因。这种未成对的电子越多，物质的磁性就越强，反之则弱。

当矿物成分中含有以上元素时，随着这些元素在晶体场中，其 $3d$ 电子自旋状态的不同，可以有不同的磁性显示。例如 Fe^{2+} 在八面体场中，当其电子的自旋状态有四个自旋平行的未成对电子时，就会使矿物显铁磁性或顺磁性。如磁黄铁矿、黑云母等；当电子的自旋状态都是自旋成对的电子对时，就会使矿物显逆磁性。如黄铁矿、毒砂等。

晶体中的磁性常具异向性，这与其内部结构类型有关。如磁铁矿晶体，在不同方向上的磁性强弱不同。

在选矿中可用焙烧还原磁化法，使一些磁性弱的矿物增加其磁性。如一些低品位的铁矿石，就可以用这种方法回收。它的主要原理是赤铁矿、褐铁矿经焙烧加热至 800℃以上，再通以煤气在 560℃以上，使 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4，反应式如下：

$$3FeO_3 + CO \xrightarrow{560℃} 2Fe_3O_4 + CO$$

对于黄铁矿或白铁矿可先在空气中焙烧，当温度在 600℃左右时，他们将被烧裂，随后硫逐渐消失，到 400℃便形成强磁性的 Fe_7S_8，然后进行磁选。其反应如下：

$$7FeS_2 + 6O_2 \longrightarrow Fe_7S_8 + 6SO_2$$

以上说明矿物的磁性不仅是鉴定矿物的特征，而且在探矿、选矿工艺和单矿物分离上都具有实际意义。

5.3.2 发光性

发光性是指矿物受外来能量激发，能发出可见光的性质。

根据发光激发源的不同，可将发光分为：光致发光，如由可见光、红外光和紫外光等激发 阴极射线发光，如由电子束激发 辐射发光，如由 X 射线、γ 射线等激发 热致发光，由热能激发。此外，还有电致发光，摩擦发光，化学发光等。

根据发光持续时间的长短又分为荧光和磷光两种类型。如果发光体一旦停止受激，发光现象立即消失，称为荧光；如果激发停止后，仍持续发光则称为磷光。能发荧光或磷光的物体分别称为荧光体或磷光体。

矿物的发光主要与矿物中的晶体缺陷和杂质元素有关，而多数组分纯净的矿物是不发光的。例如有些矿物中因含铕而呈现淡蓝色发光现象；因含钐等元素而呈现褐红色发光现象。含稀土元素的萤石和方解石常产生荧光；在钙的碳酸盐中有镧族元素代替钙时，常发生磷光。矿物发光的机理可用能带理论解释。

组分纯净的矿物，由于晶体的价带和导带间能量间隔较大，大于可见光的能量，因而电子受激跃迁所需的跃迁能必然较大，同时跃迁电子从导带回到价带时所释放出的能量也大于可见光的能量，因而，不发射可见光。但当晶体中存在能引起发光的杂质——激活剂时，特别当与组分不等价的激活剂进入晶格时，将导致晶体在价带和导带之间产生新的局部能级，如同在禁带中架起一个能级阶梯，使跃迁电子得以逐级回跳，在回跳过程中，电子将因受激时额外所得的能量以可见光的形式释放出来，晶体便产生发光现象。

若矿物中含有的激活剂，使晶体在禁带中靠近价带顶部附近形成一个附加能级 [图 5－11(a)]，当晶体受高能辐射时，价带或局部能级的部分电子受激进入导带，而留下若干空着的能态，称为空穴。此时，较高能级上的电子受电场作用而填补这些空穴，使它们又留下新的空穴，造成空穴的不断转移，与此同时，进入导带的电子有足够的能量在晶格中移动(即自由电子)，因此，跃迁 1,2 使晶体离子化，产生了自由电子与空穴心对。但受激电子在导带中是不稳定的，它们很快又跳回价带或局部能级，并与其空穴复合时（跃迁 4），释放出相当于可见光的能量，产生很短的发光现象，即荧光。

若有些矿物中的激活剂，使晶体在禁带中靠近导带附近形成一个附加能级 [图 5－11

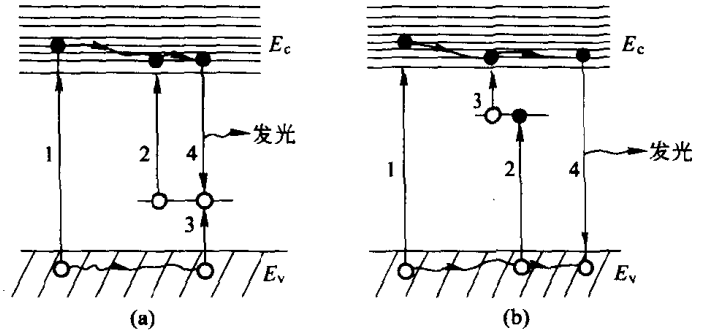


图 5-11 矿物发光机理示意图

(a)荧光发光过程;(b)磷光发光过程

E_v为价带;E_c为导带 短横线为附加能级 空心圆表示空穴 实心圆表示电子;

箭头表示电子跃迁或转移;波状线表示空穴或电子在晶格中自由移动

(b)]。当晶体受激时,价带电子除跃入导带外(跃迁 1),还有可能跃入局部能级中(跃迁 2),被晶体缺陷所滞留,而被滞留的电子通过热和光的激发,可以从陷阱中释放出来,再跃进导带(跃迁 3),当辐射停止后,由于陷阱类型和一些杂质的影响,位于导带的电子还持续不断地回到价带,并与其空穴复合(跃迁 4),伴随着这种复合不断发射出一定波长的可见光,即磷光。

矿物的发光性对于有些矿物,如金刚石、白钨矿等矿物的鉴定,找矿和选矿等工作均具有重大的实际意义。在地质工作中,常用轻便的紫外光灯来探测具有荧光性的矿物,如白钨矿当其被紫外光照射时,发出荧光,很容易与石英相区别。

5.3.3 导电性与荷电性

5.3.3.1 导电性

矿物对电流的传导能力称为导电性。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,温度降低时呈绝缘体性质,这种导电性介于导体与绝缘体之间的叫半导体,如闪锌矿等。

矿物的导电性在很大程度上依赖于化学键的类型。具有金属键的矿物,因在其结构中有自由电子存在,所以导电性强;离子键或共价键矿物导电性弱或不导电。矿物的导电性根据电阻系数($\Omega\cdot cm$)大小,将矿物分成下列三种:

(1)良导体矿物。电阻系数为 $10^2 \sim 10^{-6}\Omega\cdot cm$。如黄铁矿、磁黄铁矿、石墨等。一般情况,金属矿物是电的良导体。

(2)半导体矿物。电阻系数为 $10^3 \sim 10^{10}\Omega\cdot cm$ 包括较少的富含铁和锰的硅酸盐及铁、锰等元素的氧化物(某些非导体当温度升高时,便变成半导体)。

(3)非导体矿物。在室温下电阻系数为 $10^{11} \sim 10^{16}\Omega\cdot cm$(或更大)的矿物。如石英、长石云母、方解石、石膏、尖晶石、石墨等。

导电性对于某些矿物来说,具有重要的实际意义。如金属及石墨是电的良导体,可作为电极原料;云母和石棉是电的非良导体,可作为绝缘材料;而半导体广泛地被应用在无线电

工业中。此外在金属矿床的找矿中应用电法找矿，在选矿和重砂矿物的分离上，也根据矿物导电系数不同,采用静电分离来分离矿物。

5.3.3.2 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。某些矿物晶体，在机械作用的压力或张力影响下，因变形而导致的荷电性质称压电性。在压缩时产生正电荷的部位，在拉伸时就产生负电荷。在机械地一压一张的相互不断作用下，就可以产生一个交变电场，这种效应称为压电效应。反过来具有压电性的矿物晶体，把它放在一个交变电场中，它就会产生一伸一缩地机械振动，这种效应称为电致伸缩。当交变电场的频率和压电性矿物本身机械振动的频率一致时，就会发生特别强烈的共振现象。

矿物的压电性只发生在无对称中心，具有极性轴（即其两端不能借助于对称要素的作用而相重复的轴线)的各晶类矿物中(如 α – 石英）。矿物的压电性广泛地应用于现代科学技术中。如无线电工业用其作各种换能器，超声波发生器等。石英由于其振动频率稳定、质地坚硬和化学性质稳定,成为最优良的天然压电材料(图 5 – 12)。

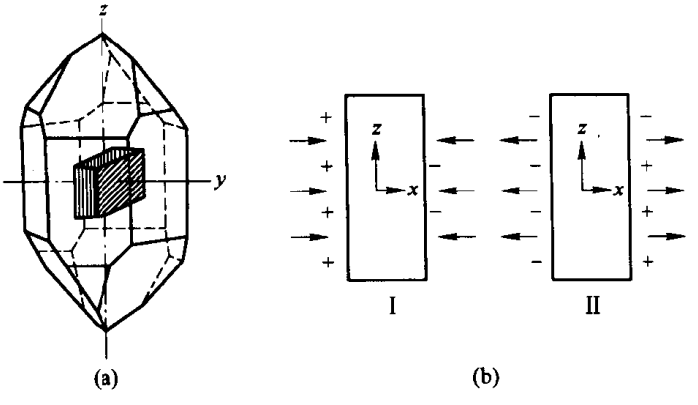


图 5 – 12 压电石英晶体切片方向(a)和石英晶体的压电效应(b)
Ⅰ—受压缩时；Ⅱ—受拉伸时

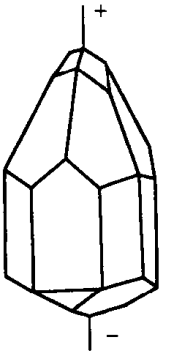


图 5 – 13 电气石的热电性

(2)热电性。矿物的热电性是指某些矿物晶体，当受热或冷却时，在晶体的某些结晶方向产生荷电的性质。如电气石晶体加热到一定温度时，其 z 轴(L^3)的一端带正电,另一端带负电 若将其冷却,则两端电荷变号(图 5 – 13)。

矿物晶体的热电性主要存在于无对称中心、具有极性轴（性质均不相同的惟一方向）的矿物晶体中。如电气石、方硼石、异极矿等。

矿物晶体的热电性已在红外探测中得到应用。

小　　结

矿物的物理性质，是矿物学研究的基本内容之一。

不同种的矿物,由于成分及结构不同,其物理性质显然有别,这是鉴定矿物的主要依据。同一种矿物,其生成条件不同时,其物理性质也会存在差异。如高温生成的闪锌矿,含 Fe 量

高,一般呈棕黑色到铁黑色;低温生成的闪锌矿,含 Fe 量低，呈黄褐色或浅棕色。这些差别可提供矿物生成条件的信息，有助于揭示矿物的成因。

矿物的物理性质不同，其在国民经济中的应用也不同。例如人们利用刚玉的高硬度来作研磨材料和精密仪器的轴承；利用石英的压电性做电子工业中的重要元件；根据磁铁矿的磁性进行磁法探矿等。

由此可见，研究矿物的物理性质，对于矿物的鉴定、找寻矿产资源及扩大对矿物的应用等,都具有重大的意义。

本章重点介绍了矿物的光学性质(颜色、条痕、光泽、透明度),力学性质(解理、硬度、密度)和其他物理性质(磁性、发光性、导电性)。要求同学从矿物的成分及结构出发,对矿物的物理性质有一个完整的概念,并要学会用肉眼和一些简单的工具、试剂(如放大镜、小刀、瓷板、磁铁、稀盐酸等)对矿物的物理性质进行鉴定,这是非常必要和不可缺少的。初学时,常常不容易准确地辨别矿物的颜色，光泽等级，解理等级及测试硬度的准确性等。要求仔细观察,注意细微差别,通过不断对比练习,才能对矿物的物理性质作出正确的描述。例如,判断解理的等级时，必须对同种矿物进行较多的观察。如果在一块标本上，同种矿物的表面被许多光滑平整的平面包围,对着阳光转动标本时,这些平面都闪闪发亮,并能剥成片状或板状，则该矿物的解理等级为极完全和完全。如果需要仔细观察才能看到小的闪亮平面，则可能为中等解理;如果肉眼看到多数为断口,基本上看不到平整、光滑的平面,则为不完全或极不完全解理。而在实际矿物中，解理的等级不完全受 5 个等级限制,如萤石、普通角闪石的完全解理，要比方解石及方铅矿的完全解理差些，但又比中等解理完善些，可以将其视为中等到完全解理，而作出准确的描述。

思 考 题

5－1 为什么矿物的条痕要比矿物的颜色稳定？

5－2 解理与裂开有何异同？如何确定矿物解理的等级？

5－3 影响矿物硬度的因素有哪些？如何才能较准确地获得矿物的硬度？

5－4 矿物的物理性质都包括哪些方面的内容？

Ⅱ 矿物各论

一、矿物的分类

为了揭示 3000）余种矿物间的相互联系及其内在规律，便于进一步掌握各种矿物的共性和个性，有必要对矿物进行合理的科学分类。从不同的研究目的出发，可以有不同的矿物分类法。目前常用的分类法有工业分类、成因分类和晶体化学分类三种。考虑到矿物分选和利用的需要，首先介绍工业分类和成因分类的一般情况，然后着重介绍晶体化学分类。

(一)矿物的工业分类

矿物的工业分类是根据矿物的不同性质和用途进行划分的。这种分类有利于矿物的工业利用，对选矿工作有实际意义。以下介绍主要工业矿物分类情况。

1.金属矿物类

钢铁基本原料金属矿(也称黑色金属矿物)包括铁、锰、铬、钛、钒的工业矿物。

有色金属矿物包括铜、铅、锌、铝、镁、镍、钴、钨、锡、钼、铋、汞、锑、铂族金属、金、银的工业矿物。

稀有金属矿物包括铌、钽、铍、锂、锆、铯、铷、铈族轻稀土、钇族重稀土以及锶的工业矿物。

分散元素包括锗、镓、铟、铊、铅、铼、锡、钪、硒、碲等 10种元素。这些元素在地壳中的含量稀少,又很少形成独立的矿物和单独开采的矿床,主要赋存在铜、铅、锌等金属硫化物中。工业上主要是通过开采煤、铁、铝、铜、铅、锌等矿床,在选矿或冶炼时进行综合回收。

放射性金属矿物包括铀、钍的工业矿物。

2.非金属矿物类

冶金辅助原料非金属矿物包括菱镁矿、白云石、红柱石、蓝晶石、石英、方解石、萤石、蛇纹石、石棉等矿物。

化工原料非金属矿物包括磷的矿物、硫的矿物及钾盐、石膏、钾长石、方解石、雄黄、雌黄、毒砂、明矾石、硼砂、重晶石、滑石等矿物。

特种非金属矿物包括金刚石、水晶、冰洲石、光学萤石、白云母、金云母等矿物。

建筑材料及其他非金属矿物,这类矿物名目繁多,主要包括石棉、石墨、石膏、滑石、高岭石、长石、硅灰石、石英、方解石、萤石、石榴石、刚玉等矿物。

(二)矿物的成因分类

矿物的成因分类是从矿物成因的角度来研究矿物的特点，以便找出它们之间的分布规律。这种分类法,对于阐明矿石中元素的赋存规律、矿物形态、共生组合、结构构造等特性均具有重要意义。按这种分类法将自然界中的矿物分为三大类。

1. 内生成因矿物

内生成因的矿物，是黑色金属、有色金属、稀有稀土金属等矿产资源的主要来源。这类矿物的形成主要与岩浆活动有关。因形成时的地质条件各异，故矿物的种类和共生特点也各不相同。因此可分为岩浆型矿物、伟晶型矿物和气成热液型矿物。

2. 外生成因矿物

外生成矿作用是在低温、低压条件下进行的。根据矿物形成时外力地质条件的不同，可分为风化型矿物和沉积型矿物。

3.变质成因矿物

原来形成于内力地质作用和外力地质作用的矿物，后来受到变质作用，又可形成相应种类和特点的新矿物。根据矿物形成时变质条件的不同，将其分为接触变质型和区域变质型矿物。

(三)矿物的晶体化学分类

矿物的晶体化学分类是以矿物的化学成分和晶体结构为依据的矿物分类法。它有利于阐明各种矿物本身及相互间的内在规律和联系，是一种比较适用于教学的分类方法。

晶体化学分类的体系和原则：

(1)大类,化合物类型和化学键相同或相似的矿物归为一个大类,如含氧盐大类等。

(2)类，在大类范围内，把具有相同阴离子或络阴离子的矿物归并为一个类。如含氧盐大类中的硅酸盐类等。

(3)亚类,在某些类中,若矿物中的络阴离子在结构上有所不同时,可再分为亚类。如硅酸盐类中的架状结构硅酸盐亚类等。

(4)族,在同一个类或亚类中,将化学成分类似晶体结构相同的矿物,划分为一个族。如架状结构硅酸盐亚类中的长石族等。

(5)亚族，若族过大，则可根据阳离子的种类划分出亚族。如长石族中的钾钠长石亚族、斜长石亚族等。

(6)种,具有一定晶体结构和化学成分的矿物定为一个矿物种,如正长石、斜长石等。它是矿物分类的基本单位。

(7)亚种,亦称变种或异种。属于同一个种的矿物,因在次要成分或物性等方面,稍有差异者，划分为某一矿物的亚种。如钴黄铁矿$(Fe,Co)S_2$和紫水晶SiO_2等分别将它们称为黄铁矿和石英的亚种。

根据上述分类原则，本书对矿物的具体分类如下：

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　简单硫化物

　第二类　复硫化物与硫盐

第三大类　氧化物和氢氧化物

　第一类　氧化物

　第二类　氢氧化物

第四大类　含氧盐

第一类　硅酸盐

第二类　碳酸盐

第三类　硼酸盐、磷酸盐、钨酸盐、硫酸盐

第五大类　卤化物

二、矿物的命名

自然界已发现的矿物，每一种都有它自己固定的名称。矿物命名有各种不同的依据，但归纳起来主要有以下几点：

(1)以化学成分命名的，如自然金 Au、钨锰铁矿(Mn、Fe)WO_4 等。

(2)以物理性质命名的如孔雀石(孔雀绿色)、重晶石(密度大)等。

(3)以晶体形态命名的，如石榴石(晶形状似石榴籽)、十字石(双晶呈十字形)。

(4)以成分及物理性质命名的，如黄铜矿($CuFeS_2$、铜黄色)、磁铁矿(Fe_3O_4、具磁性)等。

(5)以晶体形态及物理性质命名的，如绿柱石(绿色、柱状晶体)和红柱石(红色、柱状晶体)等。

(6)以地名命名的，如高岭石(江西省高岭地方产者最著名)等。

(7)以人名命名的，如章氏硼镁石即鸿钊石，是为纪念我国地质学家章鸿钊而命名的。

此外，我国习惯上对于呈现金属光泽的或者可以从中提炼出金属的矿物，往往称之为××矿，如黄铜矿、方铅矿等；对于非金属光泽的矿物，往往称之为××石，如方解石，正长石等；对于宝石类矿物，常称之为×玉，如刚玉、软玉等；对于地表次生的并呈松散状的矿物，称为×华，如钴华、钼华、钨华等。

6 自然元素矿物大类

6.1 概 述

在自然界能以元素单质形式产出的矿物，称为自然元素矿物。目前已知的自然元素矿物约有 90种,约占地壳总重量的 0.1%。分布极不均匀，其中有些可富集成具有工业意义的矿床,像自然金、自然铜、自然铂、金刚石和石墨等。能形成单质矿物的化学元素及其在周期表中的位置如表 6-1 所示。

表6-1 能形成自然元素矿物的元素

	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb	Ⅵb	Ⅶb	Ⅷ			Ⅰb	Ⅱb	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa	Ⅵa	Ⅶa	0
1																		
2														C				
3																S		
4								Fe	Co	Ni	Cu	Zn			As	Se		
5								Ru	Rh	Pd	Ag		In	Sn	Sb	Te		
6								Os	Ir	Pt	Au	Hg		Pb	Bi			
7																		

组成自然元素矿物的元素有金属、半金属和非金属元素。金属元素主要为 Pt族元素 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 和 Cu、Au、Ag等 半金属元素为 As、Sb、Bi 非金属元素主要为 C 和 S。这些元素之所以能呈单质形式产出，有的是由于化学性质的惰性，如 Au、Pt 等 有的虽然化学性质比较活泼,但它们在适当的地质条件下,易于从化合物中还原出来,如 Cu、Ag等。

自然元素矿物的晶格类型有 3种，即金属晶格、原子晶格和分子晶格。由于晶格类型的不同，所以表现出矿物的物理性质亦各不相同。

由金属元素所构成的矿物,具有典型的金属键性。在金属晶格中,由于等大质点作立方或六方最紧密堆积，结构型比较简单。一般说来，对称程度较高，晶体多为等轴晶系或六方晶系。多数为等轴晶系，具立方面心格子的铜型结构。例如自然铜、自然金。少数为六方晶系，具六方格子。例如自然锇。由于元素类型相似和原子半径很相近，故矿物在成分上类质同象现象广泛。由于质点之间是以金属键相联结，所以金属元素矿物具有典型的金属特性，如呈金属色,不透明,金属光泽,解理不发育,硬度低,密度大,是电和热的良导体,具延展性等。

由半金属元素构成的矿物,具有歪曲了的 NaCl 型晶胞,形成略显层状的菱面体晶格,层内为共价键 -金属键,具平行{0001}完全解理,晶体均属三方晶系。As、Sb、Bi 的化学性质虽有某些相同点,但金属性依次递增,原子量依次增大,故使它们构成的矿物,金属性亦随之增强，比重增大。均不具金属的延展性。

由非金属元素 C和 S组成的单质矿物,由于晶体具有不同的化学键型,所以矿物的物理性质亦各有差异。C 有两个同质多象变体,一为金刚石,一为石墨。金刚石的晶体结构具立方面心晶格。碳原子间以共价键联结。致使金刚石具有高硬度、高熔点、不导电难导热等特

点。石墨具有典型的层状结构，层内具有共价键－金属键，层与层之间为分子键，由于层间连接力弱，故在物性上为低硬度、低熔点、具良好的导电性、有一组平行{0001}极完全解理等特点。S在自然界有3个同质多象变体，最常见的是自然硫(α－硫)，它由8个硫原子以共价键连接成S_8环状分子，环分子间为分子键联结，所以它的硬度低、熔点低、导电导热性差。

自然元素矿物在成因上是很不相同的。铂族元素矿物与基性、超基性岩浆作用有成因上的联系，见于岩浆矿床中。金属及半金属元素矿物多与热液作用有关，其中自然铜常见于硫化矿床氧化带，金、银矿物多属热液成因。金刚石在成因上与超基性岩关系密切。石墨主要形成于变质作用过程中。自然硫多与气化热液作用及沉积作用有关，见于火山气液矿床和生物化学沉积矿床中。

6.2 分述

1.自然铜 Copper Cu

[化学组成] 原生自然铜往往含有少量或微量Fe、Ag、Au、Hg、Bi、Sb、V、Ge(Fe在2.5%以下，Ag往往呈自然银包裹物，Au固溶体可达2%～3%等混入物)。次生自然铜较为纯净。

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^5—$Fm3m$；$a_0=0.361\text{nm}$，$z=4$。为立方面心格子的铜型结构，原子呈立方最紧密堆积，它们位于立方晶格的角顶和各个面的中心(图6－1)。

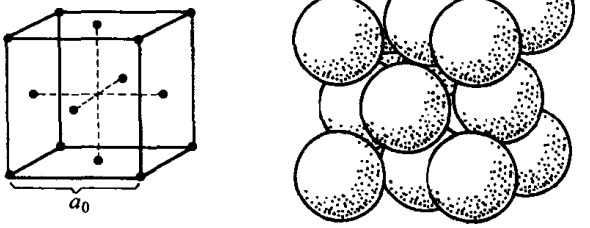


图6－1 自然铜的晶体结构

[形态] 六八面体晶类，O_h—$m3m$ $(3L^44L^36L^29PC)$。完好晶体少见。通常呈不规则的树枝状、片状、细脉状或致密块状集合体。

[物理性质]铜红色，表面因氧化而出现棕黑色被膜条痕铜红色不透明金属光泽。无解理锯齿状断口硬度2.5～3；密度8.4～8.95。良好的导电性、导热性。具延展性。

[成因产状] 自然铜形成于各种地质作用的还原条件下。主要产于含铜硫化物矿床氧化带的下部，系由铜的硫化物经氧化还原而成，常与赤铜矿、孔雀石、辉铜矿等矿物伴生热液作用形成的自然铜，常与沸石、方解石等共生。自然铜在氧化条件下不稳定，常变成为氧化物和碳酸盐，例如赤铜矿、孔雀石、蓝铜矿。

[鉴定特征] 铜红色，表面常有黑色氧化膜，密度大，延展性强。溶于稀HNO_3，加氨水后溶液呈天蓝色。

[用 途] 产量多时，可作为铜矿石开采。

2.自然金 Gold Au

[化学组成] 纯金极少有，常含类质同象混入物Ag，当含Ag量小于5%者称为自然金；5%～15%者称含银自然金；15%～50%者称银金矿。此外，还可含有Cu、Fe、Pd、Bi、Pt、Ni以及Te、Se、Ir等元素。

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^5—$Fm3m$，$a_0=0.4078\text{nm}$，$z=4$。a_0随Ag的代替量增大而增大。为立方面心格子的铜型结构。

[形 态] 六八面体晶类，O_h—$m3m(3L^24L^36L^29PC)$。完好晶体少见。一般多呈不

规则粒状、粒度大小不一。还可见到团块状、薄片状、鳞片状、网状、树枝状等集合体。

自然金颗粒大小悬殊，并常呈细小包体被包裹或充填于金属硫化物黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和毒砂中或脉石矿物石英中，大多数呈显微粒状或次显微粒状（肉眼可见的称为明金，其直径大于 0.2mm；显微镜下可见的称显微金，直径 0.2mm 至 0.5μm；显微镜下也看不见的称超显微金或次显微金，其直径小于 0.5μm），后者需在电子显微镜下才能看见。

[物理性质] 颜色和条痕均为金黄色（随着 Ag 含量的增加色变浅，银金矿为淡黄至乳黄色）；不透明；金属光泽。无解理；硬度 2～3；密度 15.6～18.3，纯金为 19.3。具有良好的导电、导热性。富延展性，可压成薄箔。

[成因产状] 金分原生金（或称山金、脉金）和砂金。原生金主要由热液作用形成。产于高、中温硫化物含金石英脉中者，常与黄铁矿、毒砂等矿物共生；产于低温热液脉中者，常与黄铁矿、辉锑矿、白钨矿、毒砂等伴生，低温产出者一般富含 Ag。在硫化矿床风化带中，自然金也常与褐铁矿、赤铁矿、辉铜矿等伴生。砂金常与石英、磁铁矿、锡石、钛铁矿等矿物共生。自然金化学性质稳定，不产生变化，常形成具有工业意义的砂金矿床。

[鉴定特征]金黄色、强金属光泽，密度大，硬度低，富延展性；只溶于王水。

[用途] 为金的最主要矿石矿物。金主要用于制作货币和装饰品，此外在电镀、电子工业、国防和宇航工业上起重要作用。

3. 自然铂 Platinum Pt

[化学组成] 纯铂极少见，经常含有 Fe、Ir、Pd、Cu、Rh、Ni 等类质同象混入物。当含 Fe 量达 9%～11%时，称为粗铂矿（或称铁自然铂）。

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^5—$Fm3m$；$a_0=0.3913\sim0.3924$nm；$z=4$。

[形态] 六八面体晶类，O_h—$m3m(3L^44L^36L^29PC)$。单晶体少见，偶见立方体的细小晶体。常呈不规则粒状、粉状或葡萄状。

[物理性质]锡白色（随含 Fe 量增加其颜色可变为钢灰色），表面一般带浅黄色条痕；烟灰色至银白色；不透明；金属光泽。无解理；硬度 4；密度 21.5。电和热的良导体。微具磁性。具延展性。

[成因产状] 主要产于成因上与基性、超基性岩有关的岩浆矿床。组合矿物有砷铂矿、锇铱矿、自然铱、自然钯、磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿及铬尖晶石等。自然铂化学性质稳定、不易变化。

[鉴定特征]锡白色，密度大，在空气中不氧化，普通酸中不溶解。与相似矿物自然银的区别是后者的硬度低（2.5）、密度小（10～11）。

[用途] 自然铂是铂的主要矿物原料。因铂的熔点特高，导电性好，化学性质稳定，所以广泛用于现代科学技术和化学工业上，用以制作高级化学器皿，或与镍等制造特种合金。

4. 自然铋 Bismuth Bi

[化学组成]成分较纯，有时含微量 Fe、S、Te、As、Sb 等元素。

[晶体结构] 三方晶系，D_{3d}^5—$R3m$；$a_h=0.456$nm，$z=6$；$c_h=1.187$nm，$\alpha=57°14'$，砷型结构。

[形态] 复三方偏三角面体晶类，D_{3d}—$\bar{3}m(L^33L^23PC)$。晶体极少见。通常呈粒

状,有时呈片状,致密块状或羽毛状。

[物理性质]新鲜断口呈带浅黄色调的银白色,在空气中很快变成特有的浅红锖色 条痕灰色 不透明 强金属光泽。解理平行{0001}完全 硬度 2~2.5,密度 9.70~9.83。具导电性。具逆磁性。延展性弱。

[成因产状]主要形成于热液作用,产于高温热液钨锡矿床中,与锡石、黑钨矿、辉铋矿、辉钼矿等矿物共生。氧化后变为泡铋矿、铋华等次生矿物。

[鉴定特征]以颜色、解理、硬度、密度为其特征。

[用途] 为提炼铋的矿物原料之一。

5. 自然硫 Sulfur S

[化学组成] 自然硫的成分一般不纯净，火山成因的硫往往含有少量 As、Se、Te 和 Tl，Se 的类质同象混入物可达 1%~5.2%,称为硒硫。许多其他矿床产出者夹有黏土、有机质、沥青等机械混入物等。

自然界中的硫,具有 3 种同质多象变体,即 α-硫,β-硫和 γ-硫。在自然条件下稳定的只有 α-硫,也就是通常说的自然硫。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{24}—$Fddd$；$a_0 = 1.0437\text{nm}$，$b_0 = 1.2845\text{nm}$，$c_0 = 2.4369\text{nm}$，$z = 16$。为分子结构，硫分子由八个硫原子以共价键结合而成，原子相互交错排列在两平面上呈环状(图 6-2)。

[形 态] 斜方双锥晶类，D_{2h}—$mmm(3L^2 3PC)$。晶体呈双锥状或厚板状（图 6-3)。通常呈致密块状、条带状、粉末状或钟乳状等。

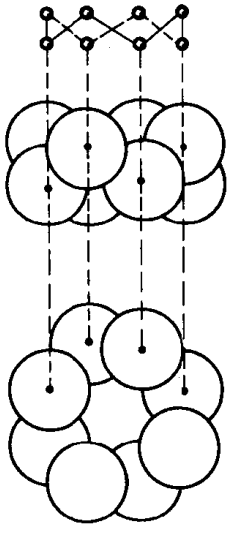


图 6-2 自然硫的八原子环
上为顶视图；下为正视图

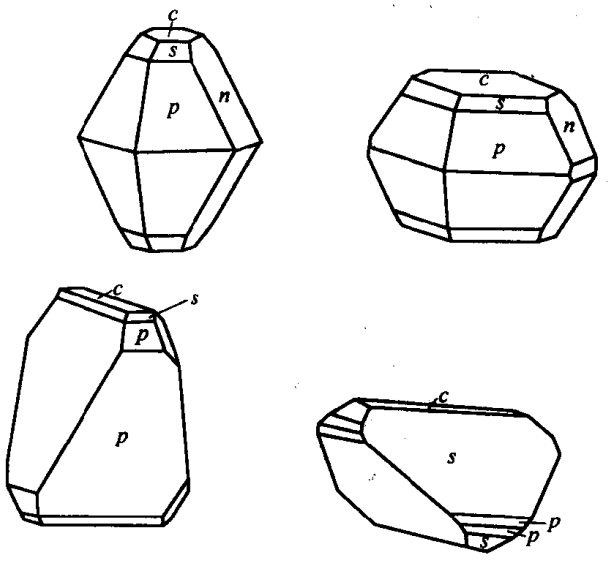


图 6-3 自然硫的晶体

[物理性质]硫黄色,因含杂质,往往带有各种不同色调,如红色、绿色、甚至黑色(含有机质)条痕白色至淡黄 透明至半透明,晶面呈金刚光泽 断口显油脂光泽。解理不完全 贝壳状断口 硬度 1~2;密度 2.05~2.08。不导电,摩擦带负电。性脆。

[成因产状] 主要由生物化学作用和火山气化作用形成。火山喷发型系由硫蒸气直接

升华或地下的硫化物矿床与高温水蒸气作用生成 H_2S 经不完全的氧化或与二氧化硫反应而成自然硫。沉积型：通常由硫酸盐矿物或硫酸盐的水溶液在封闭条件下经细菌作用形成，常产于石灰岩、泥灰岩、白云岩和砂岩等与有机物质成互层的岩石内，常与方解石，白云石，文石、硬石膏、沥青等共生。

[鉴定特征]硫黄色，金刚光泽，硬度低，性脆，易燃，易溶，有硫臭味。

[用途] 主要用于生产硫酸。此外，还用于造纸、纺织、橡胶、农用化肥等。

6.金刚石 Diamond C

[化学组成] 金刚石中几乎总是含有 Si、Mg、Ca、Al、Mn，还可含有 N、B、Be、Fe、Ti 等元素或包裹体，它们的存在，对金刚石的物理化学性质影响很大，也是金刚石分类的基本依据。

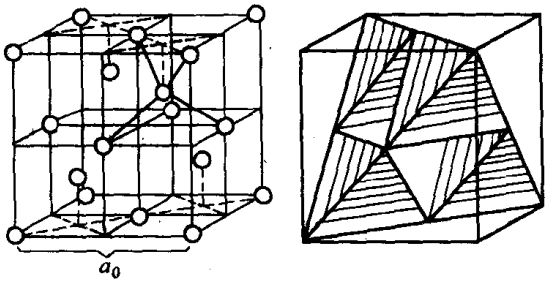


图 6-4 金刚石的晶体结构

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^7-Fd3m，$a_0=0.35595nm$，$z=8$。具立方面心格子，碳原子除位于晶格的 8 个角顶和六个面中心外，如将立方体平分为 8 个小立方体时，于相间排列的 4 个小立方体的中心还有碳原子存在（图 6-4），碳原子间以共价键联结。

[形态] 六八面体晶类，O_h-m3m $(3L^44L^36L^29PC)$；或六四面体晶类，$Td-4\bar{3}m$ $(3L_i^44L^36P)$。晶形呈八面体，菱形十二面体及它们的聚形，有时呈立方体。由于溶蚀使晶面、晶棱弯曲，晶形常呈浑圆状，且晶面上常有三角形、四边形、网格状等蚀象(图 6-5)。双晶依(111)最普遍，可形成接触双晶、星状穿插双晶等。

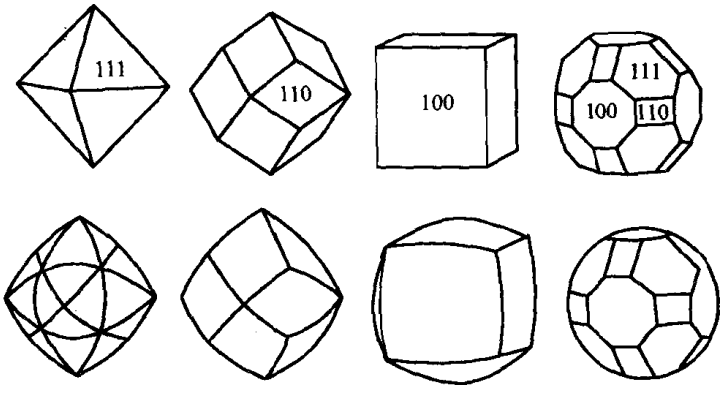


图 6-5 金刚石晶体

金刚石的产出以单体为主。颗粒不大，小的如米粒或更小，一般如绿豆或黄豆大小，但也有大颗粒产出。大于 1ct(克拉) 的钻石成品属大钻。1977 年 12 月我国山东省临沭县发现我国迄今最大的一颗天然金刚石，重达 158.7860ct(克拉)(5ct=1g)，呈淡黄色，透明。

[物理性质]纯净金刚石无色透明。混入微量元素后，使金刚石呈不同颜色，如含 Cr 呈天蓝色，含 Al 呈黄色 还有褐色和黑色(含石墨包裹体)等 典型的金刚光泽，具发光性，日光下曝晒后，夜间或置暗室中，可见发淡青蓝色的磷光，在紫外线照射下发绿色、天蓝或紫色

磷光,但也有不发光的。解理平行{111}中等,{110}不完全 贝壳状断口 硬度 10;密度 3.47~3.56,一般为 3.52 左右。有强的绝缘性，导热性良好。性脆。

[成因产状] 金刚石在高温高压条件下形成产于超基性岩的金伯利岩（角砾云母橄榄岩)中,常与橄榄石、金云母、镁铝榴石、铬透辉石、镁铬铁矿、铬尖晶石等共生。在外生条件下，金刚石原生矿床经风化，可形成砂矿。金刚石化学性质十分稳定，在酸和碱中均不会变化。

[鉴定特征]标准的金刚光泽,极高的硬度,晶形浑圆,显磷光。

[用途] 金刚石按照用途分为宝石金刚石和工业金刚石。无色或色泽鲜艳、晶形完美而透明者,可作宝石。在工业上,金刚石用作高硬切割材料,如表镶钻石、玻璃刀等 并在尖端技术方面作为高温半导体、高导热、红外线光谱仪的原材料。

随着对金刚石需求量的增加，人们开展了用石墨合成金刚石的研究。目前，世界上磨料级人造金刚石的产量，已超过天然金刚石的产量；合成宝石级金刚石的技术正在突破，但尚未投放市场。

7.石墨 Graphite C

[化学组成]纯净的很少,常含有大量(达 10%~20%)其他成分,如 SiO_2、Al_2O_3、FeO、MgO、CaO、P_2O_5、CuO等混入物,有时含有 H_2O、沥青、黏土等。

[晶体结构] 六方晶系，$D_{6h}^4-P6_3/mmc$。$a_0=0.2462$nm。$c_0=0.670$nm，$z=4$ 。具层状结构(图 6-6)。碳原子排列成六方网状，上层面网的碳原子与下层面网六方环的中心重合。面网间的距离比层内原子间距大两倍，因此层间的价键较层内的价键弱，石墨的异向性就是由于这样的结构决定的。

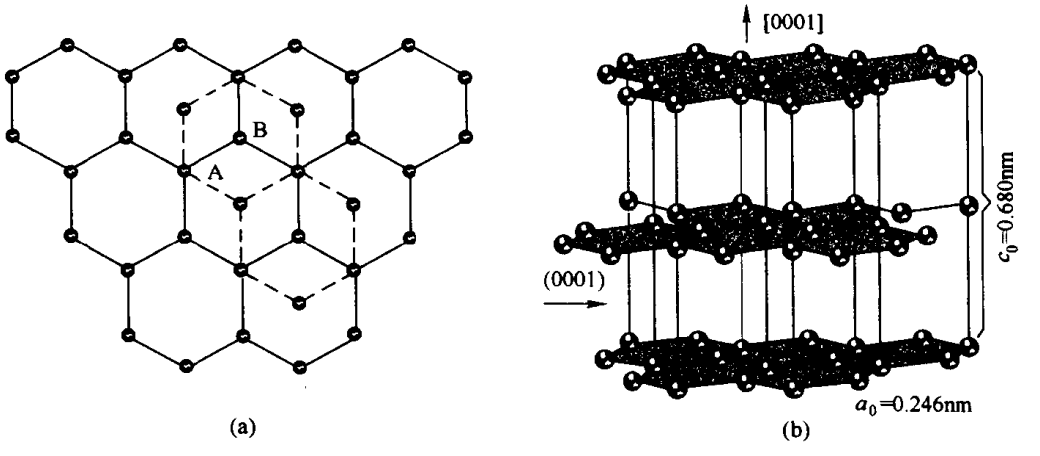


图 6-6 石墨层状晶体结构中原子的中心位置(a)、石墨—2H 的晶体结构(b)

[形 态] 复六方双锥晶类，D_{6h}—6/mmm($L^6$6$L^2$7PC)晶体呈六方片状或板状(图 6-7) 但完好晶体少见。一般为鳞片状、致密块状或土状集合体。

[物理性质] 铁黑至钢灰色；条痕亮黑色；不透明；金属光泽，隐晶集合体呈土状者光泽暗淡。解理平行{0001}极完全 硬度 1~2 密度 2.09~2.23。具良好的导电性。薄片具挠性,性软,有滑腻感,易污手。

[成因产状] 石墨在高温条件下形成。分布最广的石墨系由含碳质沉积岩或煤层经区

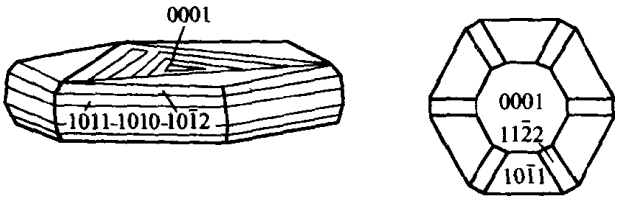


图 6-7　石墨的晶体

域变质作用或接触变质作用而成。矿床产在变质岩层中,如片麻岩、片岩等,伴生矿物有石英、长石、云母、黄铁矿、碳酸盐等矿物。

[鉴定特征]颜色,条痕,解理,硬度，污手。与辉钼矿相似，但辉钼矿为铅灰色，具更强的金属光泽，在涂釉瓷板上辉钼矿的条痕色黑中带绿,而石墨的条痕不带绿色。

[用途] 主要用于制造冶金坩埚，机械润滑剂，电极、涂料以及原子能工业中作中子减速剂等。

7 硫化物及其类似化合物矿物大类

7.1 概 述

硫化物是金属或半金属元素与硫结合而成的天然化合物。硫化物矿物已发现的有 300 多种,其重量约占地壳总重量的 0.15%。尽管它们的分布量是如此有限，却可以富集成具有工业意义的矿床。

自然界形成硫化物矿物的化学元素及其在周期表中的位置，如表 7-1 所示。

表 7-1 形成硫化物及其类似化合物的元素

	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb	Ⅵb	Ⅶb	Ⅷ			Ⅰb	Ⅱb	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa	Ⅵa	Ⅶa	0
1																		
2																		
3																S		
4					V		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se		
5						Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
6						W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
7																		

硫化物的化学组成中,阴离子主要是 S,有少量 Se、Te、As 等。阳离子主要是铜型离子以及过渡型离子,其中主要是 Cu、Pb、Zn、Ag、Hg、Fe、Co、Ni 等,它们与 S、Se、Te、As 等有明显的亲和力,形成硫化物以及硒化物、碲化物、砷化物等类似化合物。在硫化物中 As、Sb、Bi 既可作阳离子又可充当阴离子，起双重作用。

硫化物中阴离子硫可以具有不同的价态，大部分硫以 S^{2-} 的形式与阳离子结合,形成简单硫化物,亦可以对硫 $[S_2]^{2-}$ 的形式与阳离子结合,形成对硫化合物(复硫化合物),还可以与 As、Sb 等组成络阴离子团 $[AsS_3]^{2-}$、$[SbS_3]^{2-}$ 等形式与阳离子结合，形成硫盐。

该类矿物类质同象现象很广泛，有完全类质同象代替，如方铅矿中,Se 代替 S 可以形成方铅矿(PbS)-硒铅矿(PbSe)的完全类质同象系列；不完全类质同象代替，如闪锌矿(Zn、Fe)S中 Fe 不超过 26%。特别是一些稀有分散元素，常以类质同象混入物的形式存在于金属硫化物中，如辉钼矿中含 Re,闪锌矿中含 Cd 等。

硫化物矿物的晶体中,阳离子的配位多面体主要为八面体和四面体。少数为三角形、柱状或其他的多面体形态。属于八面体配位结构的矿物有方铅矿、磁黄铁矿、红砷镍矿、辰砂、黄铁矿等；属于四面体配位结构的矿物有闪锌矿、纤锌矿、黄铜矿等，如在闪锌矿晶体结构中，硫离子呈立方最紧密堆积，锌离子充填了它的半数四面体,Zn^{2+} 和 S^{2-} 的配位数均为 4。此外,还有呈链状和层状结构的硫化物,前者如辉锑矿、辉铋矿等,后者如辉钼矿、雌黄等。

从化合物类型看,硫化物应属离子化合物,但它的一系列物理性质却与具有典型离子晶格的晶体有明显的差别。这是由于在硫化物的化学组成中，其阳离子半径较小，电荷较高，极化力强,而阴离子半径大,易被极化,因而致使化学键的性质具有明显的过渡性,如有些硫化物表现出离子键向共价键的过渡(如闪锌矿、辰砂等)而有的则为离子键向金属键的过渡

(如方铅矿、黄铜矿等)。此外,在硫化物矿物中,还存在有多键型晶格,例如具有链状和层状结构的硫化物中，链与链、层与层之间主要由分子键力联结。

硫化物矿物晶格中的键型，是决定此类矿物一些主要物理性质的重要因素。键型具有明显金属键性质的矿物,都呈现金属光泽、金属色;而键型具有明显共价键性质的矿物,则为金刚光泽、呈彩色、透明或半透明、不导电;具有分子键的链状或层状矿物,常沿链或层的方向发育一组完全解理。此外,大多数硫化物密度较大,一般在 4 以上;硬度较低,一般在 5 以下；易产生解理。

金属硫化物的疏水性较好，其中向共价键过渡的硫化物比向金属键过渡的硫化物的疏水性为弱，故硫化物的可浮性与其内部晶格类型亦有密切关系。

硫化物矿物形成的范围很广，从内生到外生都有它的产出。

在内生的岩浆作用的晚期,可以形成 Fe、Ni、Cu 的硫化物;在伟晶岩作用中,可以形成少量的硫化物；绝大部分硫化物是热液作用的产物。

在表生的风化作用过程中,在次生硫化富集带中可以形成铜的次生硫化物,如辉铜矿、铜蓝、斑铜矿等;在沉积作用中,一些硫化物如黄铁矿和白铁矿形成于硫化氢存在的还原条件下。

硫化物矿物在水中溶解度很小或不溶解，在地表的氧化条件下，不稳定易于分解，并形成新矿物；大部分硫化物矿物可在硝酸中分解，并析出硫磺。

硫化物矿物是提取有色金属和部分分散元素的主要原料。随着科学技术的发展，在半导体、红外技术、激光等方面越来越显示出重要作用。

根据阴离子特点可分为以下三类：

(1)简单硫化物。硫呈阴离子 S^{2-} 与阳离子结合成简单硫化物，如方铅矿(PbS)、闪锌矿(ZnS)等。

(2)复硫化物。阴离子呈哑铃状对硫$[S_2]^{2-}$、对砷$[As_2]^{2-}$以及$[AsS]^{2-}$、$[SbS]^{2-}$等与阳离子结合成复硫化物，如黄铁矿(FeS_2)、毒砂(FeAsS)等。

(3)硫盐。硫与半金属元素 As、Sb、Bi 结合组成络阴离子团,如$[AsS_3]^{3-}$、$[SbS_3]^{3-}$等形式,然后再与阳离子结合成硫盐,如硫砷银矿(Ag_3AsS_3)、黝铜矿($Cu_{12}As_4S_{13}$)等。

7.2 分述

8.辉铜矿 Chalcocite Cu_2S

[化学组成] Cu 79.86,S 20.14 。常含 Ag 的混入物,有时含 Fe、Co、Ni、As、Au 等,其中有的是机械混入物。Cu^+ 可被 Cu^{2+} 代替,成为 $Cu_{2-x}S$, $x=0.1\sim0.2$,出现“缺席构造”,称蓝辉铜矿。

[晶体结构] 斜方晶系,C_{2V}^{15}—$Abm2$; $a_0=1.192nm$, $b_0=2.733nm$, $c_0=1.344nm$, $z=96$。

[形 态] 晶体呈柱状或厚板状,但极少见。通常呈致密状、粉末状(烟灰状)。

[物理性质]新鲜面铅灰色,风化表面黑色,常带锖色;条痕暗灰色;不透明;金属光泽。解理平行{110}不完全;硬度 2.5~3;密度 5.5~5.8。电的良导体。略具延展性。

[成因产状] 成因可分为内生和表生两种。内生辉铜矿产于富铜贫硫的晚期热液矿床中，常与斑铜矿共生；表生成因的辉铜矿主要产于铜的硫化矿床的次生富集带，系铜矿床氧化带渗滤下去的硫酸铜溶液与原生硫化物（黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿等）进行交代作用的产

物,常与铜蓝、赤铜矿、褐铁矿等伴生。辉铜矿很不稳定,易氧化分解为赤铜矿(CuO)、孔雀石($CuCu[CO_3](OH)_2$)、蓝铜矿及自然铜。

[鉴定特征] 颜色,硬度,弱延展性,小刀刻划可留下光亮划痕,常与其他铜矿物共生或伴生。溶于 HNO_3 呈绿色。

[用途] 含铜量最高,为提炼铜的重要矿物原料。

9.方铅矿 Galena PbS

[化学组成] Pb 86.60,S 13.40。常含有 Ag 的混入物,有时混有 Cu、Zn、Sb、Bi、Se 等。Se 代替 S 可形成方铅矿 - 硒铅矿的完全类质同象系列。

[晶体结构] 等轴晶系,O_h^5-Fm3m;$a_0=0.5936nm$,$z=4$。NaCl 型结构,属立方面心格子(图 7-1)硫离子呈立方最紧密堆积,铅离子充填在所有的八面体空隙中。阴阳离子的配位数均为 6。

[形态] 六八面体晶类,$O_h-m3m(3L^44L^36L^29PC)$。晶体常呈立方体,有时为立方体与八面体的聚形(图 7-2)。集合体常呈粒状或致密块状。

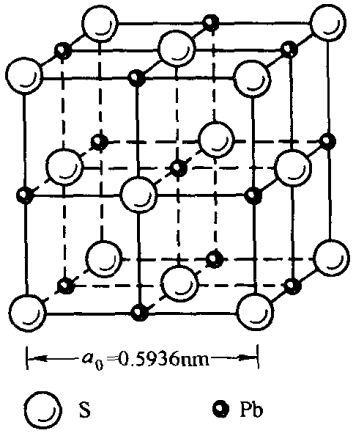


图 7-1 方铅矿的晶体结构

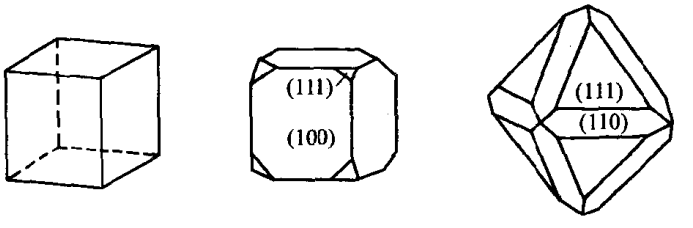


图 7-2 方铅矿的晶体

[物理性质]铅灰色条痕黑色不透明金属光泽。解理平行{100}完全当成分中含有 Bi 时常有平行{111}的裂开硬度 2~3;密度 7.4~7.6。具弱导电性和良好的检波性。

[成因产状] 为各种热液作用的产物,主要产于中、低温热液和矽卡岩矿床中,常与闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿、石英、方解石以及矽卡岩矿物等共生。方铅矿易氧化,形成铅矾、白铅矿或磷酸氯铅矿、钒铅矿等次生矿物。

[鉴定特征]颜色,光泽,立方体完全解理,硬度小,密度大。溶于 HNO_3,并有 $PbSO_4$ 白色沉淀。

[用途] 提炼铅的最主要矿石矿物之一。含银高时,可一并提取银。还可作红外探测器及检波器材料。

10.闪锌矿 Sphalerite ZnS

[化学成分] Zn67.10,S32.90。成分中常有 Fe、Mn、Cd、Ga、In、Ge、Tl 等类质同象混入物,其中 Fe 代替 Zn 的量最高可达 26.2%,富 Fe 者称铁闪锌矿。含 Cd 达 5%时,称镉闪锌矿。我国湖南新晃发现含汞闪锌矿,称为汞闪锌矿(Zn0.8771 Hg0.116 Mn0.002)S。

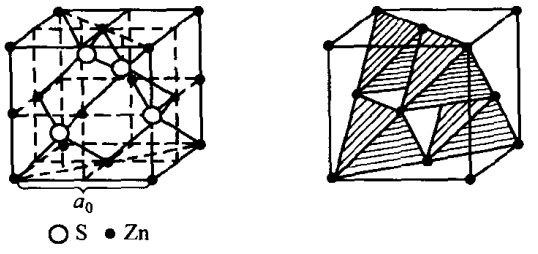


图 7－3　闪锌矿的晶体结构

[晶体结构] 等轴晶系，T_d^2—$F43m$；a_0 = 0.53985nm，z = 4。硫离子呈立方最紧密堆积，锌离子充填晶格的半数四面体空隙。Zn^{2+} 离子分布于晶格的角顶和面心。将晶格分成 8 个小立方体，S^{2-} 离子位于相间的 4 个小立方体中心（图 7－3）。面网{110}分布数目相等的异号离子，且面网密度大，在此方向上产生了完全解理。

[形态] 六四面体晶类，Td—$43m$（$3L_i^4 4L^3 6P$）。晶体常呈四面体，晶面上常见三角形的聚形纹（图 7－4）。一般呈粒状集合体，有时呈肾状。

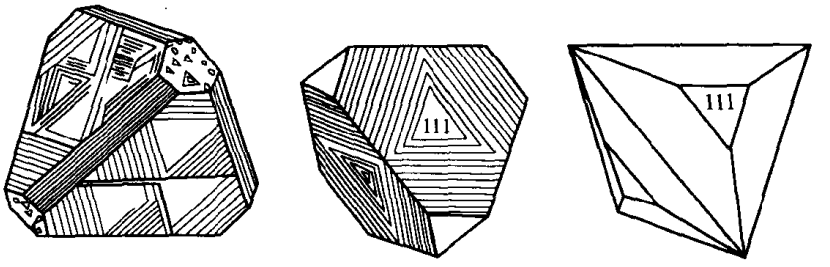


图 7－4　闪锌矿的晶体

[物理性质]颜色变化大，由无色到浅黄、棕褐至黑色，随成分中含 Fe 量的增加而变深，条痕白色至褐色 透明至半透明 松脂光泽至半金属光泽。解理平行{110}完全，硬度 3.5～4 密度 3.9～4.2(随含 Fe 量增加，硬度增大而比重降低）。不导电。

[成因产状]闪锌矿与方铅矿密切共生，故产状与方铅矿相同。主要产于中、低温热液矿床和矽卡岩矿床中。高温热液形成的闪锌矿，富含 Fe、In、Se 和 Sn。反之，低温热液形成的闪锌矿、含 Fe 低，可有 Ga、Gd、Ge、Tl。

闪锌矿在氧化作用下，分解形成 $ZnSO_4$，$ZnSO_4$ 易溶于水，并随流水迁移。因此，在铅锌矿床的氧化带中，锌的次生矿物比铅的次生矿物少。在表生条件下闪锌矿常形成菱锌矿、异极矿。

[鉴定特征]光泽，多组解理，硬度小，经常与方铅矿共生。还可用化学方法鉴定，用 HNO_3 将它溶解后，加入硫氰汞钾，立即生成羽毛状、箭头状及十字状的硫氰汞锌小晶体。

[用途] 最重要的锌矿石矿物，并常可以从中提取 Cd、In、Ga、Ge 等稀散元素。

11. 辰砂 Cinnabar HgS

[化学组成] Hg 86.2，S 13.8。成分固定。常含少量的 Se 和 Te。

[晶体结构] 三方晶系，D_3^4—$P3_121$；a_m = 0.397nm，α = 62°58′，z = 1；a_0 = 0.415nm，c_0 = 0.950nm，z = 3。属变形的氯化钠型晶体结构。

[形态] 三方偏方面体晶系，D_3—32（$L^3 3L^2$）。晶体呈厚板状或菱面体。常呈矛头状穿插双晶(图 7－5)。集合体为粒状、致密块状或皮壳状等。

[物理性质] 鲜红色，表面呈铅灰之锖色；条痕红色；半透明；金刚光泽。解理平行{$10\bar{1}0$}三组完全 硬度 2～2.5 密度 8.0～8.2。不导电。性脆。

[成因产状] 仅产于低温热液矿床中，常与辉锑矿、黄铁矿、白铁矿、方解石、重晶石等

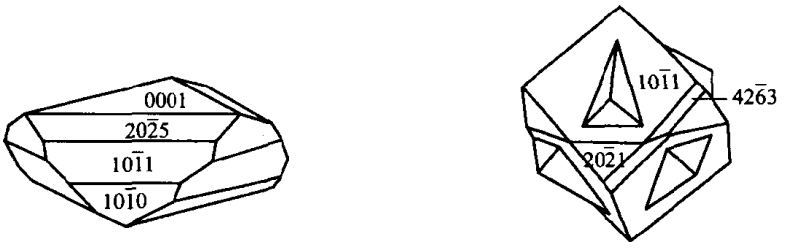


图 7-5　辰砂的晶体和双晶

矿物共生。在氧化带较其他硫化物稳定，因此，可形成砂矿。

[鉴定特征] 以鲜红的颜色和条痕，低硬度，大密度为鉴定特征。

[用　途] 最重要的汞矿石矿物。单晶可作激光调制晶体。

12. 黄铜矿 Chalcopyrite $CuFeS_2$

[化学组成] Cu 34.56, Fe 30.52, S 34.92。通常含有 Ag、Au、Se 和 Te 等混入物 有时还有 Ga、Ge、In、Sn、Ni、铂族元素等。

[晶体结构] 四方晶系，D_{2d}^{12}—$I\bar{4}2d$；$a_0 = 0.525\text{nm}$, $c_0 = 1.032\text{nm}$; $z = 4$。黄铜矿晶体结构是闪锌矿型结构的衍生结构。在闪锌矿中，以硫离子为中心，四面体的 4 个角顶为锌离子占据；在黄铜矿结构中，4 个位置上有两个为铜离子占据，另两个为铁离子占据（图 7-6）。由于它们结构的相似性。因此，在高温时可以互溶，当温度下降时，固溶体发生分离。因此在闪锌矿中常见黄铜矿的小包裹体。

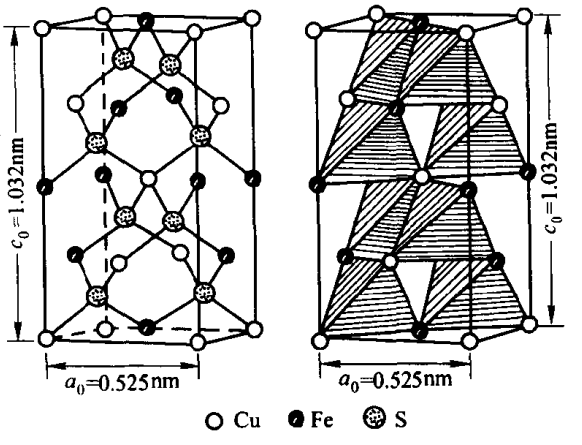


图 7-6　黄铜矿的晶体结构

[形　态] 四方偏三角面体晶类，D_{2d}—$42m$($L_i^4 2L^2 2P$)。晶体呈四方四面体（图 7-7），但少见。通常为致密块状或分散粒状集合体，有时呈脉状。

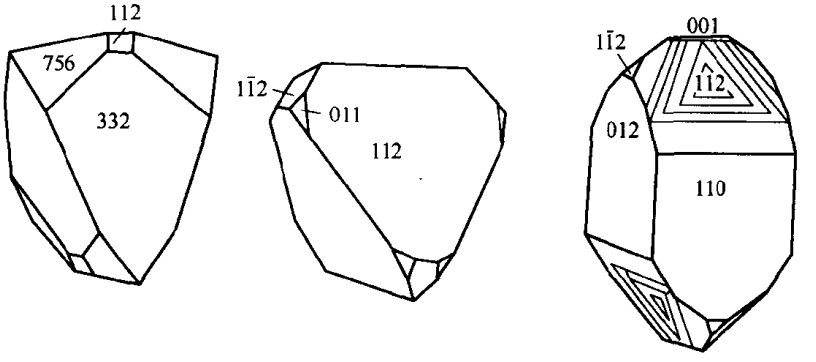


图 7-7　黄铜矿的晶体

[物质性质]黄铜黄色,表面常有蓝、紫褐色的斑状锖色 条痕绿黑色 不透明 金属光泽。解理不完全 硬度 3~4;密度 4.1~4.3。能导电。性脆。

[成因产状] 黄铜矿分布较广，可形成于各种地质条件下：由岩浆熔离作用形成的黄铜矿,产于与基性、超基性岩有关的铜镍硫化物或钒钛磁铁矿矿床中,与磁黄铁矿、镍黄铁矿密切共生 由各种热液作用形成的,主要产于矽卡岩矿床和中温热液矿床中,常与磁铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、斑铜矿和辉钼矿等共生。

在氧化条件下,黄铜矿易分解为 $CuSO_4$ 和 $FeSO_4$,遇到石灰石形成孔雀石和蓝铜矿,也可以形成褐铁矿铁帽,它们均可作找矿标志,黄铜矿与硅酸水溶液作用,可形成硅孔雀石。

[鉴定特征] 与黄铁矿相似，可以其颜色比黄铁矿黄，硬度比黄铁矿小相区别。以其脆性与自然金(强延展性)区别。

[用 途] 为提炼铜的重要矿物原料。

13.斑铜矿 Bornite Cu_5FeS_4

[化学组成] Cu 63.33,Fe 11.12,S 25.55。由于斑铜矿经常含有黄铜矿、辉铜矿、铜蓝等显微包裹体，使其实际成分变化很大：Cu52~65,Fe8~18,S20~27 。常含有 Ag 的混入物。

[晶体结构] 等轴晶系,O_h^7-Fd3m;$a_0=1.093nm$,$z=8$。晶体结构相当复杂。

[形态] 六八面体晶类， O_h $m3m(3L^44L^36L^29PC)$。晶体极少见，常见致密块状或不规则粒状。

[物理性质] 新鲜面呈暗铜红色,风化面常呈暗紫或蓝色斑状锖色 条痕灰黑色 不透明 金属光泽,无解理 硬度 3 密度 4.9~5.3。具导电性、性脆。

[成因产状] 有内生和表生两种，内生斑铜矿形成于热液作用过程，主要产于中、低温热液矿床和接触交代矿床中,与黄铜矿、辉铜矿、黝铜矿、黄铁矿、方铅矿等共生 外生斑铜矿产于铜矿床的次生硫化物富集带中,与辉铜矿、铜蓝、赤铜矿、孔雀石等伴生。在氧化带易演化成孔雀石、蓝铜矿、赤铜矿、褐铁矿等。

[鉴定特征] 特有的颜色和锖色,硬度低

[用途] 为提炼铜的矿物原料。

14.黝锡矿(黄锡矿) Stannite Cu_2FeSnS_4

[化学组成] Cu 29.58,Fe 12.99,Sn 27.61,S 29.82 。由于矿物中常含有闪锌矿、黄铜矿等微细包裹体,使成分中常有 Zn、Cd、Pb、Ag、Sb、In 等混入物。

[晶体结构] 四方晶系,$D_{2d}^{11}-I\bar{4}2d$;$a_0=0.547nm$,$c_0=1.0747nm$, $z=2$ 。晶体结构与黄铜矿相似。

[形态] 四方偏三角面体晶类， $D_{2d}-\bar{4}2m(L_i^42L^22P)$。晶体极少见。通常呈粒状块状或在其他矿物中呈细小包裹体出现。

[物理性质] 微带橄榄绿色调的钢灰色，含较多黄铜矿包裹体时呈黄灰色；条痕黑色；不透明 金属光泽。解理不完全 断口不平坦 硬度 3~4 密度 4.30~4.52 。具导电性。性脆。

[成因产状] 黝锡矿是典型的热液成因矿床，见于高温钨锡矿床、锡石硫化物矿床及高中温多金属或铅锌矿床里。在钨锡矿床中与钨锰铁矿、锡石、毒砂等伴生 在含锡硫化物矿床中与闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿等共生。

[鉴定特征] 可据颜色与相似的黝铜矿区别。

[用途] 提炼锡的矿物之一。

15.磁黄铁矿 Pyrrhotite $Fe_{1-x}S$

[化学组成] FeS理论值为 Fe 63.53,S 36.47,但实际上硫的含量可达 39%～40%。因为其中有一部分 Fe^{2+} 被 Fe^{3+} 代替,为了保持电价平衡,在结构中的 Fe^{2+} 位置上出现了部分空位,故磁黄铁矿的通式以 $Fe_{1-x}S$ 表示,一般 x 为 0～0.223 左右。这种构造称"缺席构造"。常含有 Ni、Co、Mn、Cu 等类质同象混入物。

[晶体结构] 六方晶系,$P6_3/mmc$, $a_0=0.349$nm, $c_0=0.569$nm, $z=2$。

[形态] 复六方双锥晶类, D_{6h}—6/$mmm(L^66L^27PC)$。晶体呈六方板状、柱状或桶状(图 7－8),但很少见。通常呈粒状、致密块状集合体。

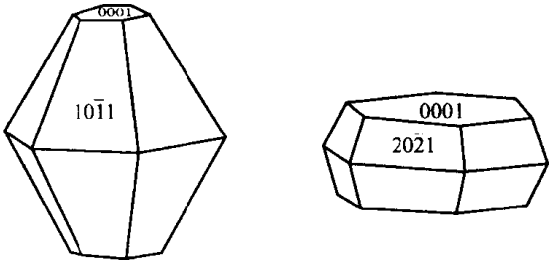


图 7－8 磁黄铁矿的晶形

[物质性质] 暗青铜黄色,表面常呈暗褐锖色 条痕灰黑色 不透明 金属光泽。解理不完全;{0001}裂开发育;硬度 3.5～4.5;密度 4.6～4.7。电的良导体。具弱磁性至强磁性(磁性强弱随铁含量而变化,铁越多,磁性越弱)。性脆。

[成因产状] 主要形成于岩浆作用和热液作用过程,分布于各种类型的内生矿床中。在铜镍硫化物岩浆矿床中,常与镍黄铁矿、黄铜矿密切共生;在高、中温热液矿床和矽卡岩矿床中,与黑钨矿、辉铋矿、毒砂、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿、石英等共生。另外,磁黄铁矿偶见于沉积岩中。在氧化作用下,易分解为硫酸亚铁,再受氧化,变成硫酸铁,而后水化形成氢氧化铁。

[鉴定特征] 以其颜色,硬度小和磁性为特征。

[用途] 主要用于制作硫酸的原料,含 Ni 高时,可充作镍矿石利用。

16.镍黄铁矿 Pentlandite$(Fe,Ni)_9S_8$

[化学组成] 当 Fe 与 Ni 之比为 1:1 时,Fe 32.55,Ni 34.22,S 33.23。常含 Co 的类质同象混入物,有时含 Se、Te。

[晶体结构] 等轴晶系,O_h^5—$Fm3m$;$a_0=1.017$nm;$z=4$。晶胞参数随成分中 Co:(Fe、Ni)值的降低而增大。

[形态] 六八面体晶类, O_h—$m3m(3L^44L^36L^29PC)$。完整晶体未发现,通常呈叶片状分布于磁黄铁矿中,系固溶体分离的产物。亦常呈微粒或细脉被包裹在其他矿物颗粒中。

[物理性质] 古铜黄色;条痕绿黑色;不透明;金属光泽。解理平行{111}完全 硬度 3～4;密度 4.5～5。导电性强。不具磁性。性脆。

[成因产状] 主要由岩浆熔离作用形成,富集于与基性、超基性岩有关的铜镍硫化物矿床中,经常与磁黄铁矿、黄铜矿密切共生。氧化带中镍黄铁矿易氧化成镍华或含水硫酸镍。

[鉴定特征] 肉眼识别困难,首先从成因和共生矿物上观察,进一步在显微镜下根据其特征再与磁黄铁矿区别。亦可用试镍反应,即将矿粉在玻璃片上用 HNO_3 加热溶解,再加氨

水稀释后吸于滤纸上，加一滴二甲基乙二醛肟溶液，则呈现桃红色。

[用途] 富集时可作为镍的重要矿石矿物。

17.辉锑矿 Stibnite 或 Antimonite Sb_2S_3

[化学组成]Sb 71.38,S 28.62 。含少量 As、Bi、Pb、Fe、Cu、Au 等。其中大部分为机械混入物。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{16}—$Pnma$；$a_0 = 1.120\text{nm}$, $b_0 = 1.128\text{nm}$, $c_0 = 0.383\text{nm}$; $z = 4$。链状结构，在 c 轴方向上 $[SbS_3]$为三方锥连成锯齿状的链，两个链连接成$(Sb_4S_6)_n$ 的链带，它平行(010)排列成层(图 7－9)。Sb—S 之间以离子键－金属键相连，链带间以分子键相连。因此，辉锑矿具有{010}的完全解理。

[形态] 斜方双锥晶类，D_{2h}—$mmm(3L^2 3PC)$。晶体呈柱状或针状，柱面有纵纹(图 7－10)。晶体常弯曲。通常呈柱状、针状、放射状集合体和柱状晶簇。

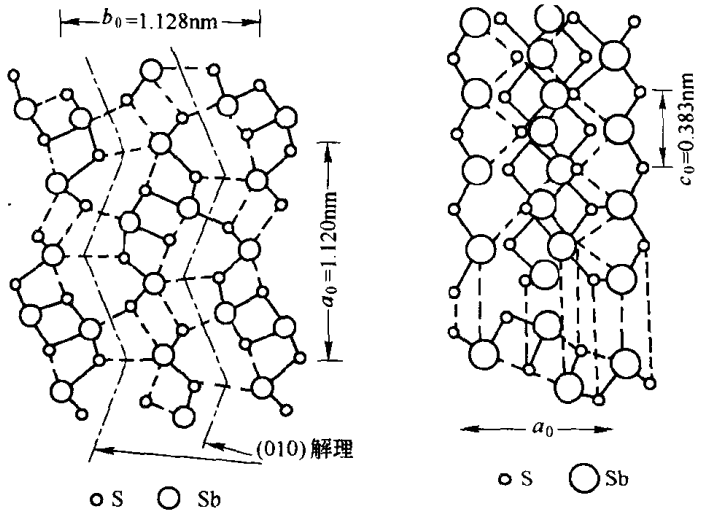


图 7－9 辉锑矿晶体结构

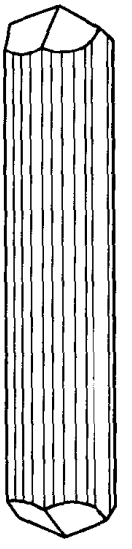


图 7－10 辉锑矿的晶体

[物理性质] 铅灰色，表面常有蓝紫的锖色 条痕灰黑色 不透明 金属光泽。解理平行{010}完全，解理面上常有横纹(聚片双晶纹) 硬度 2～2.5; 密度 4.51～4.66。性脆。

[成因产状] 主要产于低温热液矿床中，与辰砂、石英、萤石、重晶石等矿物共生，有时与雄黄、雌黄、自然金等共生。有时也可产于中温热液矿床中（产量少）。还可见于温泉的沉积物和火山的升华物中。

[鉴定特征] 以颜色、晶形，柱面上有纵纹，解理面上有横纹为特征。当特征不明显时，可将 KOH 滴于矿物表面生成桔黄色，随后变为桔红色。

[用途] 为锑的主要矿石矿物

18.辉铋矿 Bismuthinite Bi_2S_3

[化学组成] Bi 81.30,S 18.70。主要类质同象混入物有 Pb、Cu、Fe 等 在 Pb^{2+} 代替 Bi^{3+} 的同时，Cu^{+}相应地进入晶格，使电价得到补偿。有时含 Sb、Se、Te、As、Au 等混入物。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{16}—$Pnma$；$a_0 = 1.113\text{nm}$, $b_0 = 1.127\text{nm}$, $c_0 = 0.397\text{nm}$; $z = 4$。辉铋矿与辉锑矿结构相似。

[形态] 斜方双锥晶类，D_{2h}—$mmm(3L^2 3PC)$。晶体常呈柱状或针状，晶面具纵纹。集合体呈柱状块体或粒状块体，有时也呈针状、毛发状、放射状。

[物理性质] 微带铅灰的锡白色，表面常有黄色的锖色；条痕铅灰色；不透明；金属光泽。解理平行{010}完全 硬度 2～2.5；密度 6.4～6.8(个别达7.1)。具微弱导电性。

[成因产状] 由热液作用形成，主要产于高温热液型的钨、锡、铋矿床中，与黑钨矿、锡石、辉钼矿、黄玉、绿柱石、黄铁矿等共生。在中温热液型和接触交代矿床中也有产出，与黄铜矿、黄铁矿、毒砂、绿柱石、石英等共生。

[鉴定特征] 与辉锑矿相似，但可以锡白色，较强的金属光泽，解理面上无横纹，与KOH不起反应等与辉锑矿区分。

[用途] 为提炼铋的重要矿物。

19.铜蓝 Covellite CuS 或 Cu_2CuS_2S

[化学组成] Cu 66.48，S 33.52。混入物有 Fe及少量 Se、Ag等。

[晶体结构] 六方晶系，D_{6h}^4—$P6_3/mmc$；$a_0 = 0.3796$nm，$c_0 = 0.1636$nm；$z = 2$。层状结构（图 7－11）。具有两种类型的 $S:S^{2-}$ 和 $[S_2]^{2-}$和两种价态的 $Cu:Cu^{+}$和 Cu^{2+}，故结构式为：$Cu_2^{+}Cu^{2+}S^{2-}[S_2]^{2-}$。

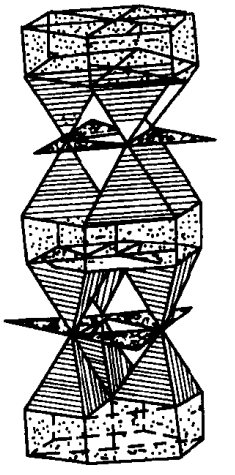


图 7－11 铜蓝的晶体结构

[形态] 复六方双锥晶类，D_{6h}—$6/mmm(L^6 6L^2 7PC)$。晶体呈六方板状或片状，但极少见。通常呈粉末状、被膜状或煤灰状附于其他硫化物表面。

[物理性质] 靛蓝色；条痕灰黑色；不透明；暗淡至金属光泽。解理平行{0001}完全 硬度 1.5～2；密度 4.59～4.67。具导电性。薄片可弯曲；性脆。

[成因产状] 主要由风化作用形成，常见于含铜硫化物矿床次生富集带，与辉铜矿共生。是低温标型矿物。此外，还有热液和火山型铜蓝，但极稀少。在氧化带，铜蓝易分解为孔雀石等铜矿物。在次生富集带，在还原作用下，可被辉铜矿交代。

[鉴定特征] 以其特有的颜色，低硬度为特征。

[用途] 一般不形成独立的矿床，它与辉铜矿一起形成最富的铜矿石。

20.雌黄 Orpiment As_2S_3

[化学组成] As 60.91，S 39.09。含有 Sb、Se、V、Hg等类质同象混入物，其中 Sb可达2.7%，Se 达 0.04%。常有 Sb_2S_3、FeS_2（白铁矿）、SiO_2 及泥质的机械混入物。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^5—$P2_1/c$；$a_0 = 1.149$nm，$b_0 = 0.959$nm，$c_0 = 0.425$nm；$\beta = 90°27'$。$z = 4$。为层状结构（图 7－12）。每个 As离子被 3个 S离子包围，每个 S离子与两个 As离子相联系。层间呈分子键。

[形态] 斜方柱晶类，C_{2h}—$2/m(L^2 PC)$。晶体呈短柱状或板状（图 7－13）。集合体呈片状、梳状、放射状、皮壳状或粉末状等。

[物理性质] 柠檬黄色；条痕鲜黄色；半透明；油脂光泽至金刚光泽，解理面为珍珠光泽。解理平行{010}极完全 硬度 1～2；密度 3.4～3.5。薄片具挠性。

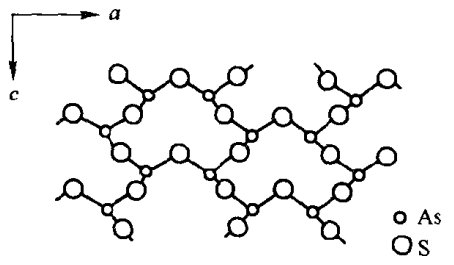


图 7－12　雌黄的晶体结构

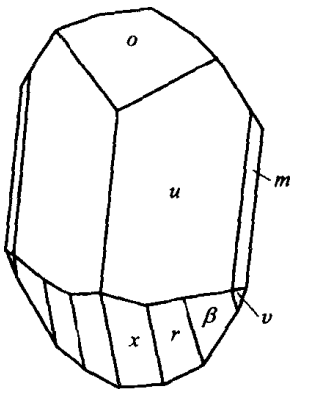


图 7－13　雌黄的晶体

[成因产状] 主要产于低温热液矿床，与雄黄、辰砂、辉锑矿等共生。为低温热液的标型矿物。另外，还与辰砂、辉锑矿、白铁矿及文石、石英、石膏共生。在火山升华物中，雌黄与自然硫，氯化物等一起产出。外生成因的雌黄，在煤矿和褐铁矿矿床中有微量产出。

[鉴定特征] 与自然硫相似，但雌黄呈柠檬黄色，鲜黄色条痕，具一组完全解理，比重较自然硫大 自然硫条痕黄白色，性脆，无解理，密度小，由此可区别。

[用途] 为砷的重要矿石矿物，还可用于中药。

21.雄黄 Realgar AsS 或 As_4S_4

[化学组成] As 70.1，S 29.9。成分比较固定，含杂质较少。

[晶体结构] 单斜晶系，$C_{2h}^5-P2_1/n$；$a_0=0.929$nm，$b_0=1.353$nm，$c_0=0.657$nm，$\beta=106°33'$；$z=16$。具分子型结构，As 与 S 以共价键联系，由 As_4S_4 构成环状分子，环间以分子键相联系。As_4S_4 分子中，4 个 S 原子排成正方形，4 个 As 原子排成四面体，且正方形与四面体的中心相吻合。每个 S 原子与两个 As 原子相联，每个 As 原子与两个 S 原子及另一个 As 原子相联(图 7－14)。

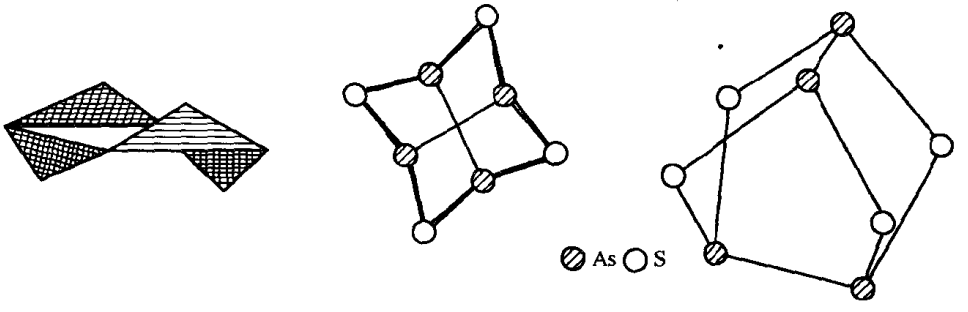


图 7－14　雄黄晶体结构中的 As_4S_4 分子

[形态] 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体呈细小的柱状或针状，但较少见。通常呈粒状、致密块状、土状块体或粉末状集合体。

[物理性质] 桔红色 条痕浅桔红色 半透明 晶面为金刚光泽，断口为树脂光泽 解理平行{010}完全 硬度 1.5～2；密度 3.56。阳光久照发生破坏，转变为红黄色粉末。

[成因产状] 与雌黄相同主要见于低温热液矿床中，与雌黄或辉锑矿密切共生。此外，

还可见于温泉沉积物和硫质火山喷气孔的沉积物中。

[鉴定特征]与辰砂相似,但雄黄为桔红色,条痕为浅桔红色 而辰砂为红色,条痕鲜红色,比重大于雄黄。

[用途] 为砷的矿石矿物，还用于农药、颜料、玻璃等工业。也是中药中的一味药物。

22.辉钼矿 Molybdenite MoS_2

[化学组成] Mo 59.94,S 40.06 。常含 Re(可达 2%)、Se(可达 25%)等类质同象混入物。

[晶体结构] 六方晶系（2H），D_{6h}^4 $P6_3/mmc$；$a_0=0.315$nm，$c_0=1.230$nm；$z=2$。三方晶系(3R)，C_{3V}^5—$R3m$；$a_0=0.316$nm，$c_0=1.833$nm。2H型占自然界辉钼矿 80%，3R型占 3% 其余为 2H + 3R混合型。辉钼矿具层状结构[图 7 - 15(a)]，S—Mo—S 层平行{0001}层内离子联结紧密。S—Mo—S 为共价键 - 金属键 Mo—S = 0.235nm 。层间间距为 0.315nm。层之间为分子键，联结力减弱。整个结构可视为以 Mo 为中心的三方柱层与空心八面体层相间排列而成 [图 7 - 15 (b)]。Mo 为六次配位,处于上、下两层 S组成的三方柱中。

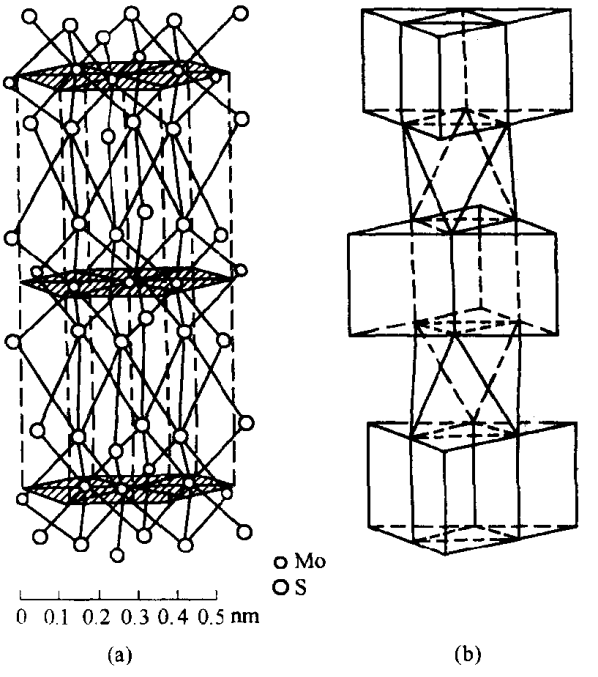


图 7 - 15 辉钼矿的晶体结构

[形 态] 复六方双锥晶类，D_{6h}—$6/mmm(L^66L^27PC)$。晶体呈六方板状、底面有条纹。常呈片状或鳞片状集合体（图 7 - 16、图 7 - 17）。

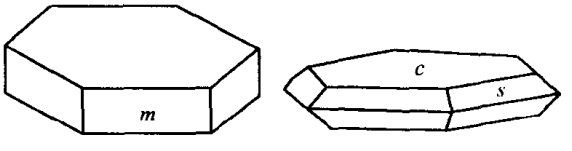


图 7 - 16 辉钼矿的晶体

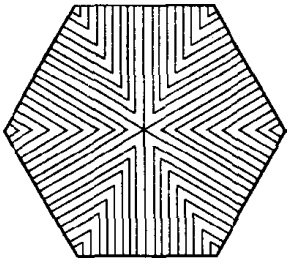


图 7 - 17 辉钼矿(0001)面上的条纹

[物理性质]铅灰色,条痕为带绿的灰黑色,金属光泽,不透明 解理平行于{0001}极完全,硬度 1 ~ 1.5 ,密度 4.62 ~ 4.73 ,薄片能弯曲,具滑感。

[成因产状] 主要产于高、中温热液矿床,常与黑钨矿、锡石、辉铋矿、石英等共生 在矽卡岩矿床中，常与石榴石、透辉石、白钨矿、黄铁矿及其他硫化物相组合。在地表氧化条件下，辉钼矿常分解形成粉末状的钼华，并成为寻找钼矿床的重要标志。

[鉴定特征] 与石墨相似,但辉钼矿铅灰色,在涂釉瓷板上有特征的黄绿色条痕,金属光泽比石墨强，比重也较大。可与石墨区分。辉钼矿呈片状，一组极完全解理可与颜色相同

的方铅矿、辉锑矿等区别。

[用 途] 是钼的最主要矿石矿物。亦为提取 Re 的主要矿物原料。

7.3 复硫化物与硫盐

23. 黄铁矿 Pyrite FeS_2

[化学组成] Fe 46.55, S 53.45。常含有 Co、Ni 类质同象混入物，有时含有 Cu、Ag、Au 等机械混入物。

[晶体结构] 等轴晶系，T_h^6—$Pa3$；$a_0 = 0.5417nm$；$z = 4$。黄铁矿的晶体结构是 NaCl 型结构的衍生结构(图 7-18)。S 原子组成哑铃状的对硫$[S_2]^{2-}$，$[S_2]^{2-}$ 中心位于 NaCl 结构中 Cl 的位置，而 Fe 位于 Na 的位置。对硫$[S_2]^{2-}$的轴向与相当晶胞$\frac{1}{8}$的小立体的对角线方向一致。但彼此并不相交。结构中哑铃状对硫 $[S_2]^{2-}$ 中，S—S 间距为 0.210nm，以共价键结合。而硫离子与铁离子间是以离子键-金属键相连，并且各方向键力相近。由于对硫$[S_2]^{2-}$的存在以及分布特征，决定了黄铁矿结构与 NaCl 上的差异，即对称程度下降，硬度增大，解理不完全。

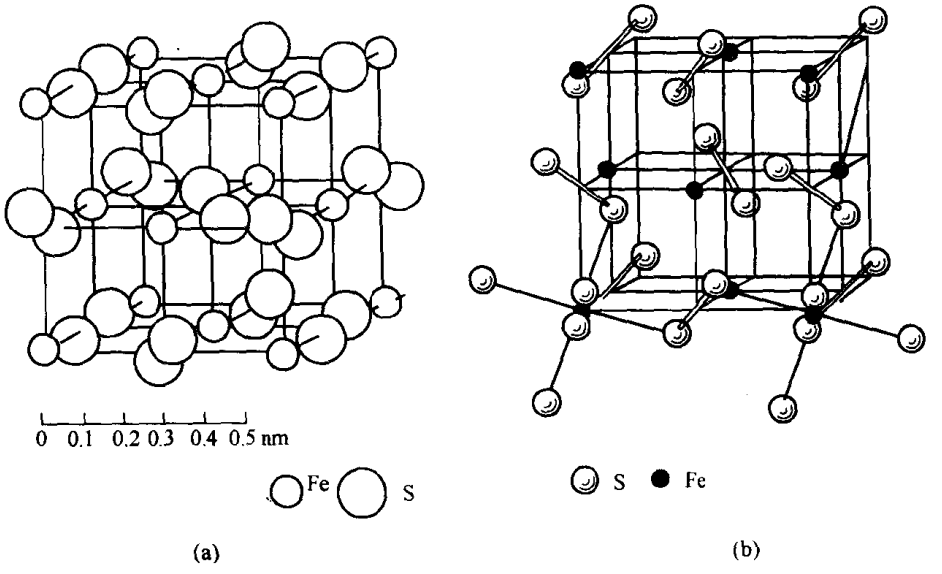


图 7-18 黄铁矿的晶体结构

[形 态] 偏方复十二面体晶类，T_h—$m3(3L^24L^33PC)$。晶体完好，常呈立方体和五角十二面，八面体较少见(图 7-19)。在立方体晶面上常见三组互相垂直的条纹。双晶主要依(110)成穿插双晶。集合体呈粒状，致密块状、浸染状或球状。隐晶质变胶体黄铁矿称胶黄铁矿。

[物理性质] 浅黄铜色，表面常有黄褐的锖色条痕绿黑色不透明金属光泽。无解理断口参差状硬度 6~6.5 密度 4.9~5.2。具弱导电性、热电性和检波性。具逆磁性。性脆。

[成因产状] 黄铁矿是地壳中分布最广的硫化物。可形成于各种不同的地质条件下，

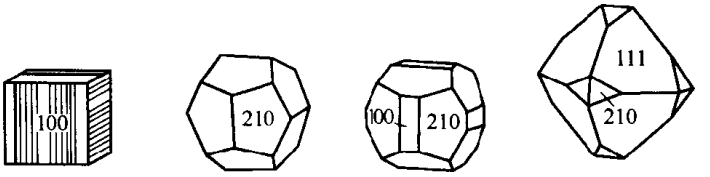


图 7-19 黄铁矿的晶形

但主要由热液作用形成,产于热液矿床和矽卡岩矿床中,常与黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿、毒砂、磁铁矿、石英等矿物共生。在沉积岩、煤系中,黄铁矿往往呈结核或团状。黄铁矿的存在表示一种还原缺氧环境。氧化条件下,黄铁矿不稳定,分解为硫酸盐和氢氧化物,如黄钾铁矾 $KFe_3[SO_4]_2(OH)_6$、针铁矿 $\alpha-FeO(OH)$和纤铁矿 $\gamma-FeO(OH)$等。氢氧化物最后形成稳定的褐铁矿,它们常分布于黄铁矿硫化矿床的顶部,俗称"铁帽",铁帽可作为找矿标志。

[鉴定特征] 可据其颜色,硬度与相似的黄铜矿区别。

[用途] 为制硫酸的主要原料。

24. 白铁矿 Marcasite FeS_2

白铁矿和黄铁矿为 FeS_2 的同质二象变体。

[化学组成] Fe 46.55,S 53.45。常含 As、Sb、Bi、Ni 等混入物。

[晶体结构] 斜方晶系,D_{2h}^{12}—$Pnnm$;$a_0=0.338nm$,$b_0=0.444nm$,$c_0=0.539nm$;$z=2$。白铁矿的晶体结构为铁离子位于晶格的角顶和中心,哑铃状对硫离子的轴向与 c 轴相斜交,而它的两端位于铁离子两个三角形的中心。虽然在化学成分和配位型上白铁矿与黄铁矿完全相同,但晶体结构的对称程度却完全不同(图 7-20)。

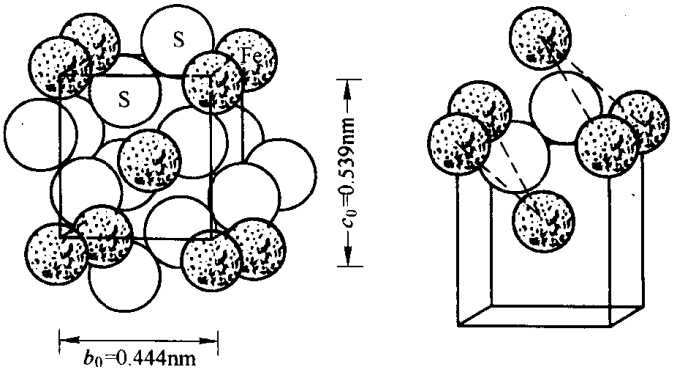


图 7-20 白铁矿晶体结构

[形态] 斜方双锥晶类,D_{2h}—$mmm(3L^23PC)$。晶体板状、矛头状、鸡冠状等(图 7-21)晶面常弯曲,并有细条纹。集合体呈结核状、肾状、钟乳状等。

[物理性质]浅黄铜色,微带浅灰或浅绿色调,新鲜面近于锡白色 条痕暗灰绿色 不透明 金属光泽。解理平行{101}不完全 断口不平坦 硬度 6~6.5;密度 4.6~4.9。具弱导电性。性脆。

[成因产状]白铁矿不常见,主要产于低温热液矿床,常与黄铁矿、黄铜矿、雄黄、雌黄等共生。外生成因的白铁矿一般呈结核状出现在含碳质的砂页岩中。在氧化带,白铁矿比黄铁矿更易分解,其形成产物与黄铁矿相同。也可以形成假象褐铁矿。

[鉴定特征] 可据其晶形和在显微镜下光性的非均质性与黄铁矿相区别。

[用途] 与黄铁矿相同。

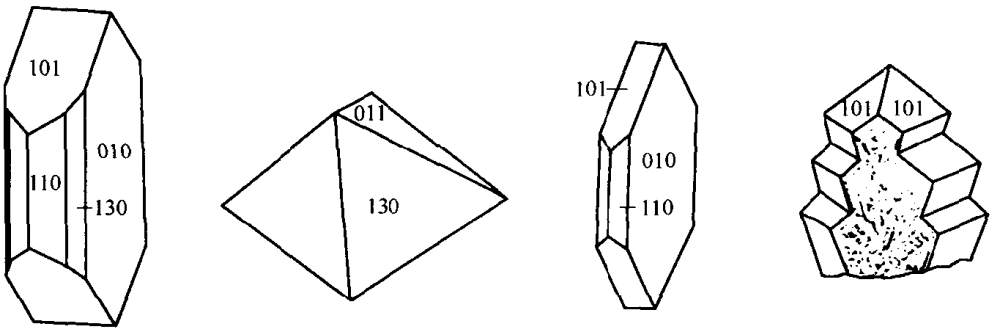


图 7-21　白铁矿的晶形及连生体

25.毒砂 Arsenopyrite FeAsS

[化学组成] Fe 34.30, As 46.01, S 19.69。常含类质同象混入物 Co,含量一般为 3%;当含 Co 达 12%时,称为钴毒砂;含 Co12% 以上者称为铁硫砷钴矿。此外,还含 Ni、Au、Ag、Cu、Pb 等机械混入物。其中 Au 往往以微细包裹体分布于毒砂中。

[晶体结构] 单斜晶系,C_{2h}^5—$P2_1/c$; $a_0 = 0.953$nm, $b_0 = 0.566$nm, $c_0 = 0.643$nm, $\beta = 90°$, $z = 8$。在晶体结构方面可由白铁矿结构衍生,将白铁矿(FeS_2)型结构中的$[S_2]^{2-}$换成[AsS]即得毒砂晶体结构。S—As = 0.230nm,共价键联系。Fe—S = 0.223nm, Fe—As = 0.233nm。

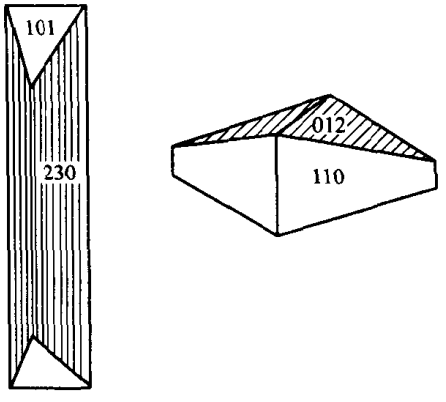


图 7-22　毒砂的晶体

[形态] 斜方柱晶类,C_{2h}—$2/m(L^2PC)$。晶体常呈柱状,柱面上有晶面条纹(图 7-22)集合体多为粒状或致密块状。

[物理性质] 锡白至钢灰色,表面常带浅黄锖色;条痕灰黑色;不透明;金属光泽。解理平行{101}中等——不完全;硬度 5.5~6;密度 5.9~6.29。灼烧后具磁性。性脆,以锤击之发 As 的蒜臭。

[成因产状] 形成于热液作用过程,主要见于高、中温热液矿床中。高温条件下形成的毒砂,常与黑钨矿、锡石、辉铋矿、黄铁矿等共生;有时与电气石、云母、黄玉、绿柱石等共生。在中温热液矿床中,与铜、铅、锌的硫化物共生。在氧化带,毒砂易分解,常形成浅黄色或浅绿色疏松土状的臭葱石 $Fe(H_2O)_2[AsO_4]$。

[鉴定特征] 以其颜色,硬度大,锤击之有蒜臭味为特征。

[用途] 为提炼砷的矿石矿物。当含 Co 或 Au 高时,可以提取这些金属。

26.黝铜矿 Tetrahedrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$

[化学组成] Cu 45.77, Sb 29.24, S 25.09。但成分变化范围较大,其中 Sb 和 As 可形成完全类质同象,如果 As 全部代替 Sb,则称砷黝铜矿 Cu 51.57, As 20.26, S 28.17 。此外,有限代替 Cu 的有 Zn、Fe、Ag 和 Hg 等;代替 Sb 的有 Bi;代替 S 的有 Se 和 Te。据主要代替元素可分如下变种:

银黝铜矿　Ag代替 Cu达 18%.

黑黝铜矿　Hg代替 Cu达 17%.

锌黝铜矿　Zn代替 Cu一般为 4%～6%，有时达 9.26%。

铁黝铜矿　通常含 Fe 不超过9%，但有时达 13.08%。

镍黝铜矿　一般含 Ni2%～4%，有时达 7.5%。

锡黝铜矿　Sn代替 Cu达 3.21%。

碲黝铜矿　Te代替 S达 17%.

[晶体结构]　等轴晶系，T_d^3—$I43m$；$a_0 = 1.034\text{nm}$，$z = 2$。晶体结构很复杂。

[形态]　六四面体晶类，T_d—$43m(3L_i^4 4L^3 6P)$。晶体呈四面体(图 7－23)。通常呈致密块状、粒状或细脉状集合体。

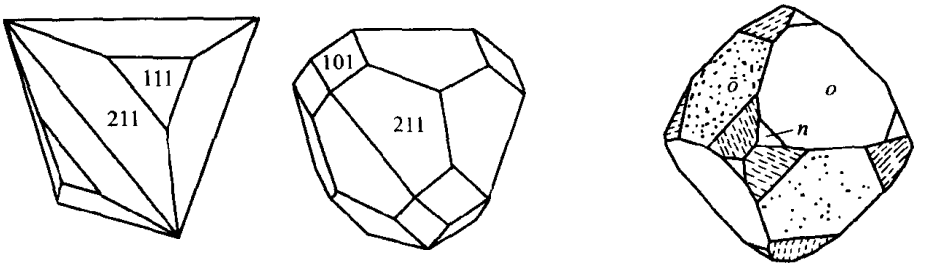


图 7－23　黝铜矿晶体

[物理性质]钢灰至铁黑色(富含铁的变种)条痕钢灰至铁黑色，有时带褐 不透明 金属至半金属光泽 无解理 硬度 3～4.5。密度 4.6～5.1。但砷黝铜矿的硬度比黝铜矿高，而其比重则比黝铜矿低。具弱导电性。性脆。

[成因产状]　黝铜矿形成于热液作用过程，主要产于中、低温热液矿产中 也产于矽卡岩型多金属矿床及铜铁矿床中。一般不单独富集成矿床，与黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等共生。黝铜矿在氧化带易分解，生成次生矿物，如孔雀石、蓝铜矿和铜蓝等。

[鉴定特征]以其颜色，条痕，明显脆性为特征。

[用途]　常与其他铜的硫化物一起作为铜矿石。

8 氧化物和氢氧化物矿物大类

8.1 概述

氧化物和氢氧化物是一系列金属阳离子和某些非金属阳离子（如 Si 等）与 O^{2-} 或 $(OH)^-$ 形成的化合物。与 O^{2-} 和 $(OH)^-$ 组成化合物的元素有 40 多种（表 8－1），其中 Fe、Mn、Al、Cr、Ti、Sn、Nb、Ta、U、Th、TR 等的主要矿石矿物均为氧化物和氢氧化物。氧化物和氢氧化物的种数已发现有 200 多种。它们在地壳中分布广泛，占地壳总重量的 17%左右，其中石英族矿物就占 12.6%，铁的氧化物和氢氧化物占 3.9%。其次是铝、锰、钛、铬的氧化物或氢氧化物。

表 8－1 形成氧化物和氢氧化物矿物的主要元素

	Ⅰa	Ⅱa	Ⅲb	Ⅳb	Ⅴb	Ⅵb	Ⅶb	Ⅷ			Ⅰb	Ⅱb	Ⅲa	Ⅳa	Ⅴa	Ⅵa	Ⅶa	0
1	H																	
2		Be														O		
3	Na	Mg											Al	Si				
4	K	Ca		Ti	V	Cr	Mn	Fe		Ni	Cu	Zn			As	Se		
5			Y	Zr	Nb	Mo					Ag	Cd		Sn	Sb	Te		
6		Ba	La		Ta	W						Hg	Tl	Pb	Bi			
7				Th	U	Ce												

阴离子 O^{2-} 和 $(OH)^-$ 具有几乎相同的离子半径，一般为 0.132nm，远大于一般阳离子。在晶体结构中，常呈立方或六方最紧密堆积，而阳离子充填其四面体或八面体空隙中，即阳离子为四次或六次配位，这种情况是比较多见的。氧化物中的化学键以离子键为主，在二价金属氧化物中比较典型。随着阳离子电价的增加，即三价及四价金属氧化物，其键型有向共价键过渡的趋势。在氢氧化物结构中，由 $(OH)^-$ 或 O^{2-} 共同形成紧密堆积，在后一种情况下 $(OH)^-$ 和 O^{2-} 通常成互层分布。氢氧化物的晶体结构主要是层状或链状，在氢氧化物晶体结构中，层内、链内为离子键，层间、键间则为分子键或氢键。由于分子键或氢键的存在，以及 $(OH)^{1-}$ 的电价较 O^{2-} 的低而导致阳离子与阴离子间键力的减弱，因此与相应的氧化物比较，其比重和硬度都减小。

氧化物的类质同象现象很普遍，不仅有等价的而且也有异价的类质同象，化学性质相近的元素往往在矿物的类质同象中成组出现。

等价的类质同象离子主要有：Mg^{2+}—Fe^{2+}—Mn^{2+}，Al^{3+}—Cr^{3+}—V^{3+}—Fe^{3+}—Mn^{3+}，La^{3+}—Ce^{3+}—Y^{3+} Th^{4+}—U^{4+} Nb^{5+}—Ta^{5+}。

异价的类质同象离子主要有：Ti^{4+}—Nb^{5+}，Sn^{4+}—Nb^{5+}，Fe^{2+}—Ti^{4+}，Fe^{3+}—Ti^{4+}，Na^{+}—Ca^{2+} Y^{3+}—Ce^{3+}。异价类质同象所导致的电价不平衡，主要通过另一对异价离子替换来补偿，如金红石中的 Ti^{4+} 被 Nb^{5+} 替换引起电价不平衡，而由 Fe^{2+} 同时替换 Ti^{4+} 来平衡，即一个 Fe^{2+} 和两个 Nb^{5+} 同时替换 3 个 Ti^{4+}，它们替换前后总的电价不变。

氧化物中普遍存在的类质同象混入物，若是有益元素则有利于综合利用 若为有害元素则会造成某些精矿中有害杂质增高，以及所含金属之间不能分选而造成的金属损失。

本类矿物的晶形一般较发育,氧化物多呈粒状,氢氧化物多呈针状、柱状、鳞片状,其集合体多为块状、土状及胶状出现。氧化物的物理性质以硬度最为突出，一般均在 5.5 以上。由 Mg、Al、Si 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。而由 Fe、Mn、Cr、Ti 等过渡型离子组成的氧化物和氢氧化物，则颜色深暗,各矿物的条痕具有明显的鉴别意义,矿物微透明或不透明,表现出半金属光泽,具有强弱不等的磁性。氧化物的熔点高,溶解度低,其物理性质和化学性质是比较稳定的。

对于变价元素而言，低价氧化物多在内生作用下形成，高价氧化物多在外生条件下形成；氢氧化物主要是岩石和矿床的风化产物。氢氧化物形成后，经过变质作用或脱水，可转变为无水的氧化物，如纤铁矿转变为赤铁矿、一水铝石转变后为刚玉。

由于氧化物矿物的化学性质稳定，因而也常出现于各种砂矿床中。

由 Si、Al、Mg 等阳离子组成的矿物，可以形成重要的非金属矿产。由 Fe、Mn、Cr、Ti、V、Nb、Ta、U 和 Sn 等阳离子组成的矿物，可形成重要的金属矿产。

本大类矿物按阴离子种类可分为两类：

(1)氧化物。阴离子为 O^{2-} 形成的矿物；

(2)氢氧化物。阴离子为 $(OH)^{1-}$ 形成的矿物。

8.2 分述

27. 刚玉 Corundum Al_2O_3

[化学组成] Al 53.2, O 46.8。常含有微量杂质,主要有 Cr^{3+}、Ti^{4+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、V^{5+},它们以等价或异价类质同象形式代替 Al^{3+}，或以机械混人物形式存在于刚玉晶体中。金红石、赤铁矿、钛铁矿是刚玉晶体中的常见包裹体，有时含有石榴石和尖晶石。这些混入物的存在对刚玉的颜色、透明度及比重产生重要影响。

[晶体结构] 三方晶系，$D_{3d}^6-R\bar{3}c$；$a_{rh}=0.514\text{nm}$, $\alpha=55°16'$；$z=2$。$a_0=0.477\text{nm}$, $c_0=1.304\text{nm}$; $z=6$。在刚玉的晶体结构中,O^{2-} 作六方最紧密堆积,而 Al^{3+} 在两个氧离子层之间仅充填八面体空隙总数的三分之二（图 8－1)。在平行于三次对称轴的方向，配位八面体以共面方式构成两个实心的(AlO_6)八面体和一个空心的($Al-O_6$)八面体相间排列。沿 c 轴方向出现三次螺旋轴(图 8－2)，晶体呈现三方对称。刚玉具离子键向共价键过渡。故表现出共价化合物具有的特征。

[形态] 复三方偏三角面体晶类，$D_{3d}-3m(L^33L^23PC)$。结晶习性多为桶状、柱状晶体,少数呈板状或叶片状。在{0001}晶面上及锥面和柱面上，经常有晶面条纹（图 8－3)。集合体常呈颗粒集合体或致密块状。

[物理性质]颜色多种多样,是由成分中所含杂质造成的,当含铬而呈红色,称红宝石；含 Co、Ni 和 V 而呈绿色,称绿宝石 含 Fe^{2+} 和 Ti 而呈蓝色,称蓝宝石 含 Ni 而呈黄色者称黄宝石等。玻璃光泽至金刚光泽，透明或半透明。无解理，硬度 9,密度 3.95～4.10,密度随 Cr_2O_3 含量的增高而增大。熔点高达 2050℃。

[成因产状] 多产于高温和富 Al 贫 Si 的条件下，其主要产状如下：

(1)岩浆型及伟晶岩型在橄榄苏长岩中,刚玉与尖晶石、磁铁矿、矽线石等共生。在碱性伟晶岩(如霞石正长岩和正长岩)中,刚玉与霞石,正长石共生。

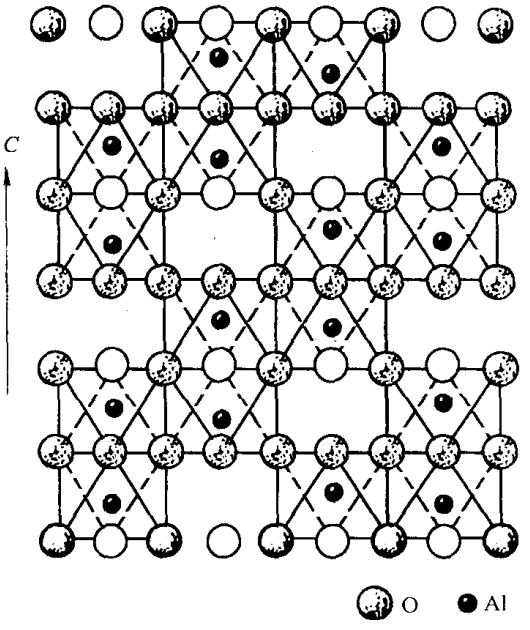


图 8-1 刚玉的晶体结构

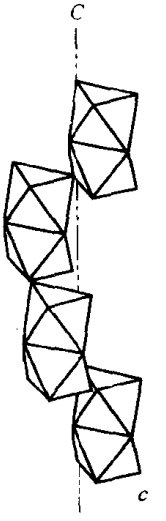


图 8-2 八面体沿 c 轴方向构成三次螺旋对称轴

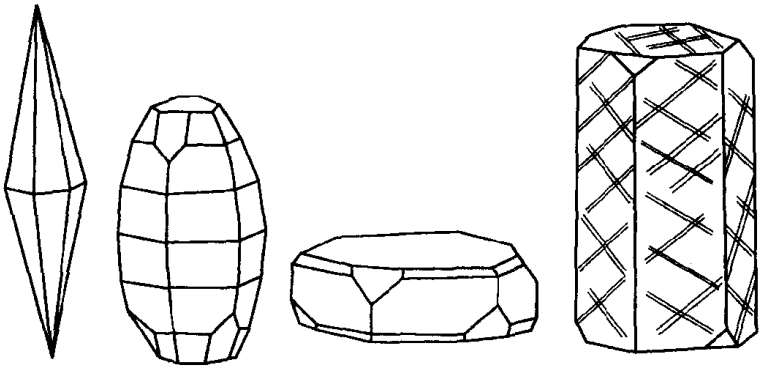


图 8-3 刚玉的晶体

(2)接触交代型。在岩浆岩与石灰岩的接触带,或岩浆岩与含 Al 较高的沉积岩及铝土矿的接触变质带,其中的刚玉与绿帘石、红柱石、矽线石、金红石、一水硬铝石等共生。

(3)区域变质型。在片麻岩、云母片岩中,刚玉与矽线石、磁铁矿、白云母等共生。此外,刚玉具有很大的稳定性,故可存在于砂矿中。

[鉴定特征]以晶形,晶面条纹,高硬度为特征。刚玉(红宝石)与红尖晶石相似,当晶形完好时易于区分,若成块状时需在显微镜下区别,刚玉属非均质性矿物,尖晶石为均质矿物。粒状蓝色刚玉与蓝晶石相似,但刚玉硬度大,无解理,具裂开 而蓝晶石硬度小,并具有明显的异向性(硬度平行 c 轴为 4.5,垂直 c 轴为 6)。具{100}完全解理。

[用途] 作研磨材料和精密仪器的轴承。彩色透明者是很名贵的宝石。红宝石和蓝宝石属宝石中的上品。

28. 赤铁矿 Hematite Fe_2O_3

[化学组成] Fe 69.94，O 30.06。常含类质同象混入物 Ti、Al、Mn、Fe^{2+}、Ca、Mg 及少量的 Co。

[晶体结构] 三方晶系，D_{3d}^6—$R3c$；$a_{rh}=0.5421\text{nm}$，$\alpha=55°17'$；$z=2$。$a_0=0.5039\text{nm}$，$c_0=1.376\text{nm}$，$z=6$。赤铁矿晶体结构属刚玉型。

[形 态] 复三方偏三角面体晶类，$D_{3d}-\bar{3}m(L^33L^23PC)$。结晶习性常呈板状晶体，主要由板面与菱面等所成之聚形，在{0001}晶面上常出现有晶面条纹（图 8-4）。集合体形态多样，显晶质的有鳞片状或块状，隐晶质及非晶质的致密块状、鲕状、豆状、肾状、粉末状等。片状或鳞片状，具强金属光泽者称为镜铁矿，呈鲕状或肾状者称为鲕状赤铁矿或肾状赤铁矿，粉末状的称铁赭石或赭色赤铁矿。

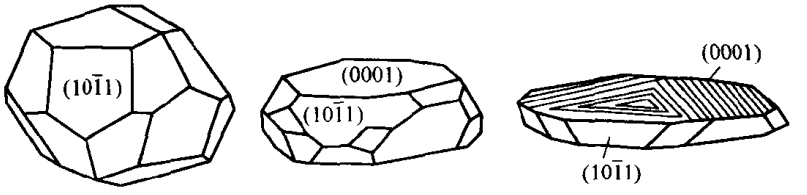


图 8-4 赤铁矿的晶体

[物理性质] 显晶质的赤铁矿呈钢灰色至铁黑色，隐晶质及非晶质的赤铁矿呈暗红色至鲜红色，但都具特征的樱红色条痕 金属光泽至半金属光泽 无解理 硬度 5～6 密度 5.0～5.3；性脆。

[成因产状] 赤铁矿是在氧化条件下形成的。规模巨大的赤铁矿矿床多与热液作用和沉积作用有关。热液型赤铁矿的共生矿物除磁铁矿、石英、重晶石、绿泥石、菱铁矿及碳酸盐矿物外，常有方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、毒砂等共生。沉积型赤铁矿具有鲕状、豆状和肾状等胶态特征。此外，还有沉积变质型，主要由磁铁矿、假象赤铁矿、赤铁矿所组成，与石英绿泥石等共生。假象赤铁矿是成矿环境富氧的一种标志。在氧浓度较低的环境条件下，赤铁矿中的部分 Fe^{3+}被还原而形成磁铁矿，这种磁铁矿，称为穆磁铁矿。穆磁铁矿是成矿环境出现还原条件的一种证据。

[鉴定特征] 樱红色条痕是鉴定赤铁矿的最主要特征。此外，形态和无磁性（镜铁矿和假象赤铁矿例外）可与磁铁矿、钛铁矿相区别。

[用途] 提炼铁的最主要矿物之一。另外，铁赭石可作为涂料。

29. 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熔离，故钛铁矿中常含有细鳞片状赤铁矿包体。

[晶体结构] 三方晶系，C_{3i}^2—$R\bar{3}$；$a_{rh}=0.553\text{nm}$，$\alpha=54°49'$；$z=2$。$a_0=0.509\text{nm}$，$c_0=1.407\text{nm}$，$z=6$。钛铁矿的晶体结构与刚玉相似，区别在于刚玉中的三价阳离子 Al^{3+} 的位置被 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 替换并相间排列而成。

[形态] 菱面体晶类，C_{3i}—$\bar{3}(L^3C)$。完整晶形少见，偶有呈厚板状晶体（图 8-5）。常呈不规则细粒状，散布于其他矿物颗粒之间，或呈定向片晶存于钛磁铁矿、钛赤铁矿中，为

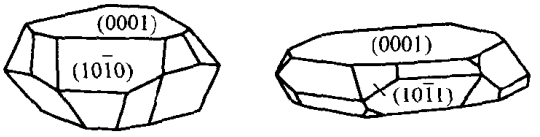


图8－5　钛铁矿的晶体

固熔体分离的产物。

[物理性质] 钢灰色至铁黑色。金属至半金属光泽。条痕钢灰成黑色。不透明。无解理。硬度 5～6。密度 4.72。微具磁性。

[成因产状] 主要为岩浆型和伟晶岩型。在基性岩或超基性岩中，钛铁矿与磁铁矿、辉石、斜长石等共生。在碱性伟晶岩和花岗伟晶岩中，钛铁矿可形成很大的晶体。在花岗伟晶岩中，钛铁矿与微斜长石、白云母、石英、磁铁矿共生。由于钛铁矿的化学稳定性，可常见于砂矿中，与磁铁矿、金红石、锆石、独居石等产出。在变质过程中，钛铁矿可分解为赤铁矿(或磁铁矿)和金红石。

[鉴定特征] 据其晶形，条痕，弱磁性可与赤铁矿或磁铁矿相区别。此外，将钛铁矿粉末溶于磷酸中，冷却稀释后，加入 Na_2O_2 或 H_2O_2 可使溶液呈黄褐色(钛的反应)。

[用途] 提炼钛的重要有用矿物。

30.尖晶石 Spinel $MgAl_2O_4$

[化学组成] MgO 28.2，Al_2O_3 71.8。类质同象非常普遍，阳离子 Mg^{2+} 经常有 Fe^{2+} 及 Zn^{2+} 的类质同象替换。而阳离子 Al^{3+} 经常有 Cr^{3+} 的类质同象替换。

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^7-Fd3m；a_0 = 0.8103nm (合成镁尖晶石) 0.8135nm (铁尖晶石)，0.808nm (锌尖晶石)，0.828nm (锰尖晶石)；$z=8$。

[形　态] 六八面体晶类，$O_h-m3m(3L^44L^36L^29PC)$ 常呈八面体晶形，常依(111)为双晶面成接触双晶，这种双晶律称尖晶石律。有时八面体与菱形十二面体组成聚形(图 8－6)。

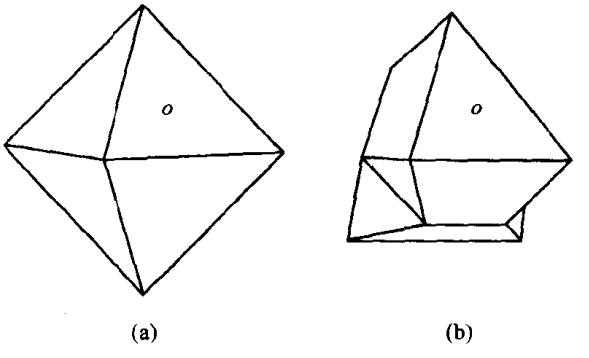


图 8－6　尖晶石晶形(a)及双晶(b)

[物理性质] 无色者少见，通常呈红色(含 Cr)、绿色(含 Fe^{3+})或褐黑色(含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+})、蓝色(含 Zn 或 Co)玻璃光泽无解理硬度 8；密度 3.55(镁尖晶石)、4.39(铁尖晶石)、4.0～4.6(锌尖晶石)、4.04(锰尖晶石)。

[成因产状] 常产于镁质灰岩与酸性侵入岩的接触变质带中，与镁橄榄石、透辉石等共生。在基性、超基性岩中，尖晶石与辉石、橄榄石、磁铁矿、铬铁矿及铂族矿物等共生。在富 Al 贫 Si 的泥质岩的热变质带亦可产生尖晶石。尖晶石的化学性质稳定、硬度高，故可出现于砂矿中。

[鉴定特征] 八面体晶形，尖晶石律双晶，以及高硬度。

[用　途] 色艳透明者可作宝石。

31.磁铁矿 Magnetite $FeFe_2O_4$ 或 $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$

[化学组成] FeO 31.03，Fe_2O_3 68.97 或含 Fe 72.4，O 27.6。Fe^{3+} 常被 Al^{3+}、V^{3+}、Cr^{3+} 等替换，Fe^{2+} 则易被 Mg^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+} 等替换。成分中 Ti 含量高的是由于在磁铁矿中存在着钛铁矿或钛铁晶石，因为在 550℃ 以上可形成磁铁矿－钛铁矿固熔体，在 600℃ 以上形

成磁铁矿 - 钛铁晶石固熔体，随着温度的降低，则发生熔离。当成分中 TiO_2 达 12% ~ 16%（另一种说法为当 $TiO_2 = 25\%$）时称钛磁铁矿。此外，还有钒磁铁矿 $Fe^{2+}(Fe^{3+}, V^{3+})_2O_4$，钒钛磁铁矿，其中 V_2O_5 含量可达 8.8%，还有铬磁铁矿 $Fe^{2+}(Fe^{3+}, Cr^{3+})_2O_4$，其中 Cr_2O_5 含量可达12%。

［晶体结构］ 等轴晶系，O_h^7-Fd3m，$a_0 = 0.8396nm$，$z = 8$。

［形 态］ 六八面体晶类，$O_h-m3m(3L^44L^36L^29PC)$。常呈八面体和菱形十二面体，在菱形十二面体的菱形晶面上常具平行于该面长对角线方向的晶面条纹(图 8-7)。结晶习性呈粒状，集合体常呈块状和致密块状。

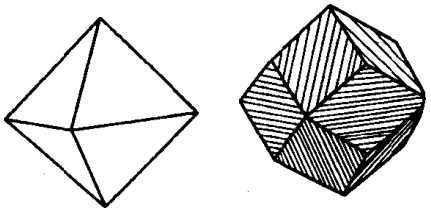


图 8-7 磁铁矿的晶形

［物理性质］ 铁黑色 条痕黑色 半金属光泽 不透明 无解理，有时可见平行{111}的裂开 硬度 5.5 ~ 6；密度 4.9 ~ 5.2；性脆 具强磁性。

［成因产状］ 与赤铁矿相反，磁铁矿生成于还原条件下，其形成于内生作用和变质作用。在基性岩中的钒钛磁铁矿矿床，共生矿物为钛铁矿、金红石、辉石、斜长石等。在石灰岩与花岗岩、正长岩的接触带中的接触交代铁矿床，共生矿物为石榴子石、透辉石、绿帘石、金属硫化物、方解石等。还有气化 - 高温含稀土铁矿床、沉积变质铁矿床、一系列与火山作用有关的铁矿床中主要铁矿物即磁铁矿。此外，也常见于砂矿中。在氧化带磁铁矿较稳定，常见于砂矿之中。磁铁矿在炎热气候下，晶体中的 Fe^{2+} 可氧化为 Fe^{3+}，形成为假象赤铁矿（仍保留磁铁矿的晶形）。

［鉴定特征］ 以其晶形，黑色条痕和具强磁性可与相似的矿物赤铁矿、铬铁矿等相区别。

［用途］ 提炼铁的最主要有用矿物之一，其中所含的 V、Ti、Cr 等可综合利用。

32. 铬铁矿 Chromite $FeCr_2O_4$

［化学组成］ FeO 32.09，Cr_2O_3 67.91 。阳离子 Cr^{3+} 可被 Al^{3+}、Fe^{3+} 替换，阳离子 Fe^{2+} 中可含 Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ca^{2+}、Ti^{3+}、V^{3+} 的类质同象混入物。

［晶体结构］ 等轴晶系，O_h^7-Fd3m；$a_0 = 0.8378nm$（铬铁矿），0.8334nm（镁铬铁矿），$z = 8$。

［形 态］ 六八面体晶类，$O_h-m3m(3L^44L^36L^29PC)$。暗棕色至黑色；条痕色成为棕黄色 半金属光泽 无解理 硬度 5.5；密度 5.09（铬铁矿）、4.43（镁铬铁矿）；具弱磁性。

［物理性质］ 铁黑色；条痕褐色。半金属光泽。不透明。硬度 5.5 ~ 5.6。无解理。性脆。密度 4.3 ~ 4.8。具弱磁性。

［成因产状］ 岩浆成因的矿物，铬铁矿只产于超基性岩（如纯橄榄岩、橄榄岩、辉石岩）或由其蚀变而来的蛇纹岩中，与橄榄石、斜方辉石、铬石榴石及铂族元素矿物等共生。与蛇纹石、滑石、菱镁矿等伴生。由于铬铁矿的物理、化学性质稳定，故也可存在于砂矿中。

［鉴定特征］以其颜色，条痕浅，硬度高，弱磁性，可与相似矿物磁铁矿相区别。

［用途］ 提炼铬的惟一有用矿物。此外，可制高级耐火材料。

33. 金红石 Rutile TiO_2

［化学组成］ Ti 60.0，O 40.0。常含有 Fe、Nb、Ta、Cr、Sn 等混入物。富 Fe 者为铁金红

石,其成分中 Fe_2O_3 可达 25%～30%。Fe^{2+} 和 Nb^{5+}(或 Ta^{5+})可与 Ti^{4+} 成异价类质同象置换,即 $Fe^{2+}+2Nb^{5+}$(或 Ta^{5+})⟶$3Ti^{4+}$。当 Nb 大于 Ta 时称铌铁金红石,当 Ta 大于 Nb 时称钽铁金红石。金红石的成分可以作为标型特征:碱性岩中金红石富含 Nb,基性岩和岩浆碳酸盐岩中金红石含 V,纬晶岩中金红石含 Sn,而月岩中金红石则富含 Nb 和 Cr,如阿波罗 12 号所采的月岩金红石,其成分中 Nb_2O_5 达 6.4%,Cr_2O_3 达 3.2%。

[晶体结构] 四方晶系 $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$;$a_0=0.458nm$,$c_0=0.295nm$,$z=2$。在金红石的晶体结构中,O^{2-} 作六方最紧密堆积,钛离子位于八面体空隙,构成(Ti—O_6)八面体配位,钛的配位数为 6,氧的配位数是 3[图 8-8(a)、(b)]。晶体结构是以[TiO_6]八面体为基础,每一个[TiO_6]八面体有两个棱与其上下相邻的两个[TiO_6]八面体共用,从而形成了沿 c 轴方向延伸的比较稳定的[TiO_6]八面体链[图 8-8(c)],链间则是以[TiO_6]八面体共用角顶相联结。金红石的晶体结构是典型结构之一。

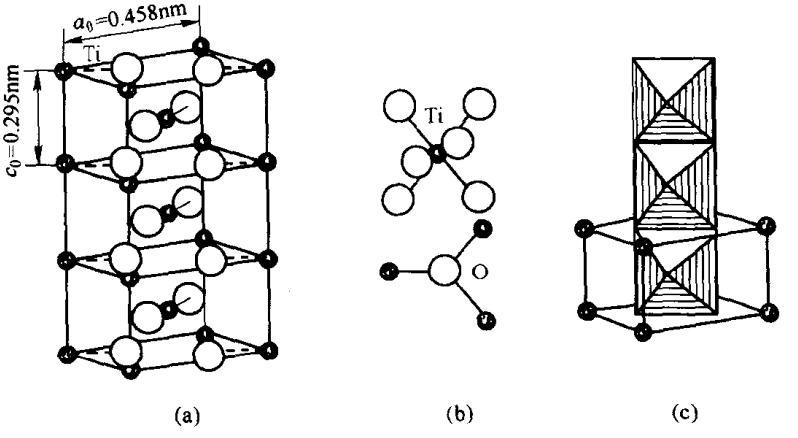


图 8-8 金红石的晶体结构
(a)晶体结构;(b)Ti和 O的配位型式;(c)TiO_6 八面体链

[形态] 复四方双锥晶类,D_{4h}—$4/mmm(L^44L^25PC)$。常具完好的四方柱状晶形,有时出现复四方柱和复四方双锥。晶体常具平行柱面的晶面条纹。常以(011)为双晶面成膝状双晶,三连晶或环状双晶(图 8-9)。结晶习性成柱状、针状晶体,有时为包裹体见于透明水晶中,纤维状集合体,亦有呈致密块状集合体。

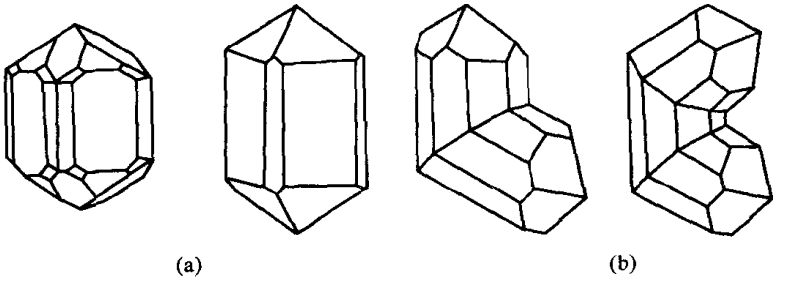


图 8-9 金红石的晶体(a)和双晶(b)

[物理性质]常见暗红、褐红色 条痕浅褐色 金刚光泽 微透明 解理平行{110}中等；硬度 6～6.5;性脆 密度 4.2～4.3。富铁或铌、钽者为黑色,不透明,密度增高可达 5.5 以上。

[成因产状] 金红石形成于高温条件下，主要产于变质岩系的含金红石石英脉中和伟晶岩脉中，在伟晶岩中可成巨晶。在区域变质作用中金红石常由钛矿物（如钛铁矿）转变而成，在片麻岩和片岩中。由于金红石化学性质稳定，故常见于砂矿中。当富集时可形成金红石矿。

[鉴定特征]以其晶形、双晶、颜色为特征。溶于热磷酸，冷却稀释后，加入 Na_2O_2 可使溶液变成黄褐色（钛的反应)。

[用途] 提取钛的有用矿物。

34.锐钛矿 Anatase TiO_2

[化学组成] 类质同象混入物有 Fe、Sn、Nb、Ta 等,此外尚发现含 Y 族为主的稀土元素及 U、Th。

[晶体结构] 四方晶系，D_{4h}^{19}—$I4_1/amd$；$a_0=0.379$nm，$c_0=0.951$nm，$z=4$。结构如图 8－10 所示。

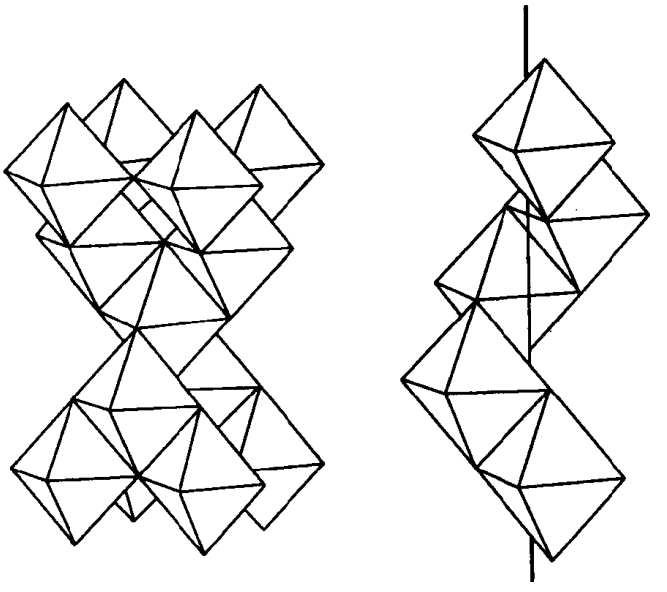


图 8－10 锐钛矿的晶体结构

左图示八面体(TiO_6)的排列,右图示 TiO_6 八面体沿四次螺旋轴排列

[形态] 复四方双锥晶类，D_{4h}—$4/mmm$（$L^4 4L^2 5PC$）。晶形一般呈锥状、板状、柱状。晶体形态变化大。四方双锥比其他四方晶系矿物的双锥更尖锐并有横纹(图 8－11)。偶见依(112)为结合面之双晶。

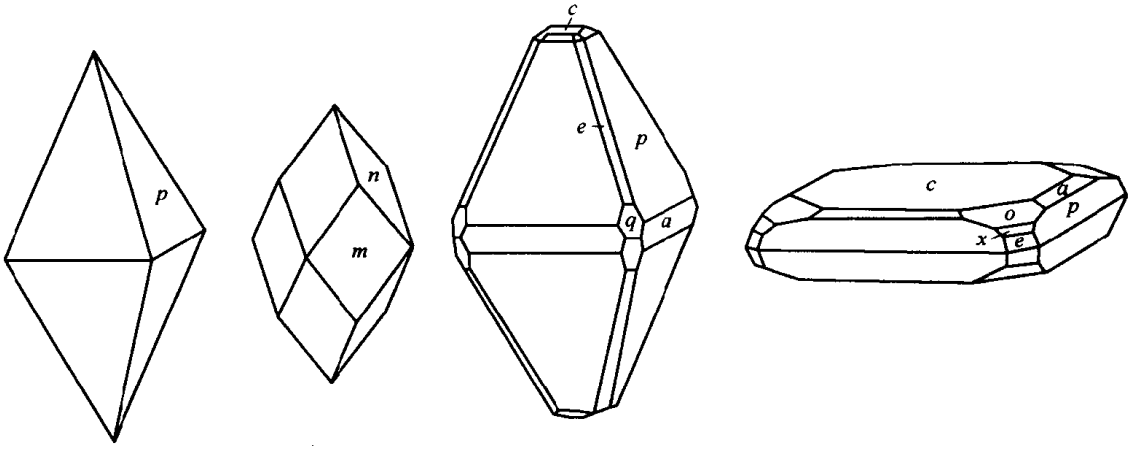


图 8－11 锐钛矿的晶体

[物理性质]颜色变化大,褐、黄、浅绿蓝、浅紫、灰黑甚至偶见近于无色 条痕无色至浅黄色；金刚光泽。解理平行{001}及{011}完全。硬度 5.5～6.5。密 度 3.82～3.97。

[成因产状] 锐钛矿较不稳定，故较少见。形成条件与金红石同。完好晶体产于阿尔

卑斯型脉中；作为副矿物广布于岩浆岩及变质岩中；亦可产于花岗伟晶岩或作为榍石、钛铁矿、钛磁铁矿及黑稀金矿等蚀变产物。锐钛矿亦可产于砂矿中。

[鉴定特征] 以其双锥状晶形，平行{011}和{001}完全解理与金红石，板钛矿相区别。

[用途] 提取钛的原料。

35.板钛矿 Brookite TiO_2

[化学组成] Ti 59.95，O 40.05。组分中 Ti 可被 Fe^{3+} 和 Nb^{5+}、Ta^{5+} 代替。含富 Fe 者称铁板钛矿，富含 Nb^{5+} 者称铌板钛矿。

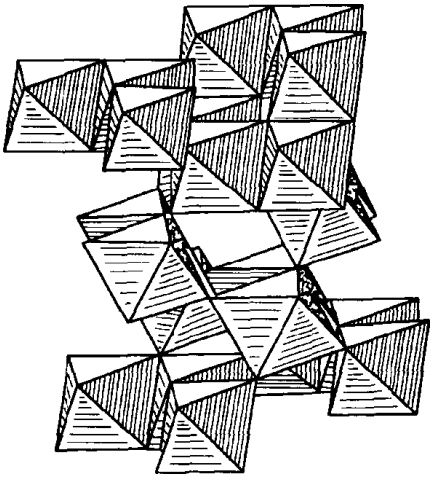


图 8－12 板钛矿晶体结构

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{15}—$Pbca$；$a_0 = 0.918$ nm，$b_0 = 0.545$nm，$c_0 = 0.515$nm，$z = 8$。结构如图 8－12 所示。

[形态] 斜方双锥晶类，D_{2h}－mmm $(3L^2 3PC)$。晶体呈各种习性(图 8－13)，多呈板状、也有的呈柱状。板钛矿与金红石可呈规则连生。

[物理性质] 淡黄、淡红、淡红褐、铁黑色等，颜色常不均匀；条痕为无色至淡黄、淡黄灰、淡灰、淡褐等；金刚光泽至金属光泽。解理平行{120}不完全 断口参差状。硬度 5.5～6。性脆。密度 3.9～4.14。

[成因产状] 与金红石、锐钛矿相同。

[鉴定特征] 以其板状晶形，不完全解理与金红石，锐钛矿相区别。

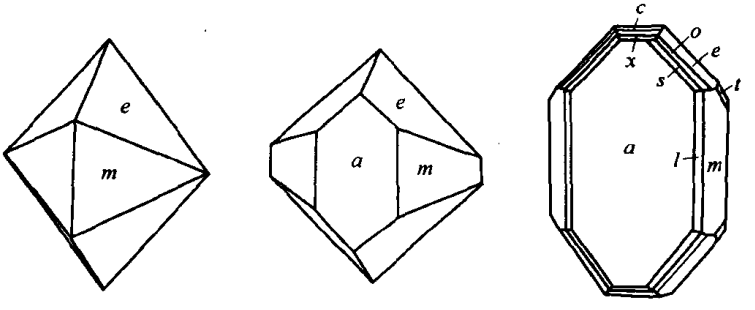


图 8－13 板钛矿的晶体

[用途] 提取钛的原料。

36.锡石 Cassiterite SnO_2

[化学组成] Sn 78.8，O 21.2。常含混入物 Fe、Ti、Nb、Ta 等，这些元素往往以铌铁矿、钽铁矿等独立矿物的形式，呈包裹体存在于锡石中。锡石成分中微量元素含量可作为标型特征 伟晶岩中的锡石，富含 Nb 和 Ta，且 Ta 大于 Nb；气化－高温热液矿床中的锡石，Nb 和 Ta 含量减少，不超过 1%，并且是 Nb 大于 Ta 锡石硫化物矿床中的锡石，Nb 和 Ta 含量很低，但富含稀散元素 In。

[晶体结构] 四方晶系，D_{4h}^{14}—$P4_2/mnm$；$a_0 = 0.4737$nm，$c_0 = 0.3185$nm，$z = 2$。为金红石型晶体结构，在晶体中锆可代替锡以致于使晶胞增大。当含 ZrO_2 达 20%时，$a_0 = 0.4759$

nm，$c_0 = 0.320nm$。

[形态] 复四方双锥晶类，D_{4h}—$4/mmm(L^4 4L^2 5PC)$。晶体常是由四方双锥和四方柱所成的聚形，以(101)为双晶面成肘状双晶常见(图 8－14)。结晶习性呈粒状、短柱状晶体，集合体形态呈致密状、葡萄状或钟乳状，具同心带状构造。由于锡石在不同成因条件下具有不同的形态，故具有标型特征意义(表 8－2，图 8－14)。

表 8－2 锡石的标型特征

形 状	伟晶型	热液型	接触交代型
类质同象混入物	Nb、Ta、Mn、Sc、Zr、Be、Li、Rb、Cs	W、Nb、Ta、Zr、F、Be、Sc	In、Sb、Ag、Pb、Zn、Cu、Fe
晶 形	双锥状：四方双锥发育，四方柱不发育；同时双晶常见	双锥柱状：四方双锥不发育，四方柱发育(柱状)	长柱状及针状：四方柱特别发育
颜 色	沥青状黑色；具强的多色性	颜色浅褐色；多色性微弱或无	

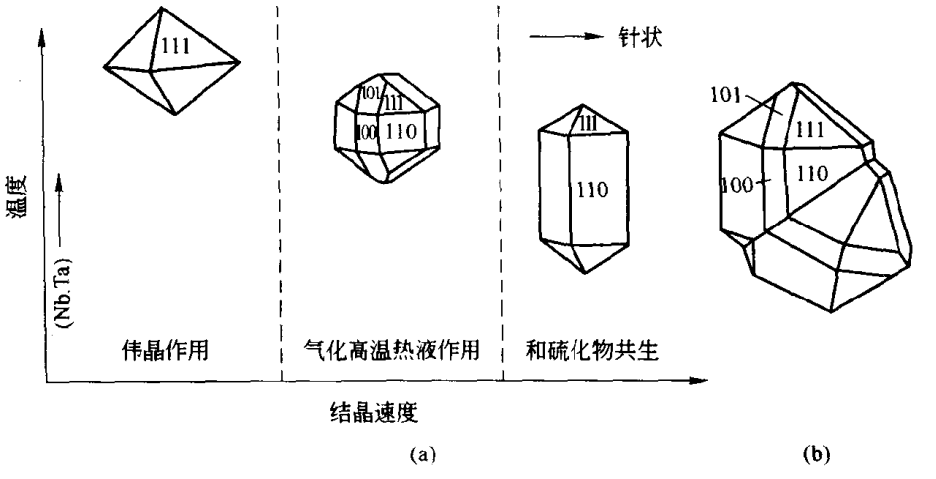


图 8－14 锡石的晶形(a)和双晶(b)

[物理性质]纯净的锡石几乎无色，但很少见，一般为黄棕色至深褐色、黑色 条痕白色至浅黄色 金刚光泽，断口呈油脂光泽 透明度随颜色的深浅而异，大多为半透明 解理平行{110}不完全，贝壳状断口 密度 6.8～7.0；硬度 6～7；性脆。

[成因产状]锡石的形成与酸性岩浆岩(主要是花岗岩)有着密切的关系。当花岗岩发生云英岩化时(钾长石分解为白云母与石英)，由于挥发组分 F、Cl 的作用，锡呈 SnF_4、$SnCl_4$ 运移，再经水解作用生成锡石 $SnF_4 + 2H_2O \longrightarrow SnO_2 + 4HF$ 。锡石主要产于花岗伟晶岩中，与微斜长石、白云母、黄玉、黑钨矿、辉铜矿等共生 在接触交代型锡矿床中，与石榴子石、透辉石、符山石、金属硫化物、磁铁矿等共生。此外，见于砂矿中。

[鉴定特征] 以晶形和双晶，硬度高和比重大为其特征与相似矿物区别。将锡石放在锌板上滴一滴 HCl，2～3min后，在锡石表面可见有一层锡白的金属锡薄膜，以此种方法鉴定锡石快捷有效。

[用途] 提取锡的最主要有用矿物。

37. 软锰矿 Pyrolusite MnO_2

[化学组成] Mn 63.19, O 36.81。常含有少量吸附水,及含有 Fe_2O_3, SiO_2 等机械混入物。

[晶体结构] 四方晶系, D_{4h}^{14}—$P4_2/mnm$, $a_0 = 0.439nm$, $c_0 = 0.286nm$, $z = 2$。晶体属金红石型。

[形态] 复四方双锥晶类, D_{4h}—$4/mmm(L^4 4L^2 5PC)$。晶体平行 c 轴成柱状或近等轴状(图 8-15)。但晶形完好者少见,结晶习性可呈棒状,针状晶体,集合体形态常呈放射状、结核状、块状及烟灰状。

[物理性质]颜色黑色 条痕黑色 半金属光泽至暗淡 不透明 硬度随形态和结晶程度而异,显晶质者可达 6 而隐晶质者则降至 1~2,能污染手 密度 4.5~5.0 性脆。

[成因产状] 软锰矿是氧化条件下所有锰矿物中最稳定的矿物。主要见于沉积锰矿床中,在近海岸线的浅水带,是软锰矿和硬锰矿,距海岸渐远,即同时出现水锰矿,再往深处,则形成的是菱锰矿、锰方解石等。在原生矿床氧化带,可形成风化成因的“锰帽”,其中主要矿物是硬锰矿、软锰矿、锰铁矿等。锰帽可作为寻找原生锰矿的标志。

[鉴定特征]形态,颜色和条痕,硬度等为其特征。此外,滴 H_2O_2 剧烈起泡。与硬锰矿和锰土粉末的区别在于加 $1:1H_2SO_4$ 煮沸时,前者使溶液变为红色,而软锰矿不产生这种颜色。

[用途] 提炼 Mn 的重要原料。

38. 晶质铀矿 Uraninite U_2UO_7

[化学组成] 成分中铀主要为 U^{4+},部分氧化为 U^{6+},铀含量变化范围: UO_2 6.15~74.43, UO_3 13.27~59.89,常含 Th、TR,以及蜕变后的产物—Ra、Pb、He 等。

[晶体结构] 等轴晶系, O_h^5—$Fm3m$; $a_0 = 0.542nm$; $z = 1$。属萤石型结构。

[形态] 六八面体晶类, O_h—$m3m(3L^4 4L^3 6L^2 9PC)$。晶形呈立方体、八面体或两者的聚形(图 8-16)。结晶习性为粒状、常呈钟乳状或土状集合体。呈肾状、钟乳状隐晶质或非晶质体者称沥青铀矿。

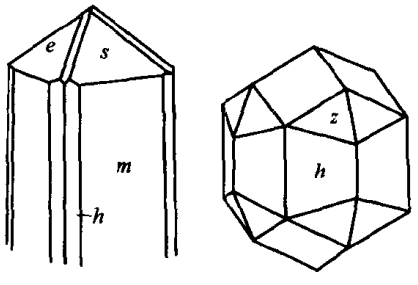


图 8-15 软锰矿的晶体

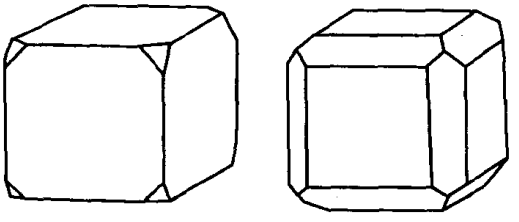


图 8-16 晶质铀矿的晶形

[物理性质]黑色及褐黑色 条痕黑色、灰色至绿灰色 晶质铀矿呈半金属光泽至树脂光泽,沥青铀矿主要呈沥青光泽 晶质铀矿无解理,断口为蜡状光泽 硬度为 5~6; 密度一般为 10 左右。沥青铀矿硬度 3~5,比重为 6.5~8.5,都有强放射性,无发光性 具有脆性。

[成因产状] 晶质铀矿少量产于花岗伟晶岩和正常伟晶岩中,与含稀土元素及钍、铌、钽的矿物共生。在含锡高温热液矿床中,与锡石、毒砂、黄铁矿、黄铜矿等共生。沥青铀矿常

见于中、低温热液矿床中，形成 Co—Ni—Bi—Ag—U 的矿物组合，与砷钴矿、红砷镍矿、砷镍矿、自然铋、辉银矿、自然银、自然砷等伴生。

晶质铀矿很容易分解，形成含铀的次生矿物一铀的氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、矾酸盐、磷酸盐矿物和硅酸盐矿物如铜铀云母、钙铀云母等。这些铀的次生矿物都具有各种黄、绿、桔红等鲜艳的颜色，因此可作为寻找铀的标志。

[鉴定特征] 以其黑色、沥青光泽、密度大，以及强放射性为鉴定特征。

[用途] 是提取铀、镭和稀土元素的有用矿物。

39.石英族

本族矿物包括成分为 SiO_2 的一系列矿物多象变体，α－石英、β－石英、α－鳞石英、β_1－鳞石英、β_2－鳞石英、α－方石英、柯石英、斯石英等。表 8－3 和图 8－17 列有这些 SiO_2 同质多象变体的主要特性和它们的热力学稳定关系。

表 8－3 SiO_2 同质多象变体的主要特性

变体名称	常压下的稳定范围	晶系	形　态	密度	成因和产状
α－石英（低温石英）	573℃以下	三方	单晶体为菱面体与六方柱所成之聚形	2.65	形成于各种地质作用
β－石英（高温石英）	573～870℃	六方	单晶体呈六方双锥	2.53	产于酸性火山岩中
α－鳞石英（低温鳞石英）	117℃以下准稳定	正方	具高温鳞石英六方板状假象，或成极细的粒状、球粒状	2.26	产于酸性火山岩中，由高温鳞石英转变而成，或由低温热液作用和表生作用形成
β_1－鳞石英（中温鳞石英）	117～163℃准稳定	六方	具高温鳞石英六方板状假象	2.22	产于酸性火山岩中，由高温鳞石英转变而成
β_2－鳞石英（高温鳞石英）	870～1470℃稳定，163～870℃准稳定	六方	单晶体呈六方板状		产于酸性火山岩中
α－方石英（低温方石英）	268℃以下准稳定	四方	具高温方石英八面体假象，或成隐晶质纤维状集合体	2.32	产于酸性火山岩中，由高温方石英转变而成，或由低温热液作用和表生作用形成
β－方石英（高温方石英）	1470～1723℃稳定，268～1470℃准稳定	等轴	单晶体呈八面体	2.20	产于酸性火山岩中
柯石英	约 $19\sim76\times10^8$ Pa 稳定，常温常压下准稳定	单斜	呈不规则粒状	2.93	产于陨石坑中，由陨石撞击变质形成
斯石英	约 76×10^8 Pa 以上稳定，常温常压下准稳定	四方	呈极细小的一向延长之晶形（20～25μm）	4.28	产于陨石坑中，由陨石撞击变质形成

天然 SiO_2 的主要同质多象变体中，硅离子均为四面体配位，即每一个硅离子均被 4 个氧离子包围而构成硅氧四面体。各硅氧四面体彼此均以角顶相连而成三维的架状结构。由于不同的变体中硅氧四面体在排布方式和紧密程度上有差异，故反映在形态和某些物理性质上有所不同。

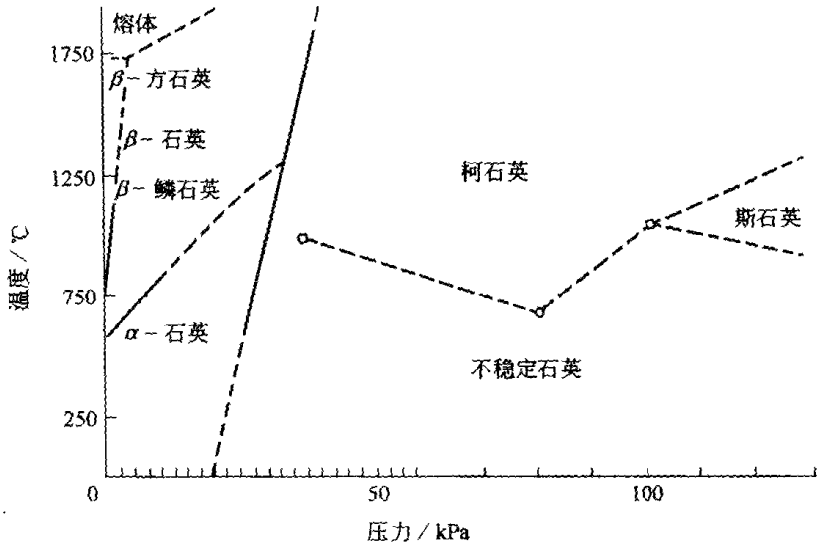


图 8－17　SiO_2 同质多象变体的热力学稳定关系

石英、鳞石英和方石英各自的高、(中)低温变体之间,其同质多象转变均不涉及晶体结构中键的破裂和重建，转变过程迅速且是可逆的。低温变体在名称前加“α”,高温变体前加“β”在石英与鳞石英间，及鳞石英与方石英间的转变，都涉及键的破裂和重建，其过程相当缓慢,当降温时,往往过冷却而并不发生转变,继续以准稳定状态存在,直至最后转变为本身的低温变体。

(1)α－石英　α－Quartz SiO_2

[化学组成]　接近于纯 SiO_2,变化范围极小,常含有液、固、气态的机械混入物。

[晶体结构]　三方晶系，D_3^4—$P3_121$ 或 D_3^6—$P3_221$；$a_0=0.491nm$，$c_0=0.541nm$；$z=3$。在晶体结构中，硅氧四面体(Si—O_4)彼此以顶角相连构成架状结构,沿 c 轴方向作三次螺旋状排列(图 8－18)。

[形态]　三方偏方面体晶类，D_3—$32(L^33L^2)$。[SiO_4]四面体以角顶相连，在 c 轴方向呈螺旋状排布,有左、右旋之分,其结晶习性为柱状,柱面上有横纹(图 8－19)。α－石英的结晶习性，随形成温度和过饱和程度的不同而不同。高温时锥面发育，低温时柱面发育(图 8－20)集合体形态有显晶和隐晶质两类,前者常呈晶簇状、块状、致密状 后者常呈钟乳状、皮壳状、结核状等。

α－石英的双晶十分普通，双晶的存在直接影响石英的用途。正确鉴别单晶与双晶及双晶的类型有实用意义。常见的重要双晶有道芬双晶和巴西双晶，这两种双晶从外形上看与单晶体极为类似。道芬双晶是以 c 轴为双晶轴，由两个右形晶或两个左形晶组成的贯穿双晶,巴西双晶是以($11\bar{2}0$)为双晶面,由一个左形晶和一个右形晶组成的贯穿双晶。这些双晶可依据 x 面(三方偏方面体)的分布来确定。因为单晶上的 x 面是绕 c 轴每隔 120°C出现一次的,如果每隔 60°就可以出现一次，则一定是道芬双晶。在理想情况下若两个 x 面成左右反映关系对称分布时，则说明它是由一个左形与一个右形晶贯穿而成，应为巴西双晶（表 8－4)。

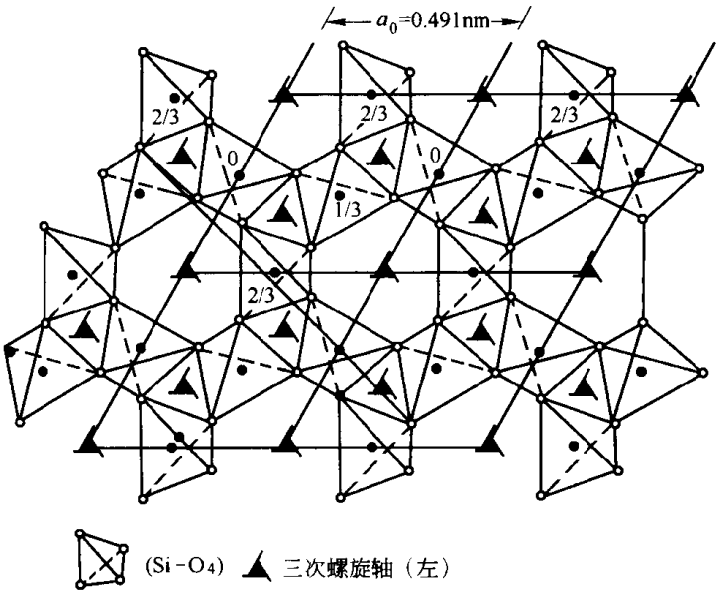


图 8－18　α－石英的晶体结构在(0001)上的投影

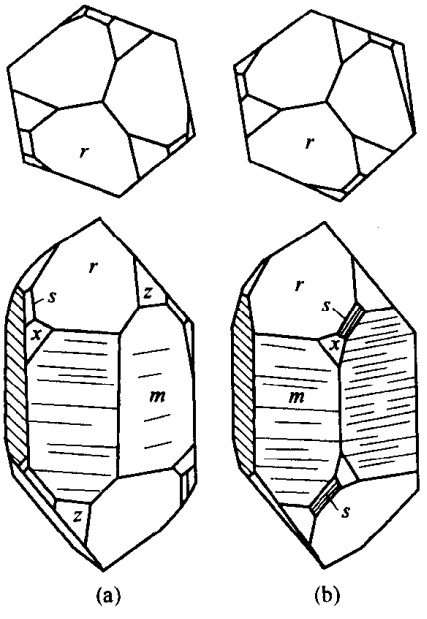


图 8－19　α－石英的晶体
(a) 左形晶；(b右形晶
$m\{1\,\bar{0}10\}$，$r\{10\,\bar{1}1\}$，$s\{11\bar{2}1\}$，$x\{5\,\bar{1}61\}$，$z\{0\,\bar{1}11\}$

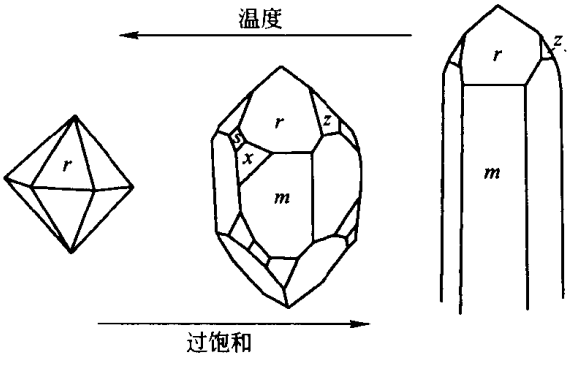
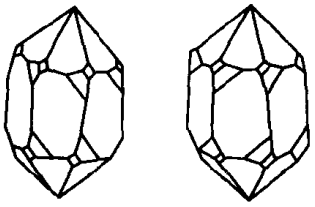
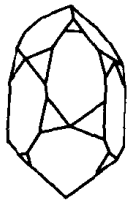
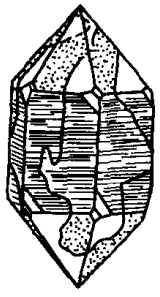
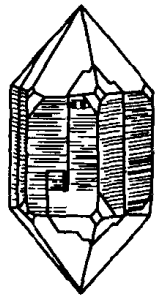
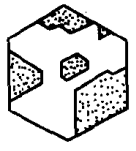


图 8－20　α－石英的结晶习性

[物理性质]纯净无色透明，称水晶，可因含微量色素离子或细分散包裹体而呈各种颜色，并使透明度降低，如烟水晶、黄水晶、紫水晶、蔷薇水晶、乳白水晶等 玻璃光泽，断口呈油脂光泽 无解理 硬度 7；密度 2.65 具压电性和焦电性。

隐晶质的石英称石髓(玉髓)。常呈钟乳状、皮壳状、致密状；一般为浅黄、褐灰、灰白色；蜡状光泽 微透明 硬度 6.5。具有不同颜色条带或花纹相同分布的石髓称为玛瑙。呈暗红色，其中所含氧化铁可达 20% 以上者称为碧玉。

表 8-4　石英的道芬双晶和巴西双晶的特点

双晶特点	道芬双晶	巴西双晶
x面或s面的分布特点	绕c轴相隔60°出现，皆左或皆右 	一左一右成左右反映对称分布 
缝合线的特点	晶面条纹不连续，缝合线弯曲 	晶面条纹不连续，缝合线较直 
蚀象特点	蚀象成弯曲岛屿状条纹 	蚀象成复杂折线状条纹 
性质与用途	两部分的光轴平行，双晶轴与光轴平行，光性相同，电轴极性相反。在500℃以下，经100 h 退火可消除。可用做光学原件，不能用做压电元件	两部分的光轴平行，但旋光性相反；电轴极性相反。不能用人工方法消除。不能用极光元件和压电元件

[成因产状]　α－石英在自然界分布最广，是许多岩浆岩、沉积岩和变质岩的主要造岩矿物。是花岗伟晶岩和大多数热液矿脉的主要组成矿物，在其晶洞中往往形成各种大小的石英晶体，是工业用压电水晶的重要来源。我国江苏东海地区发现的石英晶体重超过 4000 kg，巴西的最大石英晶体长约 6.7m。

[鉴定特征]　以其晶形、光泽、无解理及硬度大为特征。

[用途]　纯净的石英单晶体可制压电石英片，广泛用于电子工业；此外还可用于光学仪器的材料。各种色调的水晶，玛瑙等是名贵的工艺雕刻品的材料。较纯的一般石英则大量用作玻璃原料，研磨材料、硅质耐火材料如陶瓷配料。

(2)β－**石英**　β－Quartz SiO_2

[化学组成]同 α－石英(低温石英)，β－石英(高温石英)在 573～870℃范围内稳定，低于 573℃则转变为 α－石英。即 α－石英$\rightleftharpoons\beta$－石英。

[晶体结构] 六方晶系，$P6_222$ 或 $P6_422$；$a_0=0.501\text{nm}$，$c_0=0.548\text{nm}$，$z=3$。晶体结构，如图 8－21 所示。

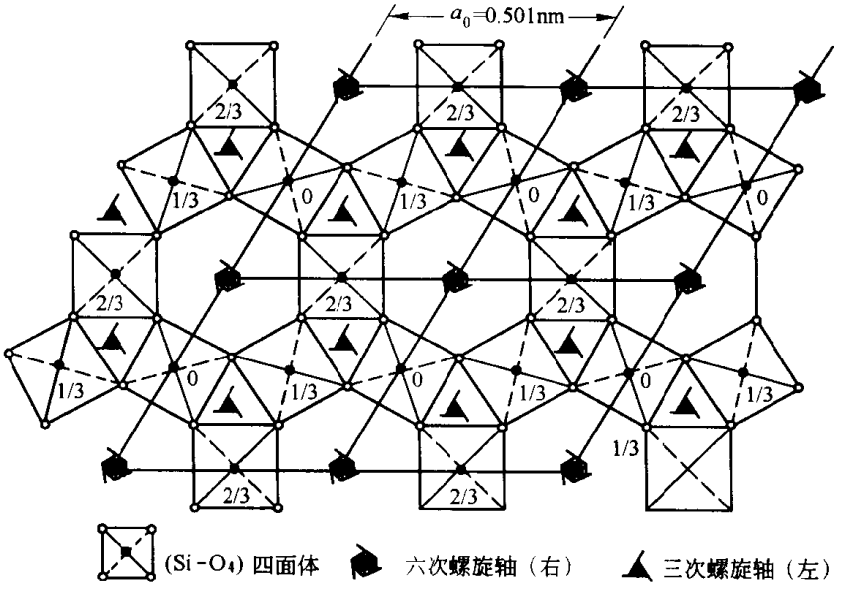


图 8－21 β－石英的晶体结构在(0001)上的投影

[形态] 六方偏方面体晶类，L^66L^2。六方双锥晶形发育，有时可见六方柱与其成聚形(图 8－22)。

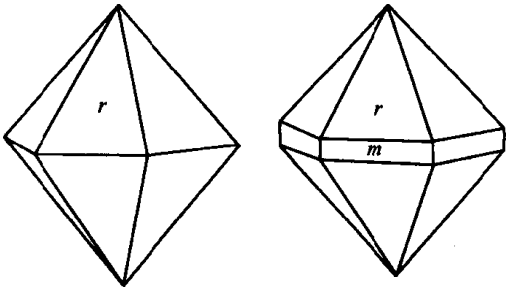


图 8－22 β－石英晶体

[物理性质]灰白、乳白色 玻璃光泽，断口呈油脂光泽 无解理 硬度 7；密度 2.51～2.54。

[成因产状] 在自然界是直接结晶的产物。产于酸性岩浆岩中，在酸性喷出岩中成斑晶或见于晶洞中，多已转变为 α－石英，但常具 β－石英的假象。

[鉴定特征] 以其晶形、光泽及硬度为特征。

[用途] 用作玻璃原料，研磨材料、硅质耐火材料及陶瓷配料等。

(3)鳞石英 Tridymite SiO_2

鳞石英是 SiO_2 在 870～1470℃之间的稳定相。它在高温度时转变为方石英，在较低温度时转变为 β－石英。在有碱金属氧化物或卤化物等矿化剂的助溶剂存在时可以加速转变，能过冷至 870℃以下。当温度下降至 870～163℃范围内仍以准稳定状态存在。在 163℃转变为中温鳞石英，进一步冷却至 117℃转变为 α－鳞石英(低温鳞石英)。

[化学组成]同石英，常含 Al、Fe、Ca、Mg、Na、K的氧化物。

[晶体结构] 六方晶系，D_{6h}^4—$P6_3/mmc$；$a_0=0.503\text{nm}$，$c_0=0.822\text{nm}$，$z=4$。硅氧四面体形成平行{0001}的结构层。在层内有 3个硅氧四面体顶点向上，3个顶点向下，连成六方环，再分别与上、下的六方环顶点相连形成三维骨干(图 8－23)。氧原子呈简单六方紧密堆积。

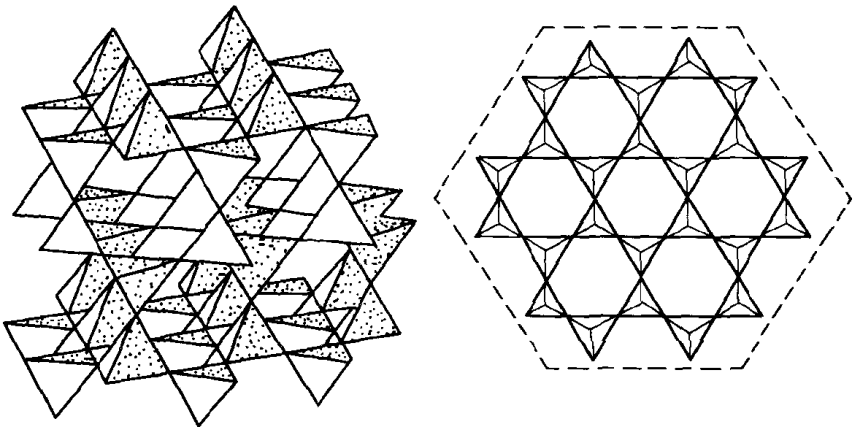


图 8－23　β_2－鳞石英晶体结构

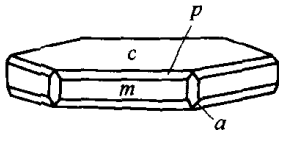


图 8－24　β－鳞石英的晶体 $c\{0001\}, a\{11\bar{2}0\}, p\{10\bar{1}1\}, m\{10\bar{1}0\}$

[形 态] 复六方双锥晶类，D_{6h}—$6/mmm$（$L^6 6L^2 7PC$）。一般呈六方薄片状晶体（图 8－24）。α－鳞石英属斜方晶系。迄今所知，所有天然 α－鳞石英的晶形都有依 β－鳞石英形成的假象。

[物理性质] 无色透明或白色，玻璃光泽；硬度 7；密度 2.22～2.26。性脆至极脆。

[成因产状] β－鳞石英常产于酸性喷出岩中，与透长石、方英石共生。亦见于石质陨石及月球玄武岩中。α－鳞石英只产于酸性喷出岩中，如在流纹岩、黑曜岩、安山岩中呈浸染状分布在基质内或出现在气孔中。

(4)方石英 Cristobalite SiO_2

β－方石英(高温方石英)在 1470～1723℃ 范围内仍以稳定状态存在。在 268℃以下时转变为 α－方石英(低温方石英)。

[化学组成] 同石英，所含微量元素情况类似于鳞石英。

[晶体结构] β－方石英为等轴晶系，硅氧四面体的 4个角顶相互联系成比较开放的立体格架，Si 在晶胞中的位置类似于金刚石结构中 C 的位置(图 8－25)。而 α－方石英为四方晶系。属轻微扭曲的 β－方石英结构。

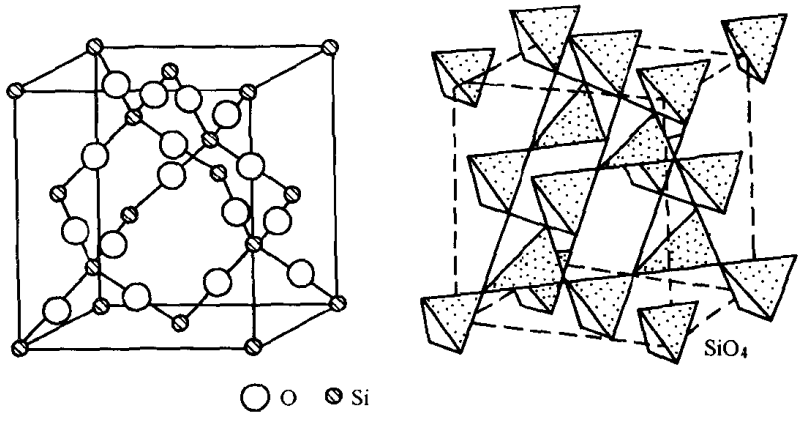


图 8－25　高温方石英晶体结构

[形 态] β-方石英为六八面体晶类，呈细小八面体晶形(图 8-26)。α-方石英为四方偏方面体晶类，常呈 β-方石英转化后的假象。

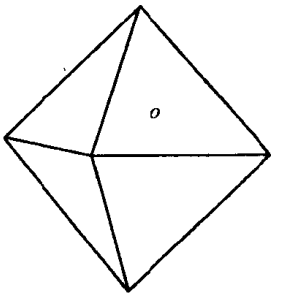


图 8-26 β-方石英晶体

[物理性质] 无色透明或乳白色；玻璃光泽；硬度 6.5~7；密度 2.2~2.32 性脆。

[成因产状] 广泛产于酸性喷出岩中，是标准的高温相矿物。只有当高温熔岩迅速喷发冷却的情况下，才能形成。

40.蛋白石 Opal $SiO_2 \cdot nH_2O$

[化学组成] SiO_2 65%~90%，H_2O 通常为 4%~9%，最高可达 20%，Al_2O_3 可达 9%，Fe_2O_3 可达 3%，有时 MnO 可达 10%，有机质可达 3.9%，以及其他杂质。

[晶体结构] 一般认为蛋白石主要是一种非晶质矿物。但根据扫描电子显微镜的研究，发现其内部存在着 SiO_2 球体堆积。各种蛋白石中的球体球径不同，变化于 150~400nm 范围内。H_2O 的各种杂质充填在球体粒间的空隙中。近来 X 光衍射证明蛋白石也有类似晶体对 X 光的衍射现象。蛋白石逐渐晶化而转变成超显微大小的纤维状 α-方石英，或 α-方石英与 α-鳞石英的混合。

[形态] 常呈隐晶质致密状，或钟乳状、皮壳状等。

[物理性质] 颜色不定，因含杂质而呈现各种颜色，通常为蛋白色；玻璃光泽或蛋白光泽 硬度 5.5~6.5；密度 1.99~2.25。无色透明者称玻璃蛋白石、半透明而具强烈的橙红变彩者称火蛋白石、在乳白色基质中有各种颜色变彩者称贵蛋白石等。

[成因产状]蛋白石可以从温泉、浅成低温热液中形成，常与低温石英、鳞石英、方石英等伴生。在外生条件下，硅酸盐分解后，SiO_2 成硅胶就地沉积或迁移至海水中被生物吸收后构成硅质骨骼，死后堆积成硅藻土。

[鉴定特征] 以其颜色或变彩，及蛋白光泽为特征。有时类似石髓，但其硬度较之为低。

[用途] 变彩的蛋白石可作名贵的工艺雕刻品的材料。硅藻土质轻多孔，用于制过滤剂，又是重要隔音材料，以及陶瓷原料等。

41.褐钇钽矿(黄钇钽矿) Formanite $YTaO_4$

[化学组成] 由于褐钇钽矿和褐钇铌矿（$YNbO_4$）呈完全类质同象，故各组分的含量不定。Y_2O_3 可达 37.03%，Nb_2O_3 可达 42.90%，Ta_2O_5 可达 49.38%(褐钇钽矿)。此外，还常含 Ti、U 及 Th。

[晶体结构] 四方晶系，C_{4h}^6—$I4_1/a$；$a_0 = 0.520$nm，$c_0 = 1.094$nm，$z = 4$。白钨矿型结构。

[形 态] 四方双锥晶类，C_{4h}—$4/m(L^4PC)$。结晶习性呈桶状、柱状晶体，常为不规则的分散粒状集合体。

[物理性质]黄褐色、褐黑色 新鲜断口为黑色并呈强沥青光泽 条痕浅黄色 玻璃至油脂光泽 有解理 硬度 5.5~6.5；密度 6.24~7.03 性脆 有放射性 在矿物颗粒边缘常可见红褐色晕圈，是放射蜕变的结果。

[成因产状] 产于富含 TR、Nb、Ta 的花岗伟晶岩中。除石英、长石、云母外，还有绿柱石、锆石、褐帘石等稀有元素矿物共生。

[鉴定特征] 以其晶形可与其他铌钽氧化物相区别。进一步鉴定需借助于 X 射线粉晶数据。

[用 途] 可作为提取钇、铌、钽、稀土、钍及铀的有用矿物。

42.铌铁矿 - 钽铁矿(Columbite - Tantalite) $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$

[化学组成] 组分中 Fe 与 Mn、Nb 与 Ta 分别均存在完全类质同象替换。由于铌铁矿与钽铁矿之间呈完全类质同象，故各组分含量变化很大。理论计算值：铌铁矿含 MnO 10.49%、FeO 10.63%、Nb_2O_5 78.88% 钽铁矿含 MnO 6.90%、FeO 6.98%、Ta_2O_5 86.12%。根据 Fe、Mn、Nb、Ta 原子数目的多少可进一步划分 4个亚种 铌铁矿、铌锰矿、钽铁矿和钽锰矿。此外，还常含 Ti、Sn、W、Zr、Al、U、Th、Y、Ce 等。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{14}—$Pbcn$；$a_0 = 1.441 \sim 1.397$nm，$b_0 = 0.575 \sim 0.562$nm，$c_0 = 0.509 \sim 0.499$nm，$z = 4$ 。晶体结构属板钛矿型。

[形态] 斜方双锥晶类，D_{2h}—$mmm(3L^2 3PC)$。结晶习性呈薄板状、厚板状、柱状晶体，一般晶面光滑，有时可见纵纹，依(201)为双晶面形成接触双晶，并呈羽毛状条纹(图 8 - 27) 集合体呈晶簇状、放射状及块状。

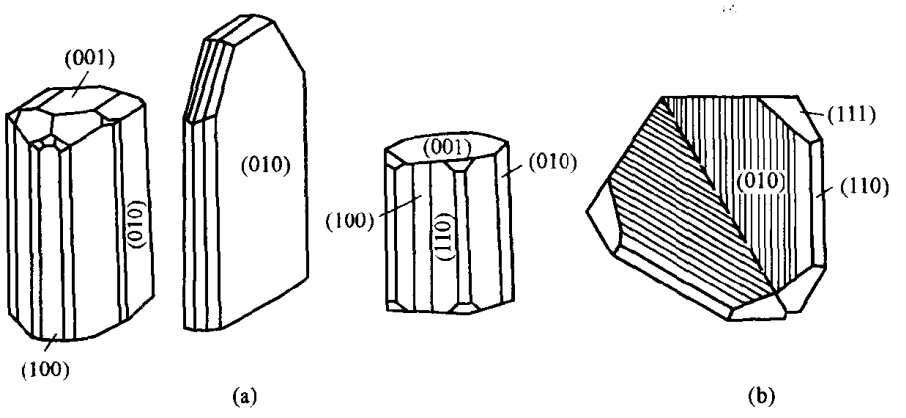


图 8 - 27 铝钽铁矿的晶体(a)及双晶(b)

[物理性质]黑至褐黑色 条痕褐红至褐色 半金属光泽 硬度 6 ~ 6.5；解理平行 {010} 中等 密度随 Ta_2O_5 含量增高而增大，介于 5.15 ~ 8.20 之间 性脆。

[成因产状] 主要产于花岗伟晶岩的蚀变花岗岩中。常与锂云母、绿柱石、黄玉、锆石、独居石、锡石等共生。在表生氧化条件下化学性质稳定，故也可见于砂矿。

[鉴定特征] 以晶形、颜色、密度大为其特征。与黑钨矿、褐帘石区别 前者解理完全，硬度较低(4 ~ 4.5) 后者密度较小(3.2 ~ 3.4)，颜色及条痕较浅(黄绿至暗褐)。

[用途] 提取铌和钽的重要有用矿物。

43.黑稀金矿 Euxenite $Y(Nb,Ti)_2O_6$

[化学组成] 由于广泛存在类质同象，其化学成分变化较大。其中 Y 可被 Th、U、Ce、Ca、Fe^{2+} 等替换；Nb、Ti 可被 Ta、Fe^{3+} 等替换。一般认为(Nb、Ta)$_2O_5$ > TiO_2(重量%)的属黑稀金 矿 。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{14}—$Pbcn$；$a_0=0.565\text{nm}$，$b_0=1.462\text{nm}$，$c_0=0.519\text{nm}$，$z=4$。

[形态] 斜方双锥晶类，D_{2h}—$mmm(3L^2 3PC)$。结晶习性常呈板状、板柱状晶(图 8－28)。集合体呈块状、放射状或团块状。

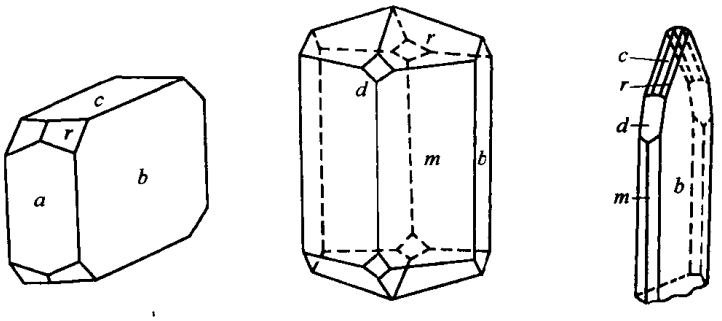


图 8－28 黑稀金矿的晶体

$a\{100\}$，$b\{010\}$，$c\{001\}$，$d\{201\}$，$e\{101\}$，$r\{111\}$，$m\{110\}$

[物理性质]黑色、褐黑色、褐色，有时微带绿色调 条痕呈浅褐至浅黄 半金属光泽、油脂光泽 硬度 5.5～6.5；无解理，断口贝壳状 密度 4.3～5.87(随 Ta 含量增多而变大) 性脆；具弱磁性和放射性。

[成因产状]广泛分布于花岗伟晶岩中，与独居石、锆石、褐钇铌矿、铌铁矿等共生。另外也大量出现在碱性正长岩及其伟晶岩的钠长石化带，与锆石、钛铁矿等共生。黑稀金矿化学性质稳定，故可见于砂矿中。

[鉴定特征] 风化表面有黄色薄膜，具有放射性为其特征，另外几乎不溶于 HCl、HNO_3 而与其相似矿物区别。

[用 途] 提取钇、铈、钍、铀、铌、钽的有用矿物。

44.烧绿石 Pyrochlore(Ca,Na)$_2$Nb$_2$O$_6$(OH,F)

[化学组成] CaO 15.41，Na_2O 8.52，Nb_2O_5 73.05，F 5.22 。由于 Na、Ca 等常可被 U、TR、Th 等替换，Nb 和 Ta 不仅彼此替换，又可被 Ti 等替换，故其成分变化的范围很大，远较以上理论计算值复杂。

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^7—$Fd3m$；$a_0=1.020nm$～1.040nm，$z=8$。$[NbO_6]$八面体沿[110]方向以共棱相连成为链状；链与链之间由$[CaO_8]$的立方体连接。另外$[CaO_8]$与$[NbO_8]$及$[CaO_8]$之间均以共棱连接(图 8－29)。

[形 态] 六八面体晶类，O_h—$m3m$ $(3L^4 4L^3 6L^2 9PC)$。常见于八面体晶形，也有八面体与菱形十二面体组成的聚形。一般为不规则粒状。

[物理性质] 褐至黑色；条痕浅黄至浅褐；金刚光泽至油脂光泽 硬度 5～5.5(铌含量大则硬度大) 有时可见到平行$\{111\}$的解理中等；密度 4.03～5.40 性脆；具有放射性。

[成因产状] 产于与霞石正长岩有关的伟晶岩中，

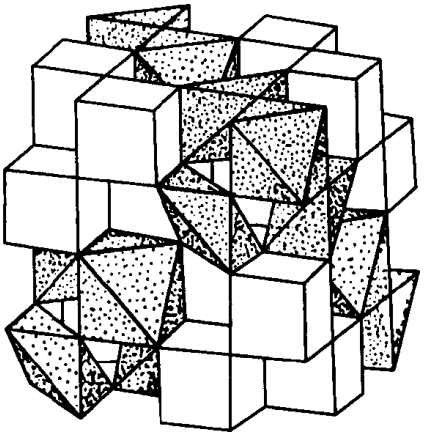


图 8－29 烧绿石晶体结构
黑点八面体中心为 Nb 立方体中心为 Ca
(据 N.V.Belov)

与锆石、磷灰石、钛铁矿等共生。产于钠长石化碱性伟晶岩中，与锆石、铌铈钇矿、磷灰石等共生。产于岩浆成因的碳酸盐岩中，与锆石、铈钙钛矿、磷灰石、磁铁矿等共生。

[鉴定特征] 以其晶形、解理和放射性为特征。

[用途] 提取铌、钽、稀土和放射性元素的有用矿物。

45.铝土矿 Bauxite

通常所谓的铝土矿，实际上并不是一个矿物种，而是由极细的三水铝石（$Al[OH]_3$）、一水硬铝石（$AlOOH$）和一水软铝石（$AlOOH$），这三种矿物为主要组分，被褐铁矿、高岭石、蛋白石等矿物所胶结而成的混合物。

铝土矿常呈鲕状或豆状，有的呈致密块状、多孔状或土状。由于胶结物的不同，颜色变化很大，灰白、灰褐、棕红、黑灰色等。在新鲜面上，用口呵气后有强烈的土腥味，其粉末用水湿润无可塑性，硬度和比重较页岩为大，此外加盐酸不起泡可与石灰岩等区别。由于铝土矿呈细分散机械混合物，用一般方法难以区分三水铝石、一水硬铝石和一水软铝石。必须用差热分析、X 射线分析、化学分析，光学显微镜的综合研究相配合，才能精确鉴定。

铝土矿产于地表环境，从泥盆纪开始第四纪为止，各地质时代的沉积物中都可见到。铝土矿用于提取铝，当 $Al_2O_3 > 40\%$，$Al_2O_3/SiO_2 > 2:1$ 时则具工业价值。同时铝土矿中还常有 Ga、Nb、Ta、Ti、Zr 等稀有元素的富集，含量高时要综合利用。另外铝土矿还是制造耐火材料和高铝水泥原料。

46. 褐铁矿 Limonite

通常所谓的褐铁矿，实际上并不是一个矿物种，而是以针铁矿（α - FeOOH），水针铁矿（α - $FeOOH\cdot nH_2O$）为主要组成，并包含数量不等的纤铁矿（γ - FeOOH）、水纤铁矿（γ - $FeOOH\cdot nH_2O$）、含水氧化硅、黏土等而成的混合物。有时还含有 Cu、Pb、Ni、Co、Au 等。褐铁矿中含 Fe48% ~ 62.9%。

褐铁矿常呈致密块状或胶态（肾状、钟乳状、葡萄状、结核状、鲕状），似胶态条带状，或土状、疏松多孔状等。也可见呈细小针状结晶者，则多为针铁矿（图 8 - 30）。有时，褐铁矿由黄铁矿氧化而来，并保存有黄铁矿的假象，称假象褐铁矿。褐铁矿呈各种色调的褐色，条痕黄褐色，半金属光泽及土状光泽。硬度变化较大 1 ~ 4，密度 3.3 ~ 4.3，以其胶体形态和条痕为特征。

褐铁矿是表生作用产物。由各种含铁矿物在风化过程中同时进行氧化和水化（氧化作用开始以后紧接着发生水化），之后生成褐铁矿。当褐铁矿在金属矿床氧化带露头上分布有一定面积时，称为‘铁帽’。一般根据‘铁帽’的颜色、构造和所含微量元素及次生矿物等标志，可推断深部原生矿床的种类，因此铁帽是很好的找矿标志。当褐铁矿大量富集时，可作铁矿石开采利用。

47.水锰矿 Manganite MnO(OH)

[化学组成] MnO 40.4，MnO_2 49.4，H_2O 10.2。混入物有 SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3 和 CaO 等。

[晶体结构] 单斜晶系（假斜方晶系），C_{2h}^5—$P2_1/c$；$a_0 = 0.886nm$，$b_0 = 0.524nm$，$c_0 = 0.571nm$，$z = 8$。

[形态] 斜方柱晶类，C_{2h}—$2/m(L^2PC)$。晶体常呈柱状，柱面具有纵纹（图 8 - 31）。集合体形态有晶簇、致密块状，亦有呈鲕状、钟乳状者。

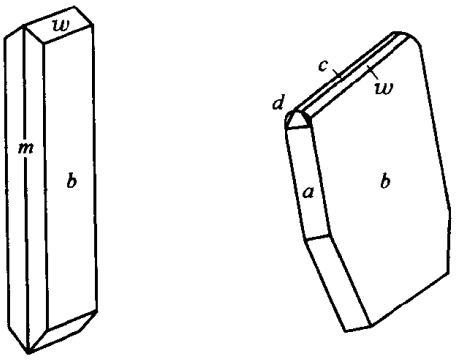


图 8－30　针铁矿和纤铁矿的晶体
$a\{100\}, b\{010\}, m\{210\}, w\{011\}$

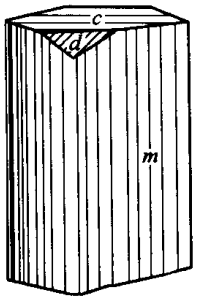


图 8－31　水锰矿的晶体
$c\{001\}, d\{101\}, m\{110\}$

[物理性质] 深灰至铁黑色；条痕红褐色；半金属光泽；硬度 4；解理平行 {010} 完全，{110} 及 {001} 中等 密度 4.2～4.33 性脆。

[成因产状] 水锰矿形成于氧化条件不够充分的环境。以外生为主，在沉积锰矿床中为四价锰矿物（软锰矿、硬锰矿）和二价锰矿物之间的过渡矿物。在低温热液矿脉中与重晶石、方解石共生。在氧化带水锰矿不稳定，易氧化成软锰矿。

[鉴定特征] 以其形态，条痕为特征。此外加 H_2O_2 剧烈起泡放出大量氧气，及溶于 HCl 放出氯气。

[用　途] 提炼锰的重要有用矿物。

48. 硬锰矿 Psilomelane

通常所谓的广义硬锰矿不是一个矿物种，而是一种细分散多矿物的集合体，在成分上主要为含有多种元素的锰的氧化物和氢氧化物，化学式一般以 $Mn \cdot MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ 表示。在形态和成因上往往具有胶态形成的葡萄状、钟乳状、肾状等特点。狭义硬锰矿的特征如下：

[化学组成] $BaMn^{2+}\ Mn_9^{4+}\ O_{20} \cdot 3H_2O$ 。在硬锰矿的组成中，Mn^{4+} 可被 Mn^{2+} 所代替，Mn^{4+} ：Mn^{2+} 达 9:1，亦可为 W^{6+}，Fe^{3+}、Al^{3+} 和 V^{5+} 所代替。Mg、Co、Cu 可代替 Mn^{2+}、Ca、U、Sr、Na 可代替 Ba，有时 70% 的 Ba 可为上述离子所代替。

[晶体结构] 单斜晶系，$C_{2h}^3 - P2_1/m$；$a_0 = 0.956\text{nm}, b_0 = 0.288\text{nm}, c_0 = 1.385\text{nm}, \beta = 92°30'$；$z = 1$。

[形态] 晶体少见，通常呈葡萄状、肾状、皮壳状、钟乳状或土状，此外有致密块状和树枝状。

[物理性质] 黑色至暗钢灰色；条痕褐色至黑色；半金属光泽，土状者呈土状光泽。不透明。硬度 4～6。密 度 4.7。

[成因产状] 硬锰矿是典型的表生矿物，常由锰的碳酸盐或硅酸盐经风化而成。与软锰矿共生。也可以结核形式出现。

[鉴定特征] 胶体形态，黑色，硬度较大。

[用途] 提炼锰的重要有用矿物。

9 含氧盐矿物大类

含氧盐是各种含氧的络阴离子与金属阳离子所组成的盐类化合物。它们约占已知矿物种数的三分之二，是地壳中分布最广泛、最常见的一大类矿物。国民经济中许多重要的矿物原料，特别是非金属矿物原料，如化工、建材、耐火材料、冶金辅助原料以及许多贵重的宝(玉)石原料,主要都来自含氧盐矿物。

自然界含氧盐矿物中最主要的络阴离子有 $[SiO_4]^{4-}$、$[SO_4]^{4-}$、$[PO_4]^{3-}$ 和 $[CO_3]^{2-}$ 等。这些络阴离子具有比一般简单化合物的阴离子（O^{2-}、S^{2-}、Cl^- 等）大得多的离子半径，并以一个独立的单位存在，只有与半径较大的阳离子相结合，才能形成稳定的化合物。

络阴离子与外部阳离子的结合以离子键为主，因而含氧盐矿物具有离子晶格的性质。如常表现为玻璃光泽,少数为金刚光泽、半金属光泽,不导电,导热性差。无水的含氧盐一般具有较高的硬度和熔点，一般不溶于水。

根据络阴离子种类的不同，本书将含氧盐矿物分为下列各类：

第一类　硅酸盐

第二类　硼酸盐、磷酸盐、钨酸盐、硫酸盐

第三类　碳酸盐

9.1 硅酸盐矿物

9.1.1 概述

硅酸盐矿物在自然界分布极为广泛。已知硅酸盐矿物有 800 余种,约占已知矿物种的 1/3。其重量约占地壳岩石圈总重量的 85%。它们不仅是三大类岩石(岩浆岩、沉积岩、变质岩）的主要造岩矿物，而且也是许多非金属矿产和稀有金属矿产的来源。如云母、石棉、滑石、高岭石、硅灰石、沸石以及 Be、Li、Zr、Rb、Cs 等。

组成硅酸盐矿物的离子主要是惰性气体型离子和部分过渡型离子，如 O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K 及 Mn、Ti、B、Be、Zr、Li 等,而铜型离子则少见。在硅酸盐矿物中,除去主要由 Si 和 O 组成的络阴离子外,还可以出现附加阴离子 O^{2-}、OH^-、Cl^-、F^- 以及 S^{2-}、$[CO_3]^{2-}$、$[SO_4]^{2-}$ 等。此外,还可以有 H_2O 分子参加。

硅酸盐矿物中，类质同象代替现象极为普遍而多样。既有等价的又有异价的类质同象。广泛的类质同象代替造成了硅酸盐矿物化学成分的复杂性。

在硅酸盐结构中,每个 Si 一般被 4 个 O 所包围,构成 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体,它是硅酸盐的基本构造单位。由于 Si^{4+} 离子的化合价为 4 价,配位数为 4,它赋予每个氧离子的电价为 1,即等于氧离子电价的一半，氧离子另一半电价可以用来联系其他阳离子，也可以与另一个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体共用角顶连接成各种形式的硅氧骨干。

现将几种最主要的硅氧骨干形式列举如下：

(1) 岛状硅氧骨干。硅氧骨干为孤立 $[SiO_4]^{4-}$ 及 $[Si_2O_7]^{6-}$ 双四面体。如图 9-1 所示。它们在结构中孤立存在，犹如孤岛，彼此间靠其它阳离子联系起来。如橄榄石 $(Mg,Fe)_2$

$[SiO_4]$、异极矿 $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2$ 等。

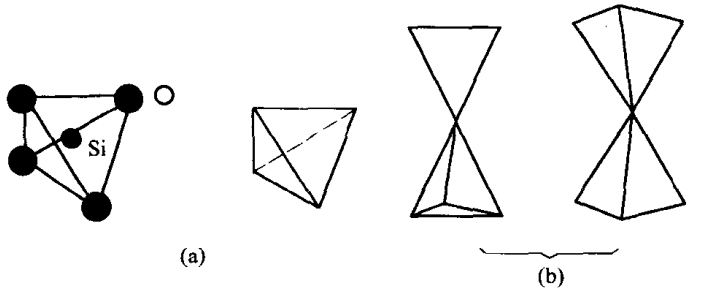


图 9－1　岛状硅氧骨干

(2)环状硅氧骨干。$[SiO_4]^{4-}$ 四面体以角顶联结形成封闭的环，根据 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体环节的数目有三环 $[Si_3O_9]^{6-}$、四环 $[Si_4O_{12}]^{8-}$、六环 $[Si_6O_{18}]^{12-}$。环还可以重叠起来形成双环，如六方双环 $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$。如图 9－2 所示。

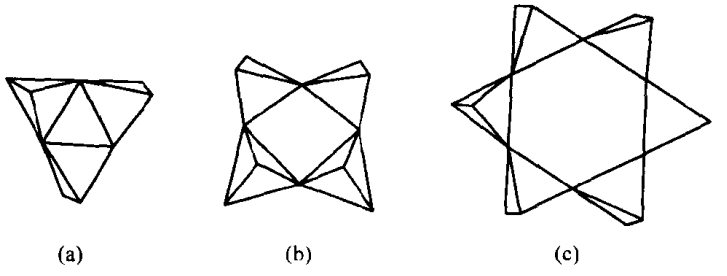


图 9－2　环状硅氧骨干

(a)三环 $[Si_3O_9]^{6-}$；(b)四环 $[Si_4O_{12}]^{8-}$；(c)六环 $[Si_6O_{18}]^{12-}$

(3)链状硅氧骨干。$[SiO_4]^{4-}$ 四面体以角顶联结成沿一个方向无限延伸的链，其中常见者有单链和双链。

1)单链。在单链中每个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体有两个角顶分别与相邻的 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体共用。如辉石单链 $[SiO_4]^{4-}$、硅灰石单链 $[Si_3O_9]^{6-}$ 等(图 9－3)。

2)双链。双链犹如两个单链相互联结而成。如角闪石中的双链 $[Si_4O_{11}]^{6-}$(图 9－4)，此种双链可看成是辉石的单链通过一个镜面的反映成双而得。

(4)层状硅氧骨干。$[SiO_4]^{4-}$ 四面体以角顶相连，形成在两度空间上无限延伸的层。在层中每一个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体以 3 个角顶与相邻的 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体相联结。与两个硅相联结的氧电价饱和，称为“惰性氧”而只与一个硅相联结的氧称为“活性氧”。活性氧可指向一方也可以指向相反的方向。$[SiO_4]^{4-}$ 四面体也可有不同的联结方式。如滑石的层状硅氧骨干 $[Si_4O_{10}]^{4-}$ 是 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体彼此以 3 个角顶相联结形成六角形的网，活性氧指向一边(图 9－5)。

(5) 架状硅氧骨干。在骨干中每个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体 4 个角顶全部与其相邻的 4 个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体共用，每个氧与两个硅相联系，这样所有的氧都是惰性的。石英族矿物即具此种结构。但在硅酸盐的架状骨干中，必须有部分的 Si^{4+} 为 Al^{3+} 所代替，从而使氧离子带有

部分剩余电荷得以与骨干外的其他阳离子结合，形成铝硅酸盐。这种架状络阴离子的化学式一般可以写作$[Si_{n-x}Al_xO_{2n}]^{x-}$。如正长石 $K[AlSi_3O_8]$、钠霞石 $Na[AlSiO_4]$和方钠石 $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$(图 9－6)等。

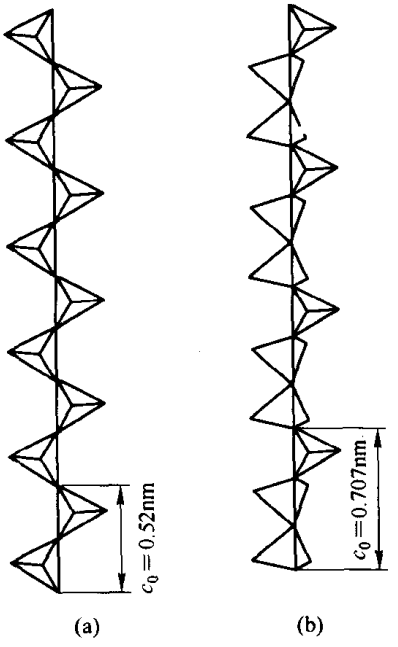


图 9－3 单链硅氧骨干
(a)辉石单链 $[Si_2O_6]^{4-}$；
(b)硅灰石单链 $[Si_3O_9]^{6-}$

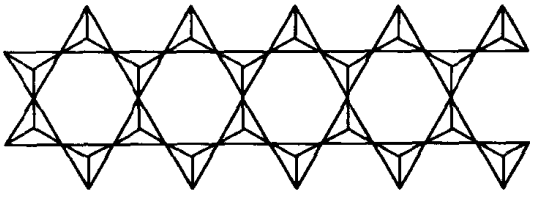


图 9－4 角闪石双链$[Si_4O_{11}]^{6-}$

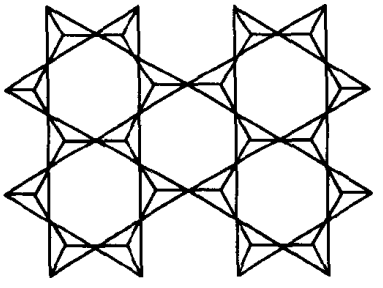


图 9－5 滑石的层状硅氧骨干

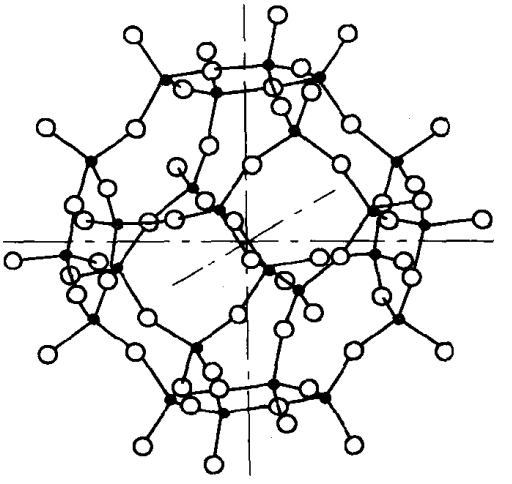


图 9－6 方钠石的架状硅氧骨干

在硅酸盐矿物中，铝可有两种不同的存在形式。一种是铝置换部分 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体中的硅，形成铝氧四面体，它与硅氧四面体一起，参与构成络阴离子。由此组成的硅酸盐称为铝硅酸盐。另外，铝也可以以金属阳离子的形式存在，与络阴离子结合而组成铝的硅酸盐。

在硅酸盐构造中，除硅氧骨干之外，还常存在一些附加阴离子，最常见的有 $(OH)^-$、

O^{2-}、F^-，有时还可以有 Cl^-、$[CO_3]^{2-}$、$[SO_4]^{2-}$、$[PO_4]^{3-}$。这些附加阴离子可以用来平衡电价、充填空隙。

硅酸盐矿物结构中还常存在“水”，其存在方式是多种多样的。常以$(OH)^-$和 H_2O 的形式存在；(H_2O)只在某些具层状硅氧骨干的硅酸盐中少量存在，且易转变为 $H^+ + H_2O$。H_2O 在硅酸盐中大多数呈沸石水和层间水，只有在少数硅酸盐中才以结晶水的形式存在，起着填充空隙或水化阳离子的作用。

硅酸盐矿物的形态和物理性质与上述硅酸盐的晶体结构和化学组成密切相关。

在形态上，具岛状硅氧骨干的硅酸盐晶体常呈三向等长的粒状，如石榴石、橄榄石等；具环状硅氧骨干的硅酸盐晶体常呈柱状习性，柱的延长方向垂直于环状硅氧骨干的平面，如绿柱石、电气石等；具链状硅氧骨干的硅酸盐晶体常呈柱状或针状，晶体延长的方向平行于链状硅氧骨干延长的方向，如辉石、角闪石等；具层状硅氧骨干的硅酸盐晶体呈板状、片状或鳞片状。延展方向平行于硅氧骨干层，如云母等；对于具有架状硅氧骨干的硅酸盐，其形态决定于架内化学键的分布状况，或呈三向等长的粒状，或呈一向延长的柱状。

在矿物的光学性质方面，由于硅氧骨干与其外部的阳离子以离子键相维系，一般具有离子晶格的特性。所以矿物一般为透明，玻璃－金刚光泽，浅色或无色。

硅酸盐矿物的解理亦与其硅氧骨干的形式有关。具层状骨干者常平行层面有极完全解理，如云母、滑石等；具链状骨干者常平行链延长的方向产生解理，如辉石、角闪石等；具架状骨干者，解理决定于架中化学键的分布，其完全程度视键力情况而定；具岛状、环状骨干的硅酸盐矿物一般解理不发育。

硅酸盐矿物的硬度一般均较高，大都在 5 以上。但层状硅酸盐矿物例外，大部分矿物的硬度小于 3。

硅酸盐矿物的比重与构造形式和化学成分有关。一般具孤立 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体骨干的硅酸盐有较大的比重，而具层状、架状构造的硅酸盐比重较小。含水的硅酸盐比重也较小。

内生、外生和变质作用都可能生成硅酸盐矿物。

在岩浆作用中，随着结晶分异作用的发展，硅酸盐矿物的结晶顺序有自岛状、经链状向层状及架状过渡的趋势。在伟晶岩作用中，也有大量硅酸盐矿物形成，如长石、云母、绿柱石等。在气化热液作用中，热液和围岩蚀变都可能有硅酸盐矿物生成。

接触变质和区域变质作用中有大量的硅酸盐矿物形成。

外力地质作用所形成的硅酸盐矿物也很广泛，它们多为层状构造的硅酸盐。

硅酸盐矿物按硅氧骨干的形式分为 4 个亚类：岛状结构硅酸盐；链状结构硅酸盐；层状结构的硅酸盐和架状结构的硅酸盐。

9.1.2 分述

9.1.2.1 岛状结构硅酸盐

本亚类包括孤立四面体和双四面体硅氧骨干的矿物，还包括环状硅氧骨干的矿物。在这些矿物的结构里，络阴离子彼此间都是靠其他阳离子来联系的。阳离子主要有 Ca、Mg、Fe、Mn、Al，其次是 Nb、Ta、Zr、Hf、TR、U 等。附加阴离子有 O^{2-}、$(OH)^-$和 F^- 等。

49.锆石(锆英石) Zircon $Zr[SiO_4]$

[化学组成] ZrO_2 67.1，SiO_2 32.9。常含有类质同象混入物 Hf（HfO_2 1%～4%），此外，还常含有 Th、TR、Ca、Nb、Ta、Al、U、Sn 等。ThO_2 含量可高达 15%，UO_2 也可达 5%。当其中一些混入物达一定含量时可形成许多变种。如水锆石（含水量一般为 2%～12%）曲晶石（含较高的 TR 及 U，因晶面弯曲而得名）富铅锆石（HfO_2 可达 24%）等。

[晶体结构] 四方晶系，$D_{4h}^{19}-I4_1/amd$；$a_0=0.662\text{nm}$，$c_0=0.602\text{nm}$。结构中 $[SiO_4]^{4-}$ 成孤立状，彼此借助 Zr^{4+} 相联结。

[形　态] 复四方双锥晶类，$D_{4h}-4/mmm(L^4 4L^2 5PC)$。晶体多呈双锥状，柱状，以及由四方柱和四方双锥组成聚形（图 9-7）。集合体呈粒状。

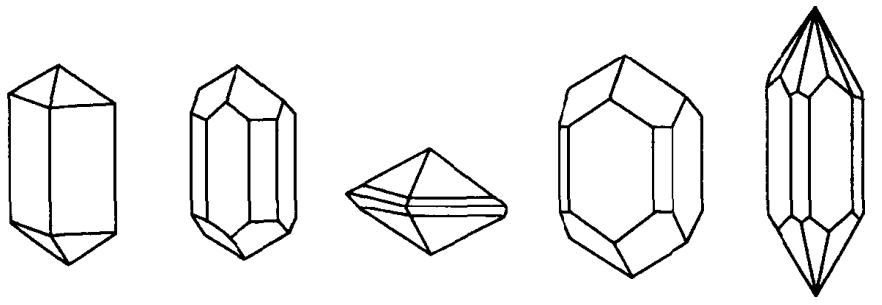


图 9-7　锆石的晶体

[物理性质] 无色，但常染成淡黄、紫红、黄褐、绿等色，透明至半透明。玻璃至金刚光泽，断口油脂光泽。解理不完全，断口不平坦或贝壳状。硬度 7.5～8。密度 4.4～4.8。性脆。有时具放射性。

[成因产状] 主要由岩浆结晶分异作用和伟晶岩作用形成。产于酸性、碱性岩及伟晶岩中，常与铌钽铁矿、铁锂云母、独居石、金红石、电气石等矿物共生。

[鉴定特征] 晶形和大的硬度。

[用途] 是提炼锆和铪的主要矿物原料。色泽绚丽且透明无瑕者，可作宝石原料。

50.橄榄石 Olivine $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$

[化学组成] 橄榄石是镁橄榄石 $Mg_2[SiO_4]$ 和铁橄榄石 $Fe_2[SiO_4]$ 完全类质同象系列的中间产物。一般含 MgO 40～50，FeO 8～12，SiO_2 24～43。

[晶体结构] 斜方晶系，$D_{2h}^{16}-Pnma$，晶胞参数如下：

	镁橄榄石	铁橄榄石
a_0(nm)	0.4754	0.4821
b_0(nm)	1.0197	1.0478
c_0(nm)	0.5981	0.6089

结构中 $[SiO_4]^{4-}$ 成孤立状，靠骨干外的阳离子联结起来。

[形　态] 斜方双锥晶类，$D_{2h}-mmm(3L^2 3PC)$。晶体呈柱状和厚板状，但完好晶形者少见，通常呈粒状集合体。

[物理性质] 橄榄绿色、呈黄绿、浅灰绿、绿黑色。玻璃光泽。解理不完全，常见贝壳状断口。硬度 6.5～7。密　度 3.27～4.37（随含铁量的增加而增大）。

[成因产状]主要由岩浆作用形成。产于超基性岩和基性岩中,与辉石、角闪石、磁铁矿、铂族矿物等共生。镁橄榄石在镁矽卡岩中也常见。

[鉴定特征]以其颜色,粒状,常具贝壳状断口为特征。

[用 途] 富镁的橄榄石可作耐火材料。透明,晶粒粗大(8mm 以上)者可作宝石原料。

51.石榴石 Garnet $A_3B_2[SiO_4]_3$

[化学组成] 化学通式中,A 代表二价阳离子 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+} 等;B 代表 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、V^{3+} 等。B 类离子的半径相近,很易产生类质同象替代。而 A 类阳离子中 Ca^{2+} 半径较大,难以置换 Mg^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+} 等,固形成两个类质同象系列:

镁铝石榴石系列:$(Mg,Fe,Mn)_3Al_2[SiO_4]_3$

镁铝石榴石 $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$

铁铝石榴石 $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$

锰铝石榴石 $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$

钙铝石榴石系列:$Ca_3(Al,Fe,Cr)_2[SiO_4]_3$

钙铝石榴石 $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$

钙铁石榴石 $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$

钙铬石榴石 $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$

[晶体结构] 本族矿物均属等轴晶系,$O_h^{10}-Ia3d$;$a_0=1.1459\sim1.2048$nm。晶体结构中,孤立的$[SiO_4]^{4-}$四面体由 B 类阳离子所组成的配位八面体 $[BO_6]$联结起来。

[形 态] 六八面体晶类,$O_h-m3m(3L^44L^36L^2PC)$。常呈完好晶形,多为菱形十二面体{110},四角三八面体{211}及二者之聚形(图 9-8)。集合体常为致密块状或致密粒状。

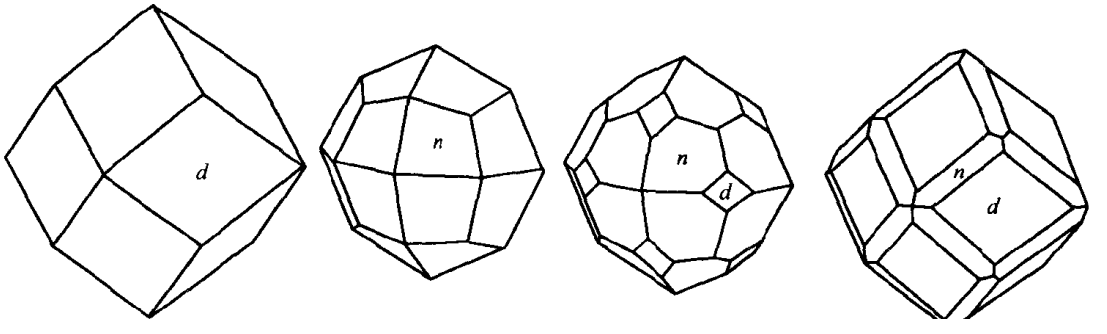


图9-8 石榴子石晶体

[物理性质]颜色受成分影响,通常呈棕、黄、红、绿等色,也有呈黑色者 透明至半透明 玻璃光泽,断口油脂光泽 无解理 硬度 5.6~7.5;密度 3.5~4.2(随含 Fe、Mn、Ti 量的增加而增大)含 Fe、Mn 的石榴石一般具弱磁性。石榴石的物理性质具标型意义。如我国山东含金刚石的金伯利岩中石榴石比重 >3.75;贫含金刚石的金伯利岩中石榴石比重较少>3.75 不含金刚石者仅个别大于 3.75。而非金伯利岩的超基性-基性岩中石榴石比重全部<3.75。因此,比重 3.75 这个数值为一具极高成因意义和找矿意义的重要界限数值。

[成因产状] 石榴石广泛分布于各种地质作用中。不同的地质作用,形成不同种类的

石榴石。钙铝石榴石系列主要产于矽卡岩、热液、碱性岩和部分角岩中；镁铝石榴石系列主要产于岩浆岩和区域变质岩、伟晶岩、火山岩中。

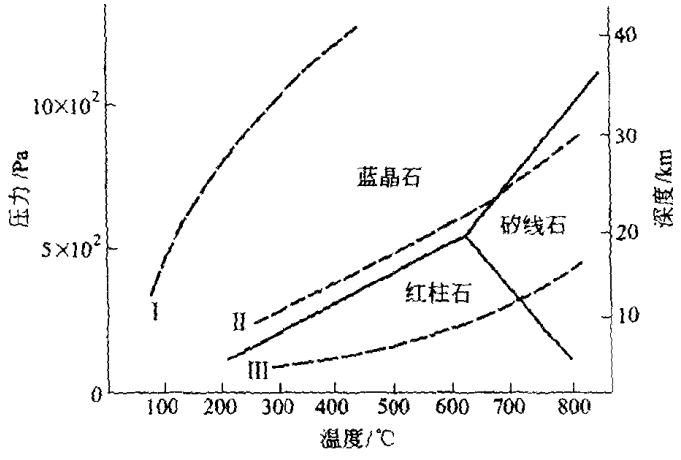


图 9-9 $Al_2[SiO_4]O$ 矿物的稳定范围
I—典型高压变质；II—中压变质；III—低压变质

[鉴定特征] 以其颜色、晶形、高硬度以及断口呈油脂光泽为特征。

[用途] 利用其高硬度作研磨材料。晶粒粗大、色泽美丽、透明无瑕者，可作宝石原料。

红柱石族：

本族矿物包括 Al_2SiO_5 的三种同质多象变体。其中蓝晶石 $Al_2[SiO_4]O$ 和红柱石 $AlAl[SiO_4]O$ 属岛状结构矽线石 $Al[AlSiO_5]$ 属链状结构，由于这三种矿物成分相同，在成因产状上也有类同之处，故归在一族叙述。$Al_2[SiO_4]O$ 矿物的稳定范围如图 9-9 所示。

52. 红柱石 Andalusite $Al_2[SiO_4]O$

[化学组成] SiO_4 36.8，Al_2O_3 63.2；Al 可被 Fe^{3+}（≤9.6%）和 Mn（≤7.7%）所代替。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{12}—$Pnnm$；$a_0=0.778nm$，$b_0=0.792nm$，$c_0=0.557nm$。

[形 态] 斜方双锥晶类，$D_{2h}-mmm(3L^23PC)$。晶体呈柱状，横断面近正四边形。某些红柱石在生长过程中所俘获的部分碳质和黏土物质成定向排列，致使在其横断面上呈黑十字，称为空晶石。集合体呈粒状或放射状。放射状集合体形似菊花，故名菊花石。

[物理性质] 常呈灰色、黄色、褐色、玫瑰色、肉红色或深绿色 玻璃光泽 解理平行{110}中等，{100}不完全 硬度 6.5~7.5。密 度 3.15~3.16。

[成因产状] 主要为变质成因的矿物。在区域变质作用中产于变质温度、压力较低条件下，常与堇青石、石英、白云母、石榴石及其它铝的矿物共生。亦见于泥质岩石和侵入岩体的接触带，为典型的接触热变质矿物。

[鉴定特征] 以其颜色、晶形及独特的碳质包裹物为特征。硝酸钴试验呈 Al 的反应。

[用途] 可制造高级耐火材料。产菊花石的岩石可作装饰石材。色泽好、透明、晶体粗大者可作宝石原料。

53. 蓝晶石 Kyanite $Al_2[SiO_4]O$

[化学组成] 与红柱石相同。但可含 Cr^{3+}（≤12.8%），Fe_2O_3 及少量 CaO、MgO、FeO、TiO_2 等混入物。

[晶体结构] 三斜晶系，C_i^1—$P\bar{1}$；$a_0=0.710nm$，$b_0=0.774nm$，$c_0=0.557nm$，$\alpha=90°06'$，$\beta=101°02'$，$\gamma=105°45'$。

[形态] 平行双面晶类，$C_i-\bar{1}(C)$。晶体常沿 z 轴呈扁平柱状。有时呈放射状集合体。

[物理性质] 通常呈浅蓝色、蓝白色 玻璃光泽 解理平行{100}完全，{010 中等，{001}有裂开 硬度随方向而异，在(100)面上，平行 z 轴方向为 4.5，垂直 z 轴方向为 6.5~7，故称

二硬石 密度 3.53～3.65 性脆。

[成因产状] 区域变质作用的产物，是结晶片岩中典型的变质矿物，与石榴石、十字石、黑云母等共生。

[鉴定特征] 颜色,硬度的异向性和产状。

[用途] 可制造耐火材料。

54.矽线石 Sillimanite $Al[AlSiO_5]$

[化学组成] Al_2O_3 62.93, SiO_2 37.07。成分比较稳定，常有少量的类质同象混入物 Fe^{3+} 代替 Al。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{16}—$Pnma$；$a_0=0.743$nm, $b_0=0.758$nm, $c_0=0.574$nm 晶体结构中存在着[SiO_4]和[AlO_4]两四面体沿 c 轴交替排列的双链[$AlSiO_5$]$^{3-}$。

[形态] 晶体呈无端面的长柱状或针状；集合体呈放射状或纤维状；有时呈毛发状在石英、长石晶体中作为包裹体存在。

[物理性质]白色、灰色或浅绿、浅褐色等 玻璃光泽 平行{010}解理完全。硬度 6.5～7.5。比重 3.23～3.27; 加热到 1545℃,矽线石转变为莫来石和石英。

[成因产状] 变质矿物，在高温接触变质带的铝质岩中产出；在区域变质作用中，作为早期形成矿物，矽线石也见于结晶片岩、片麻岩中。

[鉴定特征] 晶形及产状。

[用途] 可制造耐火材料。

55.黄玉 Topaz $Al_2[SiO_4](F,OH)_2$

[化学组成] Al_2O_3 55.4, SiO_2 32.6, F 20.7。部分的 F 可被 OH 代替。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{16}—$Pnma$；$a_0=0.465$nm, $b_0=0.880$nm, $c_0=0.840$nm。[SiO_4]$^{4-}$成孤立状,借助[$AlO_4(F,OH)_2$]八面体相联系。

[形态] 斜方双锥晶类，D_{2h} – mmm ($3L^2 3PC$)。晶体常呈柱状(图 9－10)，柱面有纵纹。集合体呈粒状或块状。

[物理性质] 无色透明，但常带浅黄、浅红、浅蓝、浅绿等色；玻璃光泽；解理平行{001}完全 硬度 8;密度 3.52～3.57。

[成因产状] 典型的气成热液矿物，主要产于伟晶岩和高温热液矿脉中,与电气石、萤石、黑钨矿、锡石等矿物共生。

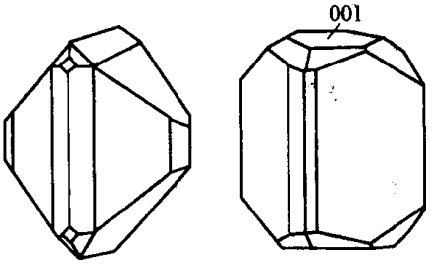


图 9－10 黄玉的晶体

[鉴定特征]晶形,柱面有纵纹,高硬度。致密块体与石英相似,但黄玉有解理。

[用途] 可用作研磨材料或轴承。透明色美者可作宝石。

56.绿帘石 Epidote $Ca_2Fe^{3+}Al_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$

[化学组成] SiO_2 38.92～37.4, Al_2O_3 30.49～20.32, Fe_2O_3 4.44～17.75, CaO 24.21～23.04, H_2O 1.94～1.85。成分不稳定，可在一定范围内变化。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^2—$P2_1/m$；$a_0=0.888\sim0.898$nm, $b_0=0.561\sim0.566$nm, $c_0=1.015\sim1.030$nm, $\beta=115°25'\sim115°24'$。结构中[$AlO_5(OH)$]八面体以共棱方式联结成沿 b 轴

延伸的链,链间通过孤立四面体[SiO_4]及双四面体[Si_2O_7]联结起来。

[形态] 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体沿 y 轴延伸呈柱状，柱面上具纵纹。集合体呈放射状、粒状或块状。

[物理性质]常呈黄绿色或各种色调的绿色,含铁高者颜色较深,偶见黑色 透明 玻璃光泽 解理平行{001}完全,{100}不完全 硬度 6;密度 3.38~3.49(随含铁量增加而增大);具弱磁性。

[成因产状] 为热液蚀变矿物,常见于矽卡岩矿床中,与石榴石、透辉石及金属硫化物矿物伴生。

[鉴定特征] 以颜色、晶形及晶面条纹为特征。

57.绿柱石 Beryl $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$

[化学组成] BeO 14.1，Al_2O_3 19.1，SiO_2 66.9。有时含 Na、K、Li、Cs、Rb 等碱金属。

[晶体结构] 六方晶系，D_{6h}^2-P6/mcc；$a_0=0.9188nm$，$c_0=0.9189nm$。晶体结构为硅氧四面体组成六方环垂直 c 轴平行排列。

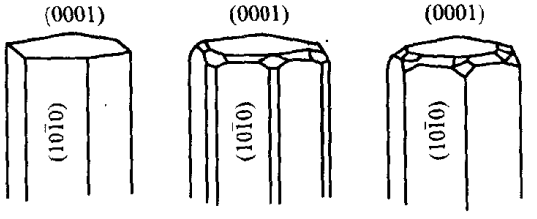


图 9-11 绿柱石的晶体

[形态] 复六方双锥晶类，$D_{6h}-6/mm(L^66L^27PC)$。晶体多呈六方柱状（图 9-11）晶面上有细的纵纹。集合体呈柱状或晶簇状。

[物理性质] 常呈淡绿色，有时为浅黄、浅蓝、玫瑰红及白色。这与绿柱石内含有不同杂质有关 海蓝宝石的蓝色起因于 Fe^{2+} 含 Cs 则为粉红色；祖母绿其颜色碧绿苍翠，晶体中含 Cr_2O_3 一般为 0.15%~0.20% 透明至半透明 玻璃光泽 解理{0001}不完全 硬度 7.5~8;比重 2.6~2.9。

〔成因产状] 主要产于花岗伟晶岩中，少数见于高温热液矿脉中，常与电气石、铌钽铁矿、铁锂云母、锂辉石、白云母等共生。

[鉴定特征] 晶形，颜色，硬度。以柱面上有纵纹和硬度大可与相似的磷灰石区别。

[用 途] 是提炼 Be 的重要矿石矿物。色泽美丽且透明无瑕者可作高档宝石原料。

58.堇青石 Cordierite $(Mg,Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$

[化学组成] 成分中 Mg 和 Fe 可作完全类质同象代替，但大多数的堇青石是富镁的。

[晶体结构] 斜方晶系，$D_{2h}^{20}-Cccm$；$a_0=1.713\sim1.707nm$，$b_0=0.980\sim0.973nm$，$c_0=0.935\sim0.929nm$。晶体结构与绿柱石相似；以硅氧四面体组成的六方环为基本构造单位，环间以 Al、Mg 联结。

[形态] 斜方双锥晶类，$D_{2h}-mmm(3L^23PC)$。晶体少见,多呈不规则粒状。

[物理性质]无色,常带有各种不同色调的浅蓝及浅紫色,有时亦带浅黄、浅褐色 透明至半透明；玻璃光泽，断口油脂光泽。解理平行{010}中等，{100}、{001}不完全 贝壳状断口 性脆 硬度 7~7.5 密度 2.53~2.78。

[成因产状] 典型变质矿物，常产于片麻岩、结晶片岩及蚀变的火成岩中，与富镁质或黏土质矿物共生。

[鉴定特征] 断口、颜色、光泽等极象石英,可根据其生于泥质岩经受热变质而成的角

岩中加以判断。

[用途] 陶瓷原料及宝石原料。

59.电气石 Tourmaline $Na(Mg,Fe,Mn,Li,Al)_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH,F)_4$

[化学组成]电气石的组成很复杂,以含 B 为特征,化学式可简写作 $NaR_3Al_6B_3Si_6O_{27}(OH)_4$。阳离子 R 位置部分类质同象代替普遍。当 R 为 Mg 所代替，即成为镁电气石；R 为 Fe 时,称黑电气石 而 R 为 Li 和 Al 时,则称锂电气石；R 为 Mn 时,称钠锰电气石。

[晶体结构] 三方晶系,C_{3V}^5-R3m；$a_0=1.584\sim1.603$nm，$c_0=0.709\sim0.722$nm。硅氧四面体组成复三方环结构。

[形 态] 复三方单锥晶类,$C_{3V}-3m(L^33P)$。晶体呈柱状，柱面上常有纵纹,横断面呈球面三角形(图 9-12)。集合体呈放射状或纤维状，亦成致密状或隐晶质块体。

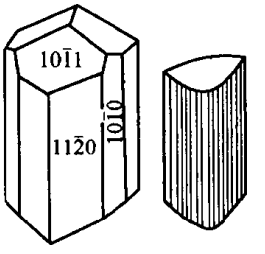


图 9-12 电气石的晶体

[物理性质] 颜色随成分不同而异；富含铁的电气石呈黑色；富含锂、锰和铯的电气石呈玫瑰色,亦呈淡蓝色 富含铬的电气石呈深绿色 富含镁的电气石常呈褐色和黄色 条痕无色 玻璃光泽 无解理 硬度 7~7.5;密度 3.03~3.25具热电性和压电性。

[成因产状] 主要产于伟晶岩和气成高温热液矿床中，与绿柱石、黄玉、锂云母等共生。

[鉴定特征] 以晶形，柱面有纵纹及特殊的横断面为特征。

[用途] 压电性良好的晶体可用于无线电工业。透明而色泽鲜艳者可作宝石。

9.1.2.2 链状结构硅酸盐

链状结构硅酸盐主要有单链和双链。无论单链和双链，链间均由阳离子联系。这些阳离子主要为 K、Na、Ca、Li、Rb、Mg、Al、Be 等惰性气体型离子和过渡型离子 Fe、Mn、Ti、Cr 等。其结构中还常见附加阴离子$(OH)^-$、F^-、Cl^-等。硅氧骨干中的 Si 常被少量 Al 所替代,故链状结构硅酸盐可成铝硅酸盐或铝的铝硅酸盐。形态上，一般均为平行链状硅氧骨干延伸方向的板状、柱状、针状或纤维状；平行链延伸方向的解理发育。辉石族矿物是单链的典型代表,其化学式为 $R_2[Si_2O_6]$,角闪石族矿物是双链的典型代表,其化学式为 $R_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$。

60.透辉石 Diopside $CaMg[Si_2O_6]$

[化学组成] CaO 25.9,MgO 18.5,SiO_2 55.6。常有 Mg 及 Cr、Mn、V 等混人物。当其中 Mg^{2+} 被 Fe^{3+} 完全代替则形成钙铁辉石 $CaFe[Si_2O_6]$。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^6-C2/c；$a_0=0.9746\sim0.9845$nm，$b_0=0.8899\sim0.9024$nm，$c_0=0.5251\sim0.5245$nm，$\beta=105°38'\sim104°44'$。

[形 态] 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体呈短柱状，横断面呈假正方形。集合体呈致密块状或粒状。

[物理性质]白色、灰绿(钙铁辉石为绿色、绿黑色),玻璃光泽 解理平行{110}完全,解理夹角 87° ;具{100}、{010}裂开 硬度 5.5~6 密度 3.23~3.52。

[成因产状] 透辉石为矽卡岩、超基性岩和基性岩的主要造岩矿物，常与石榴石、阳起石、磁铁矿、赤铁矿等共生。

[鉴定特征] 以晶形、颜色、解理及成因产状为特征。

61.普通辉石 Augite $Ca(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Ti,Al)[(Si,Al)_2O_6]$

[化学组成] 成分复杂且不固定；含 $CaSiO_3$ 组分 25%～45%，含 $MgSiO_3$ 组分 10%～65%，含 $FeSiO_3$ 组分 10%～65% 次要成分有 Ti、Na、Cr、Ni、Mn 等 此外，常含有微量元素 V、Co、Cu、Sc 和 Zr等。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^6-C2/c。合成无 Al 的普通辉石的晶胞参数大约为 $a_0=0.970\sim0.982nm$，$b_0=0.889\sim0.903nm$，$c_0=0.524\sim0.525nm$，$\beta=105.4°\sim107°$。一般 a_0、b_0 随着 Al 的增高而减少，c_0、β 随着 Al 的增大而增大。

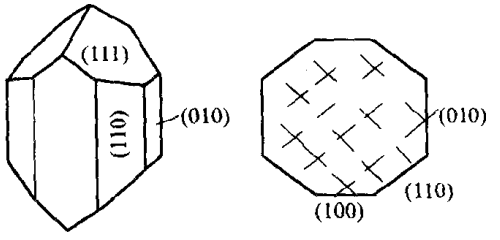


图 9－13 普通辉石晶体及横断面

[形 态] 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体呈短柱状，横断面近于正八边形（图 9－13）。集合体呈柱状或致密块状。

[物理性质] 绿黑色，少数为褐黑色。玻璃光泽。解理平行{110}完全，夹角 87°。具{100}、{010}裂开。硬度 5.5～6。密度 3.23～3.52。

[成因产状] 为基性、超基性岩的主要造岩矿物之一，与橄榄石、普通角闪石、斜长石等共生。在变质岩和接触交代岩石中亦常见到。

[鉴定特征] 绿黑色，短柱状晶形及其解理等为特征。

62.硬玉 Jadeite $NaAl[Si_2O_6]$

[化学组成] Na_2O 15.4，Al_2O_3 25.2，SiO_2 59.4。常含有铬、镍等杂质。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^6-C2/c；$a_0=0.9480\sim0.9423nm$，$b_0=0.8562\sim0.8564nm$，$c_0=0.5219\sim0.5223nm$，$\beta=107°58'\sim107°56'$。

[形 态] 自形晶体极少见，通常呈致密块状集合体。

[物理性质] 纯净硬玉为无色或白色，当成分中含有色素离子时，呈绿、翠绿、蓝绿、黄绿、褐、红、橙、粉紫等色 其中绿色称“翠”，红色称“翡”玻璃光泽 解理平行{110}完全，隐晶质硬玉常出现刺状断口 硬度 6.5～7，极坚韧 密度 3.3～3.5 在其集合体上可见结晶的片状闪光及独特的毡状结构。

[成因产状] 主要产于碱性变质岩中。长期认为它是一种典型的高压矿物，产于蓝闪石片岩中；但也有的硬玉与钠长石、石英以及沸石族矿物共生，这种组合通常是在较低级变质条件下形成的。由此说明，硬玉形成时的温度和压力范围是很广的，硬玉是一种普通的变质矿物。

[鉴定特征] 以其形态、颜色、硬度、坚韧性、毡状结构等为特征。

[用 途] 俗名翡翠，是名贵的玉石材料，被誉为玉石之冠。

63.锂辉石 Spodumene $LiAl[Si_2O_6]$

[化学组成] Li_2O 8.07，Al_2O_3 27.44，SiO_2 64.49。可含有稀有元素、稀土元素和铯的混入物。

[晶体结构] 单斜晶系，C_2^3 $C2$；$a_0=0.9463nm$，$b_0=0.8392nm$，$c_0=0.5218nm$，$\beta=110°11'$。

[形 态] 轴双面晶类，$C_2-2(L^2)$。晶体呈柱状，柱面常具纵纹。集合体呈板柱状、棒状或致密隐晶块体。

[物理性质] 灰白色，有时带微绿或微紫色调。玻璃光泽，解理面微显珍珠光泽；平行{110}解理完全,解理夹角 87°,具{100}、{010}裂开 硬度 6.5～7。密 度 3.03～3.22。

[成因产状] 产于白云母型和锂云母型花岗伟晶岩中，是伟晶岩作用过程交代成因的矿物,与锂云母、绿柱石、铌钽铁矿、电气石、白云母等共生。

[鉴定特征] 以颜色、晶形及产状为特征。

[用 途] 提 炼 Li 的矿物原料。

64.硅灰石 Wollastonite $Ca_3[Si_3O_9]$

[化学组成] CaO 48.3,SiO_2 51.7 。常含类质同象混入物 Fe、Mn、Mg 等,当其达一定量时，可形成铁硅灰石、锰硅灰石等变种。

[晶体结构] 三斜晶系，C_i^1—$P1$；$a_0 = 0.794nm$, $b_0 = 0.732nm$, $c_0 = 0.707nm$, $\alpha = 90.03°$, $\beta = 95.37°$, $\gamma = 103.43°$。结构为一孤立四面体和一双四面体组成的 $[Si_3O_9]$单链平行 y 轴延伸。

[形 态] 平行双面晶类，$C_i - \bar{1}(C)$。晶体呈板状。集合体呈放射状或纤维状。

[物理性质]白色或灰白色,有少数呈肉红色 玻璃光泽,解理面有时呈现珍珠光泽 解理平行{100}完全，{001}、{$\bar{1}$02}中等，(100)∧(001) = 74° 硬度 4.5～5.5 密度 2.75～3.10；已知含 Mn0.02%～0.1%的硅灰石能发出强的黄色阴极浅荧光。

[成因产状] 是典型的变质矿物，常出现在酸性岩浆岩与碳酸岩的接触带，系高温反应的产物。常与石榴石、透辉石、符山石共生。

[鉴定特征]晶形、颜色、产状为鉴定特征。

[用 途] 用途广泛,可用于陶瓷、塑料、橡胶、建材等工业产品中。

65. 透闪石 Tremolite $Ca_5Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

[化学组成] CaO 13.8,MgO 24.6,SiO_2 58.5,H_2O 2.8;FeO 的含量有时达 3‰成分中还可有少量的 Na、K、Mn 代替 Ca、F,Cl 代替(OH)。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^3—$C2/m$；$a_0 = 0.984nm$, $b_0 = 1.805nm$, $c_0 = 0.528nm$, $\beta = 104°22'$。

[形 态] 斜方柱晶类，$C_{2h} - 2/m(L^2PC)$。晶体常呈细粒状，柱状；集合体呈放射状、纤维状及致密隐晶块体 有时可见(100)聚片双晶。

[物理性质] 白色或灰色 解理平行{110}中等,解理夹角 56° 有时可见(100)裂开 硬度 5～6;密度 3.02～3.44 随铁含量增加而增大。

[成因产状] 接触变质矿物，经常发育于石灰岩、白云岩与火成岩的接触带中；也产于结晶片岩中。

[鉴定特征] 颜色、形态及解理为其特征。

66.阳起石 Actinolite $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

[化学组成] 与透闪石不同,在于 FeO 含量通常为 6%～13%。

[晶体结构] 与透闪石基本相同。但因含 Fe 量不同，阳起石晶胞参数稍大：$a_0 = 0.989nm$, $b_0 = 1.814nm$, $c_0 = 0.531nm$, $\beta = 105°48'$.

[形 态] 常呈放射状集合体。

[物理性质] 不同于透闪石者有：颜色较深，呈深浅不同的绿色，密度较大为 3.1～3.3。

透闪石和阳起石根据形态和集合方式特点，可分出两个异种：

(1)软玉。为隐晶质的致密块体，刺状断口。极坚韧，呈不同色调的绿色。是玉石材料。

(2)角闪石石棉。呈纤维状集合体。一般能劈分成细的具挠性的纤维，具耐火（热的不良导体)和耐酸性。应用在建材、橡胶等行业。

[成因产状] 与透闪石类似，是矽卡岩中常见矿物。在热液成矿作用中及火山岩的热液蚀变中均可见到。在区域变质作用的泥质大理岩中也可出现。

[鉴定特征] 颜色、形态及解理为特征。

[用 途] 见软玉与角闪石石棉。

67.普通角闪石 Hornblende $Ca_2Na(Mg,Fe)_4(Al,Fe^{3+})[(Si,Al)_4O_{11}]_2(OH)_2$

[化学组成]成分复杂，不固定。类质同象种类多，其中 Mg^{2+} 与 Fe^{2+}、Fe^{3+} 与 Al^{3+} 之比值变化大。普通角闪石的组成可看成是透闪石－阳起石系列引伸出来的，即部分 Si 被 Al 替换的同时，相应地部分 Mg 为 Al 和 Fe^{3+} 替换，并有 Na^+ 的加入。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^3-C2/m；$a_0=0.979\text{nm}$，$b_0=1.790\text{nm}$，$c_0=0.528\text{nm}$，$\beta=105°31'$。

[形 态] 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体呈柱状，横断面呈近似菱形(图 9－14)。集合体常呈细柱状、纤维状。

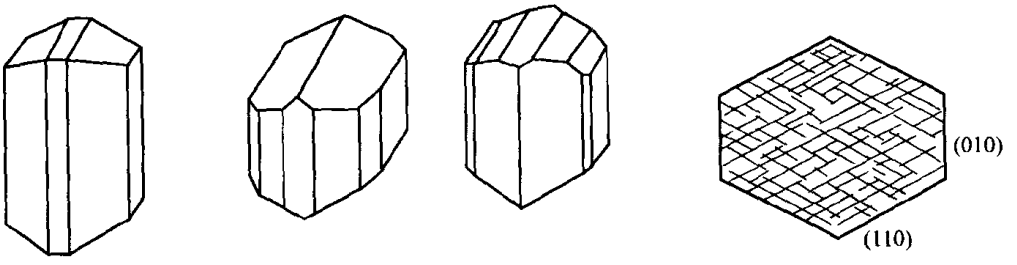


图 9－14 普通角闪石的晶形及断面

[物理性质]深绿至黑绿色 条痕无色或白色 玻璃光泽 解理平行{110}完全，解理夹角 56° 有时可见{100}裂开 硬度 5～6；密度 3.1～3.3。

[成因产状] 与岩浆作用密切相关，是各种中、酸性火成岩的重要造岩矿物。在区域变质作用产物中，是角闪岩、角闪片岩、角闪片麻岩的主要组成矿物。常与辉石、斜长石、黑云母等共生。

[鉴定特征] 颜色、柱状晶形及解理夹角为特征；与普通辉石的区别主要是解理夹角不同，且晶体断面为菱形或近菱形。

68.软玉 Nephrite $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

[化学组成] 由透闪石及少量阳起石组成的集合体。根据其颜色划分有：白玉、青白玉、青玉、碧玉、墨玉、黄玉、糖玉及俏色玉等。

[形 态] 常呈隐晶质致密块状。

[物理性质]颜色多样有白、灰白、淡青、绿、灰黑、黑、黄、褐红等色调。玻璃光泽 硬度 6～6.5 密度 2.90～3.02 透明至半透明 韧性极佳。

[成因产状] 见透闪石，但有的软玉已成为冲积矿床，存在于砾石中。

[鉴定特征] 根据颜色、比重与硬玉相区别。

[用途] 珍贵的玉雕材料，也可做首饰制品。

9.1.2.3 层状结构硅酸盐

凡是硅氧四面体以 3 个角顶彼此相连,同时又分布在一个平面内的硅酸盐矿物,都属于层状结构硅酸盐。其结构可看成由四面体片（T)和八面体片(O)组成的不同型式。所谓的四面体片是指 $[SiO_4]$四面体彼此以 3 个角顶相连，从而形成二维延展的网层，以字母 T 表示 所谓的八面体片是指上下两层四面体片,以顶氧(及 OH)相对,并相互以最紧密堆积的位置错开叠置，在其间形成八面体空隙，其中为六次配位的 Mg、Al 等充填，配位八面体共棱联结形成了八面体片，以字母 O 表示。四面体片(T)与八面体片(O)组合成层状硅酸盐的结构单元层。有两种基本型式（图 9－15)。

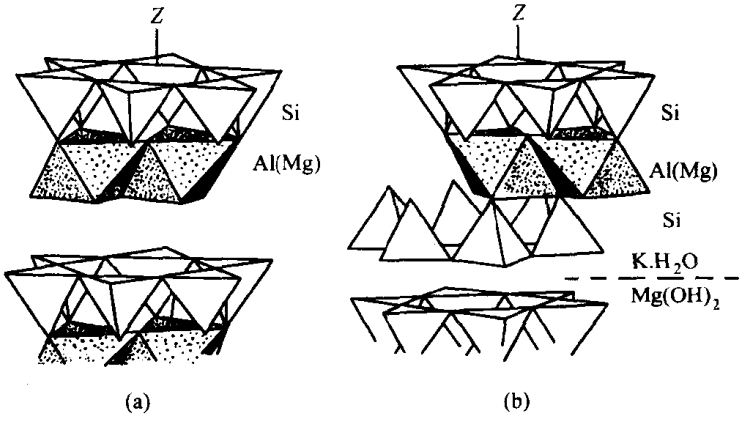


图 9－15 层状硅酸盐晶体结构中的结构单位层

(a)TO 型 ;(b)TOT 型

(1)1:1型(TO 型）由一个四面体片和一个八面体片组成。如高岭石结构。

(2)2:1型(TOT 型）由两个四面体片夹一个八面体片组成。如滑石结构。

在上述两种结构单元层中，若层内所有八面体空隙数的三分之二被三价阳离子 Al^{3+} 充填时,称为二八面体型结构,以 O_a 表示；若层内的全部八面体空隙被二价阳离子 Mg^{2+}、Fe^{2+} 占据时,则称为三八面体型结构,以 O_m 表示。如白云母 $K\{Al_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2\}$ 的结构单元层为 TO_aT 型,而金云母 $K\{Mg>2/3,(Fe<1/3)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2\}$ 为 TO_mT型(图 9－16)。

本亚类矿物，普遍含结构水或者同时还存在有层间水或一些极性有机分子，其含量常与进入层间的可交换阳离子的种类密切相关；其次它们中的一部分还能形成混层矿物。所谓混层矿物，是指化学成分稍异、结构单元层类似或不同的两种矿物相互交替地连生在一起而形成的一种“矿物”。如伊里石－蒙脱石、蛭石－绿泥石、高岭石－伊里石的混层矿物等。

本亚类矿物的形态和物理性质与其层状结构密切相关。

形态上,多呈单斜晶系,假六方板、片状或短柱状。

物理性质上,一般具有一组极完全的底面解理 抵的硬度 薄片具弹性或挠性,少数具脆性；密度较小。

黏土矿物都是层状硅酸盐。由于其颗粒细微（一般＜ 2μm)、比表面积巨大和存在特征的结构层间隙等，使之具有吸附性、膨胀性、可塑性和离子交换等特殊性能。这些性能在矿

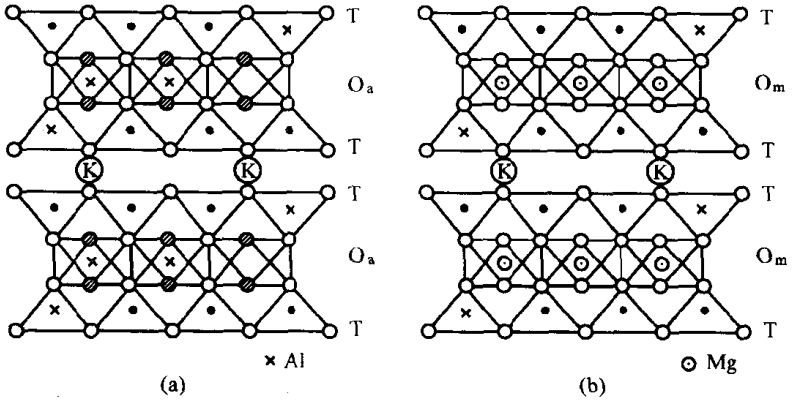


图 9－16　云母晶体结构示意图
(a)二八面体 TO_aT型；(b)三八面体 TO_mT型

物材料中得到广泛的应用。

69.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　。化学成分比较稳定，Si有时被 Al代替，Mg可被 Fe、Mn、Ni、Al代替。

[晶体结构]　单斜晶系，$C_{2h}^6—C2/c$ 或 $C_5^4—Cc$；$a_0=0.527nm$，$b_0=0.912nm$，$c_0=1.855nm$，$\beta=100°00'$。晶体结构为 TOT型(图 9－17)。结构单元层内电荷平衡，层间域无离子充填，结构单元层间为微弱的分子键。

[形　态]　斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体呈板状，但很少见。通常呈致密块状、片状或鳞片状集合体。

[物理性质]　纯者为无色，但常因含杂质被染成浅黄、浅绿、浅褐和粉红色等。玻璃光泽。解理平行{001}极完全，解理面显珍珠光泽晕彩。致密块状者，呈贝壳状断口。硬度 1。密度 2.58～2.83。不导电。富有滑腻感，有良好的滑润性能。薄片具挠性。电绝缘和耐热性能较高。耐强酸、强碱。其超细粉有良好的吸附性和覆盖性。

[成因产状]主要由热液蚀变和变质作用形成，常与菱镁矿、蛇纹石、白云石等共生。

[鉴定特征]　低硬度，有滑感和片状形态。与叶蜡石相似，区别在于，用硝酸钴法鉴定时，滑石灼烧后与硝酸钴作用变为玫瑰色，而叶蜡石则成蓝色。

[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，陶瓷工业用作原料。

70.叶蜡石(Pyrophyllite) $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$

[化学组成]　Al_2O_3 28.3，SiO_2 66.7，H_2O 5.0。Al可以被少量的 Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mg^{2+} 代替，一种靠近 Fe^{3+}端元的叶蜡石称为铁叶蜡石。也可有少量的 Al代 Si。

[晶体结构]　叶蜡石有单斜和三斜两种多型。单斜晶系叶蜡石较常见，$C_{2h}^6—C2/c$；$a_0=0.515nm$，$b_0=0.892nm$，$c_0=1.895nm$，$\beta=99°55'$　。晶体结构与滑石相似，只是 Al^{3+} 占据了八面体空隙总数的 2/3。其结构类型为 TO_aT 型(图 9－18)。

[形态]　斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体少见，常呈片状、放射状和块状集合体。隐晶质致密块体，称寿山石。

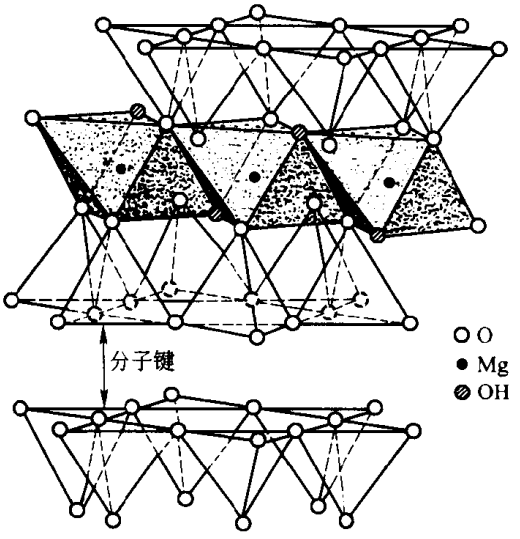


图 9－17　滑石的晶体结构

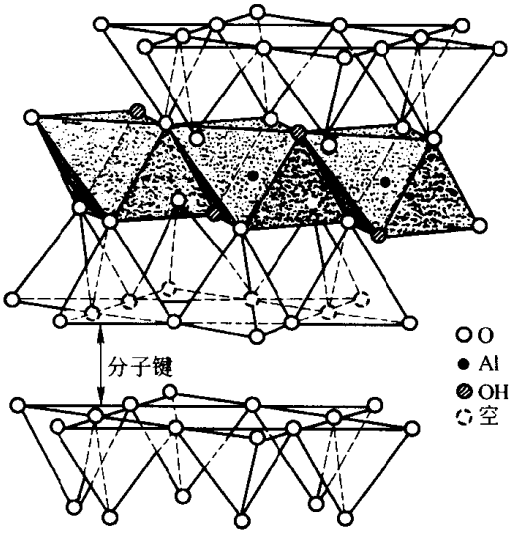


图 9－18　叶蜡石的晶体结构

[物理性质]白色、常带浅黄、浅绿或淡灰色 玻璃光泽,片状集合体显珍珠状晕彩 解理平行{001}完全 贝壳状断口 硬度 1～2;密度 2.65～2.90 ,薄片具挠性但无弹性,柔软有滑感。

[成因产状] 主要是中酸性喷出岩、凝灰岩的水热变质产物。此外，也常产于富铝的结晶片岩和一些低温热液石英脉中。

[鉴定特征] 以颜色、硬度及产状为特征。与滑石相似，区分方法见滑石。

[用途] 与滑石用途基本相同。光泽好、颜色鲜艳者可作雕刻材料。寿山石是雕刻品的优质材料，其中，鸡血石尤为名贵。

71. 白云母 Muscovite $K\{Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$

[化学组成] K_2O 11.8, Al_2O_3 38.5, SiO_2 45.2, H_2O 4.5。其中 K^+ 可少量的被 Na^+、Rb^+、Cs^+、Ca^{2+}和 Ba^{2+} 等离子所代替。

[晶体结构] 单斜晶系， $C_{2h}^6—C2/c$; $a_0 = 0.519nm$, $b_0 = 0.900nm$, $c_0 = 2.010nm$, $\beta = 95°11'$ 晶体结构属 TO_aT 型(图 9－16)。

[形态] 晶体呈假六方片状、板状或片状。呈细鳞片状的白云母，称为绢云母。

[物理性质] 薄片无色透明,含杂质者呈浅黄、浅绿、浅褐、浅红等色 玻璃光泽,解理面上显珍珠光泽，绢云母显丝绢光泽；解理平行{001}极完全 硬度 2～3;密度 2.76～3.1;电、热的绝缘体，薄片具弹性。

[成因产状] 是分布很广的造岩矿物之一，但主要为岩浆作用和伟晶岩作用的产物，常出现在花岗岩、花岗伟晶岩和云英岩中，常与石英、长石等共生。在花岗伟晶岩中还常与稀有放射性矿物共生。

[鉴定特征] 形态,颜色,解理,薄片具弹性为特征。

[用途] 主要用在电器工业上作绝缘材料，如制造电容器和无线电真空管等。云母在开采、选矿和加工过程中的碎片下脚料的开发应用，目前已取得很大进展，如可作橡胶、塑料油漆、涂料的填料，改善制品的性能。

72.黑云母 Biotite $K\{(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$

[化学组成] 类质同象置换广泛，使其组成很不稳定，可在相当大的范围内变化。Mg与Fe间的完全置换最普遍，当 $Mg:Fe<2:1$ 时为黑云母。其组分中代替K的有Na、Ca、Rb、Cs、Ba；代替Mg、Fe^{2+} 的有 Fe^{3+}、Ti、Mn、Li等元素。

[晶体结构] 单斜晶系，$C_s^3—Cm$；$a_0=0.53nm$，$b_0=0.92nm$，$c_0=1.02nm$，$\beta=100°$。晶体结构属 TO_mT 型（图 9－16）。

[形 态] 反映双面晶类，$C_s-m(P)$ 晶体呈假六方板状或短柱状。集合体呈片状或鳞片状。

[物理性质]常为黑色、深褐色，有时因含 Fe^{3+} 或 TiO_2 而呈绿色或浅红褐色；透明至不透明 玻璃光泽，解理面上显珍珠光泽 解理平行{001}极完全，解理片具弹性 硬度 2.5～3；密度 2.8～3.2；绝缘性差，易风化。

[成因产状] 主要产于岩浆岩和变质岩中，是一些中酸性岩浆岩、片麻岩和片岩的重要造岩矿物之一。火山岩中的黑云母，三价铁含量高，受热液作用可蚀变为绿泥石，在有些条件下可变为白云母或绢云母等其他矿物。在风化条件下，黑云母结构单元层间的 K^+，可被 Mg^{2+} 和 H_2O 取代，形成黑云母—蛭石的所谓混层矿物水黑云母，再进一步风化，则形成蛭石和高岭石。因此，在碎屑沉积岩中很少见到有保存新鲜的黑云母存在。

[鉴定特征] 以颜色、极完全解理及薄片具弹性为特征。

[用 途] 黑云母细片常被利用作建筑材料充填物，如云母沥青毡等。

73.伊利石 (Illite) $K_{1-x}\{Al_2[(Si_{3+x}Al_{1-x})_4O_{10}](OH)_2\}$ $x=0.25\sim0.5$

[化学组成] 伊利石成分与白云母相似。但在组分含量特别是碱金属（主要是K）和水的含量有较大变化。典型的伊利石含 K_2O 为6%左右，Al_2O_3 含量为 25%～33%，H_2O 含量较高可达 8%～9%。所以，伊利石是一种贫K富水的白云母。

[晶体结构]单斜晶系，结构似白云母，为 TO_aT 型，以 1M 型较多，$a_0=0.52nm$，$b_0=0.90nm$，$c_0=1.00nm$，$\beta=96°$。与白云母比较，x 位的K含量降低，使结构单元层间联结力下降。

[形 态] 致密块状。晶体细小，其粒径通常在 1～2μm 以下，在电子显微镜下晶体呈片状及条板状。

[物理性质]纯者为白色，因含杂质而呈黄、褐、绿色调 致密块状者呈油脂光泽 解理平行{001}完全 硬度 1～2；密度 2.5～2.8 有滑感。

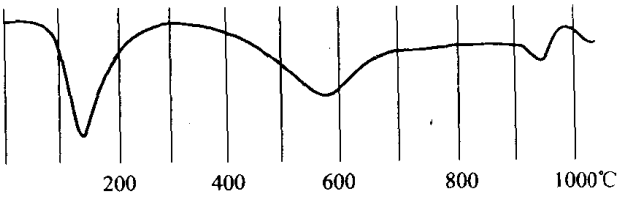


图 9－19 伊利石的 DTA 曲线

[成因产状] 常见于黏土及黏土质岩石中。由长石、云母等风化而成，也可以由其他黏土矿物转变而来。低温热液蚀变也能形成伊利石。它也可向蒙脱石转化。

[鉴定特征]要准确鉴定伊利石，一般常需借助于差热分析和X射线粉晶分析等方法。伊利石的 DTA 曲线如图 9－19 所示。

74.蛭石 Vermiculite $(Mg,Ca)_{0.3\sim4.5}(H_2O)_n\{(Mg,Fe^{3+},Al)_3[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2\}$

[化学组成] 成分复杂多变。除 Mg、Al、Si 和 H_2O 的变化外,常含有数量不定的 K、Na、Fe 和 Ni 等。

[晶体结构] 单斜晶系,C_s^4 Cc;$a_0=0.53nm$,$b_0=0.92nm$,$c_0=2.89nm$,$\beta=97°$ 。晶体结构属 TO_mT 型。但由于四面体片中有 Al^{3+} 代替 Si^{4+} ,而产生层电荷,导致层间充填可交换阳离子和水分子。水分子以氢键与结构层表面氧相连,在水分子层内彼此又以弱的氢键相互联结。部分水分子围绕层间阳离子作八面体配位,形成水合络离子 $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$,在结构中占有固定的位置;部分水分子呈游离状态。双层水分子的厚度约为 0.498nm,单层水分子层度约为 0.254nm,如果再加上结构层的厚度时,相当于晶胞中的 $c_0/2$ 值。当水化完全时,水分子有两层,此值为 1.42nm 加热脱水,$c_0/2$ 值变为 1.38nm,此时水分子仍保持两层,只是其排布有所改变,水合络离子破坏 继续脱水,双分子层变为单分子层,$c_0/2$ 值变为 1.18nm 水全部脱去,形成与云母型相同的结构,$c_0/2$ 变为 0.93nm。蛭石加热至 500℃脱水后,在室温条件下可再度吸水,但加热至 700℃以后,就再不会发生重新吸水现象。

[形 态] 反映双面晶类,$C_s-m(P)$。蛭石的晶体形态与云母相似,多呈片状或鳞片状;一般常见的蛭石多为土状集合体。

[物理性质]褐、黄褐、金黄、青铜黄色,有时带绿色 光泽较黑云母弱,常呈油脂光泽或珍珠光泽 解理平行{001}完全 薄片无弹性而具挠性 硬度 1~1.5;密度随含水量而变化 灼热时体积膨胀并弯曲如水蛭,呈金黄或银白色;金属光泽;其膨胀系由于层间水分子变为蒸气时所产生的压力使结构层被迅速撑开所致;膨胀后,体积增大 15~25 倍,甚至可达 40 倍;密度由 2.4~2.7 减小到 0.6~0.9。

[成因产状] 主要由黑云母或金云母经热液蚀变或风化而成。也可由基性岩受酸性岩浆的变质作用而形成。

[鉴定特征] 以形态、灼烧时体积膨胀为特征。土状蛭石用差热分析法与其他黏土矿物相区别。

[用 途] 膨胀蛭石有良好的隔音、隔热、绝缘、化学稳定性,可作为轻质、保温、隔热、隔音、防火材料,广泛应用于建材行业中。蛭石有良好的阳离子交换性和吸附性,可用于环境保护、农业上土壤改良以及放射性废料处理方面。

75.绿泥石族

[化学组成] 绿泥石族包括许多成分和性质相似的矿物。它们的化学式,可用下列通式表示:

$$(Mg,Fe,Al)_3(OH)_6\{(Mg,Fe,Al)_3[(Al,Si)_4O_{10}](OH)_2\}$$

绿泥石族矿物分为富镁和富铁的两类。前者称为“正绿泥石”,后者称为“鳞绿泥石”。通常所见的绿泥石多为“正绿泥石”。呈胶体状的多为“鳞绿泥石”。本族矿物物理性质极为相似,只有经过精确的光性测定,X 光分析及化学分析才能将其区分,这里特将它们综合描述。

[晶体结构] 单斜晶系,C_{2h}^3-C2/m;$a_0=0.52nm$,$b_0=0.921nm$,$c_0=1.43nm$,$\beta=97°$。晶胞参数的变化与四面体中 Si 被 Al 代替数量有关,也与八面体中 Mg、Fe、Al 的含量变化有

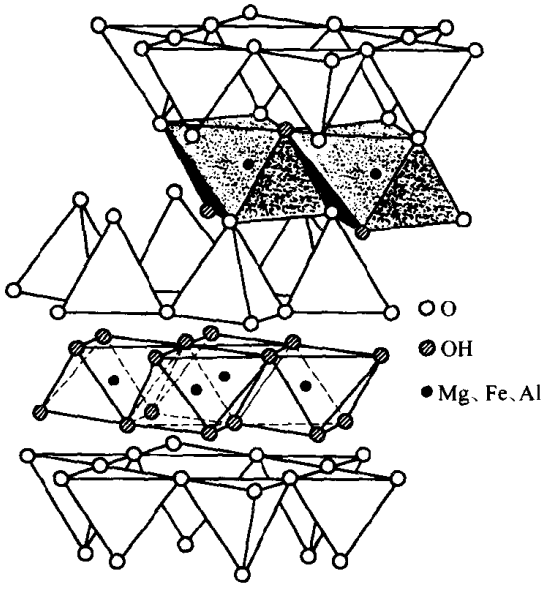


图 9－20　绿泥石的晶体结构

关。晶体结构属 TOT·O 型，即相当于云母的结构单元层与类水镁石层一起作为结构单位层，沿 z 轴方向一层接一层叠置而成（图 9－20）。类水镁石层与上下类云母层之间借氢键相维系。

［形态］ 晶体呈假六方片状、板状，通常为鳞片状集合体。鲕绿泥石为鲕状集合体。鲕体具同心层状构造。

［物理性质］ 一般为灰绿至暗绿色，玻璃光泽，解理面珍珠光泽 透明 解理平行{001}完全 硬度 2～3；密度 2.6～3.4（随含铁量增加而增大）薄片柔软能弯曲。

［成因产状］ 是低温热液、低级区域变质和沉积作用的产物。主要分布于一些蚀变围岩、绿色片岩和浅海沉积铁矿中。在浅海地区的还原环境中形成的鲕绿泥石，当其规模较大时，可作为铁矿资源开采。

76.高岭石 Kaolinite $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_4$

［化学组成］ Al_2O_3 39.5，SiO_2 46.54，H_2O 13.96。其中除混有 Na、K、Ca、Mg 外，有时含 Cr。

［晶体结构］ 三斜晶系，$C_1^1—P1$；$a_0=0.514nm$，$b_0=0.893nm$，$c_0=0.737nm$，$\alpha=91.8°$，$\beta=104.7°$，$\gamma=90°$。晶体结构属 TO_a 型，即结构单元层由一硅氧四面体片和一八面体片组成，沿 z 轴方向叠置而成（图 9－21）。结构单元层之间借弱的氢键联系，并能阻止 H_2O 分子进入层间。高岭石结构单元层有不同的叠置方式，从而构成不同的多型。如地开石和珍珠陶土。

［形 态］ 晶 体 细 小（0.2～5μm），在电子显微镜下，呈假六方板状、半自形或它形片状晶体。常见者为隐晶质致密块状或土状集合体。

［物理性质］质纯者为白色，但因常含杂质而呈淡的红、黄、蓝、绿、灰等色。致密块体呈土状光泽或蜡状光泽 平行{001}完全解理 硬度 2～3；密度 2.61～2.68 土状块体具粗糙感，干燥时吸水（粘舌），掺水后具可塑性，但不膨胀。

［成因产状］ 主要由富含铝硅酸盐的火成岩和变质岩，在酸性介质环境里，经受风化作用或低温热液交代变化的产物。

如钾长石风化而生成高岭石的作用反应式表示如下：

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

钾长石　　高岭石

［鉴定特征］以其呈土状，具可塑性、粘舌、灼烧后与硝酸钴作用呈蓝色（Al 的反应）为特征。准确鉴定可用差热分析，高岭石在加热时，于 100℃时在 DTA 曲线上出现一个小的吸热谷（放出吸附水）在近 600℃时，排出结构水，在曲线上出现一个宽大的吸热谷 当温度继续升高到 980℃时，出现一个放热峰（非晶质转为结晶质），如图 9－22所示。

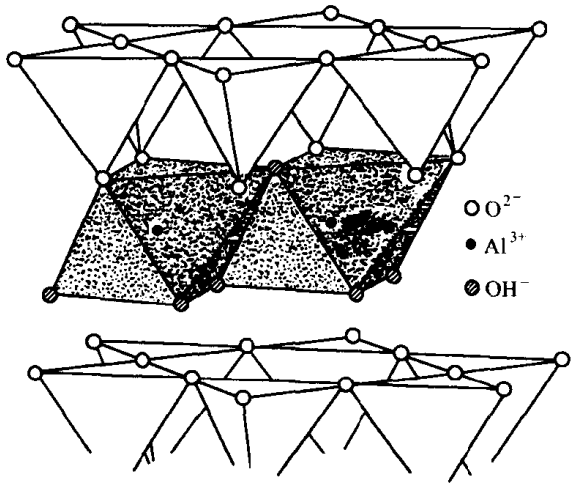


图9-21　高岭石的晶体结构

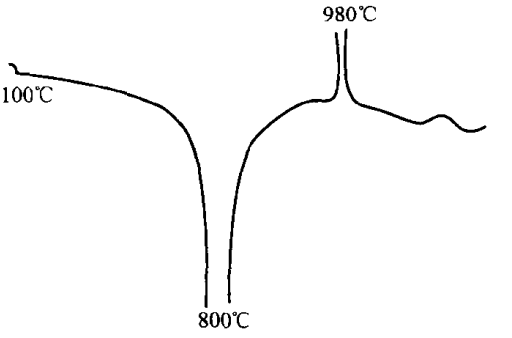


图 9-22　高岭石的差热曲线

[用　途] 主要作陶瓷原料 也可作为造纸、纺织、橡胶、塑料等的填料及补强剂而加以利用。

77.多水高岭石（埃洛石）Halloysite $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$

[化学组成] SiO_2 40.9，Al_2O_3 34.66，H_2O 24.44。混入物有 Fe、Mg、Ca 及 Cr、Cu、Na、K 等。因易于脱水，成分中 H_2O 的含量有变化，但不超过 $4H_2O$。变种有 铁多水高岭石、铜多水高岭石、铬及镍多水高岭石等。

[晶体结构] 单斜晶系，$C_s^3—Cm$；$a_0 = 0.515nm$，$b_0 = 0.89nm$，$c_0 = 1.01 \sim 1.025nm$，$\beta = 100°12'$。多水高岭石晶体结构与高岭石相比，可看成是被水分子层隔开的高岭石结构。

[形　态] 反映双面晶类，$C_s - m(P)$致密块状、土状、粉末状集合体。在电子显微镜下，晶体卷曲呈长棒状、管状，系因构造层卷曲的结果。

[物理性质] 带各种色调的白色，有时呈淡天蓝色；土状光泽至蜡状光泽；粘舌；具滑感 硬度 1～2.5 密度 2.0～2.6 不具膨胀性 加水后裂开呈棱角状，失水后不再吸水。

[成因产状] 是典型的表生矿物，主要产于氧化带中，通常生成于辉长岩、辉长辉绿岩、闪长岩、玢岩、硅质页岩的风化壳及 Cu、Ni、Zn 等硫化矿床氧化带中，与高岭石、钠明矾石、三水铝石、一水硬铝石等伴生。

[鉴定特征] 形态与高岭石相似。但由于多水高岭石成分中含水，具有比高岭石较低的折射率、硬度及比重。利用热分析与高岭石极易分开。

[用　途] 是陶瓷工业原料。

78.蛇纹石 Serpentine $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$

[化学组成] MgO 43，SiO_2 44.1，H_2O 12.9。常含的类质同象混入物有 Fe、Mn、Ni、Cr、Al 和 F 等。

[晶体结构] 晶体结构与高岭石相似，为 TO 型结构。但高岭石为二八面体（TO_a）型，蛇纹石为三八面体（TO_m）型。在蛇纹石的结构单元层中，八面体片的尺寸大小与四面体片的大小不相一致，因而结构单元层常卷曲成管状，导致蛇纹石晶体常呈纤维状形态（图 9-23）。

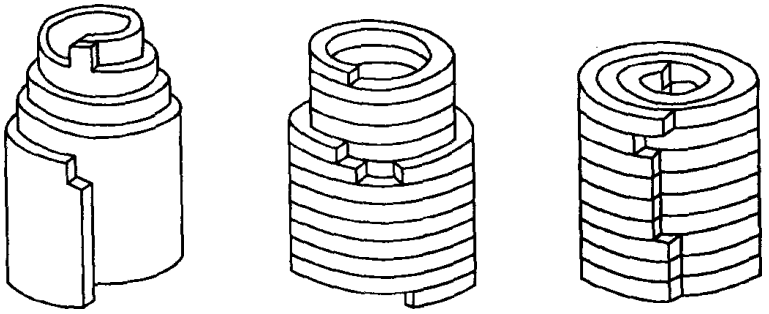


图 9-23 纤蛇纹石的卷曲结构

蛇纹石矿物有三种基本结构,成为 3 个矿物种：即具板状结构的利蛇纹石、卷曲管状结构的纤蛇纹石和具波状褶皱结构的叶蛇纹石。它们的主要多型变体及晶胞参数如表 9-1所示。

表 9-1 蛇纹石矿物的主要多型变体及其晶胞参数

矿物名称		晶系	a_0/nm	b_0/nm	c_0/nm	β
利蛇纹石		单斜	0.531	0.920	0.731	约 90°
纤蛇纹石	斜纤蛇纹石	单斜	0.534	0.925	1.465	93°10′
	正纤蛇纹石	斜方	0.534	0.920	1.463	90°
	副纤蛇纹石	斜方	0.530	0.924	1.470	90°
叶蛇纹石		单斜	0.530	0.920	0.746	91°24′

[形态] 叶片状、鳞片状，通常呈致密块状。有时表面出现波状揉皱。具纤维状的蛇纹石称为石棉或温石棉。

[物理性质]常呈黄绿、黑绿、白色油脂或蜡状光泽,温石棉为丝绢光泽 解理平行{001}完全 硬度 2.5~3.5 密度 2.2~2.6纤维具韧性 温石棉热稳定性好,导热系数低,一般为 0.121~0.302W/(m·K) 耐碱性强,耐酸性差 具吸附性能。

[成因产状] 蛇纹石的生成与热液交待有关，富含 Mg 的岩石如超基性岩或白云岩经热液交代作用可以形成蛇纹石。在矽卡岩化作用的后期往往也有蛇纹石生成。

[鉴定特征]颜色、光泽、形态、产状等为鉴定特征。蛇纹石矿物之间的区分要用 X 射线、热分析、光性等精确确定。

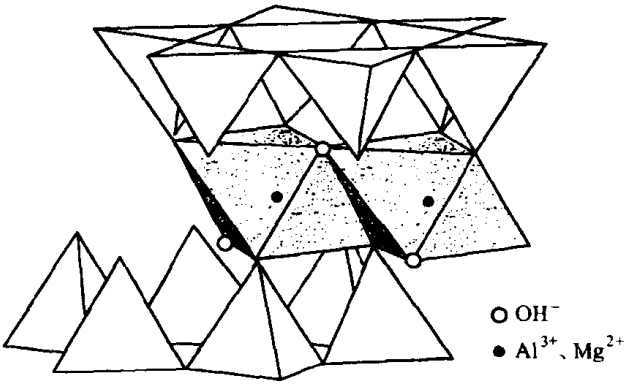
[用途] 温石棉应用领域广泛，各种制品已超过 3000 种。如石棉水泥制品、石棉纺织制品、石棉保温隔热制品、石棉橡胶制品及制动（传动）制品等广泛应用在各工业部门中。质地细密、色泽美丽的蛇纹石用于玉雕(岫玉)和建筑石料。

79.蒙脱石 Montmorillonite $E_x(H_2O)_4\{(Al_{2-x},Mg_x)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2\}$

[化学组成] E 为层间可交换阳离子,主要为 Na^+、Ca^{2+} ,其次有 K、Li 等 ;x 为 E 作为一价阳离子时,单位化学式的层电荷数,一般在 0.2~0.6 之间。根据层间主要阳离子的种类，分为钠蒙脱石、钙蒙脱石等成分变种。层间水的含量取决于层间阳离子的种类和环境中的湿度，最多可达四层。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^3-C2/m；$a_0=0.523$nm，$b_0=0.906$nm，$c_0=0.96\sim2.05$nm之间变化。如钙蒙脱石层间为一、二、三、四个水分子层时，其 c_0 值分别为 0.96nm、1.25nm、

1.55nm、1.85nm、2.05nm。β 近与 90°。晶体结构与滑石叶蜡石相似,属 TOT 型。所不同的是蒙脱石的结构单元层中因异价类质同象置换，电荷没有达到中和因而结构单元层中有一定数量的阳离子和大量的水分子(图 9-24)。



h H_2O和可交换阳离子



图 9-24　蒙脱石的晶体结构

[形态] 常呈土状隐晶质块体，电镜下为细小鳞片状或不规则的絮状。

[物理性质] 白色，有时呈浅灰、粉红或浅绿色 干燥时无光泽 鳞片状者平行{001}解理完全 硬度 2~2.5 密度 2~2.7 柔软有滑感 加水膨胀,体积可增加几倍,并变成糊状物 具有很强的吸附性能、悬浮性及阳离子交换性能。

[成因产状] 主要由基性火成岩在碱性环境中风化而成，也有的是海底沉积的火山灰分解后的产物。蒙脱石为膨润土的主要成分。我国具工业价值的蒙脱石矿床多产于中生代火山岩系中。

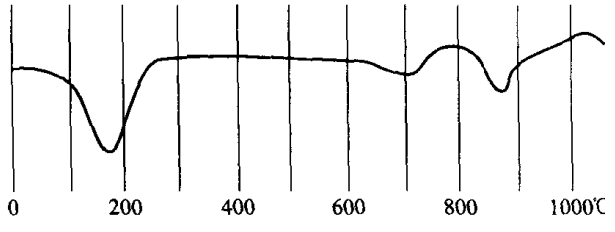


图 9-25　蒙脱石的差热曲线

[鉴定特征] 加热膨胀为其特征。准确鉴定，可借助差热分析。蒙脱石 DTA 曲线如图 9-25 所示，100~300℃为第一个吸热谷，脱出吸附水和层间水；600~700℃为第二个吸热谷，表示析出结构水 $(OH)^-$；800~900℃为第三个吸热谷,表示结构遭受破坏，不能复水；相继第三个吸热谷后，出现一个放热峰，表示发生相变，生成了尖晶石、石英、方英石等新矿物。此外,尚可根据 X射线、电子显微镜进行分析鉴定。

[用途] 利用其优良的物理性质在钢铁工业、石油工业、化学工业、纺织工业被作为粘结剂、悬浮剂、吸附剂、净化剂及稠化剂。

80.坡缕石 Palygorskite

其沉积成因的一种相同矿物又称凹凸棒石(Attapulgite)。

$(Mg,Al)_5(H_2O)_4[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2\cdot 4H_2O$

[化学组成] 理论上 MgO 23.38,SiO_2 56.96,H_2O 19.21。类质同象混入物有铝、Fe^{3+}、镍等,富铝和 Fe^{3+} 的变种称为铝坡缕石和铁坡缕石。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^3-C2/m；$a_0=1.34$nm，$b_0=1.80$nm，$c_0=0.52$nm，$\beta=90°\sim93°$。晶体结构属 TOT型(图 9-26)。具有沿 *c* 轴延伸,相当两倍辉石链(0.90nm×2)的硅氧四面体带[Si_4O_{10}],通过带边缘的四面体相互联结,在 *b* 轴方向呈层，使之具有链状和层状的过渡型结构。在[Si_4O_{10}]带间存在平行 *c* 轴的通道，其中充填着沸石水和结晶水。

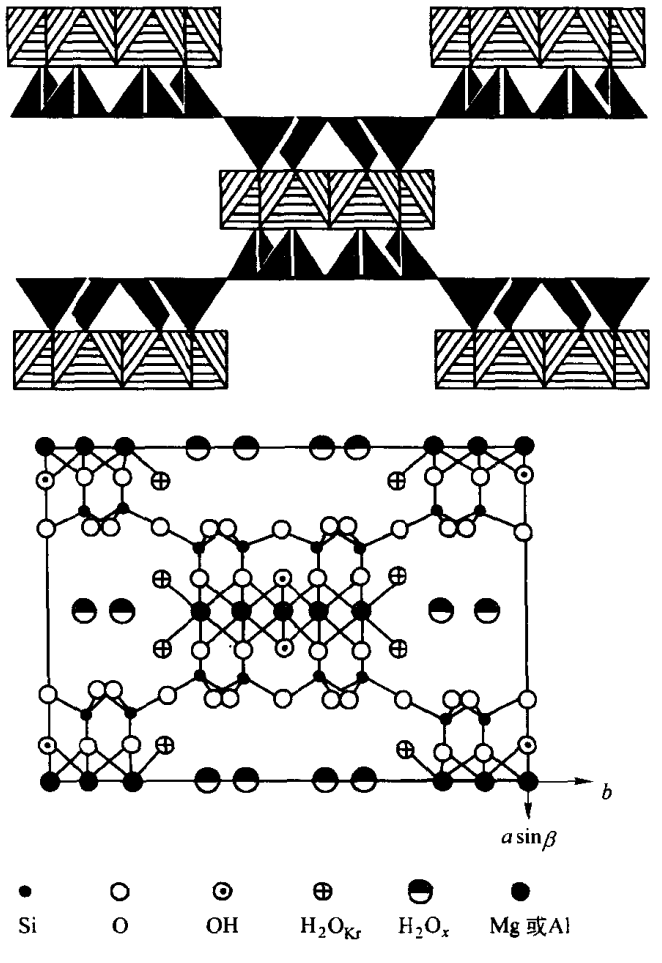


图 9－26 坡缕石晶体结构

[形 态] 通常呈纤维状或土状集合体。

[物理性质] 白、灰、浅绿或浅褐色 硬度 2～3; 加热到 700～800℃ ,硬度 >5; 密度 2.05～2.32 具平行 {011} 解理。淋滤－热液成因者常呈柔软的纤维状，具有强吸附性；沉积成因者可形成大型黏土矿床，土质细腻，具滑感。有良好的吸附性。吸水性强，遇水不膨胀。湿时具黏结性和可塑性；干燥后收缩小。具阳离子交换性能。

[成因产状] 形成于沉积作用或为热液、蚀变的产物。其生成往往与沉积、风化、火山活动与热液蚀变有关。

[鉴定特征] 坡缕石吹管下焰烧易熔成淡黄色的有泡沫玻璃，成为硬块。在热硫酸中分解，形成 SiO_2 残骸。准确鉴定要借助电子显微镜、化学分析、结构及光学性质测定等。

[用 途] 利用其优良的抗盐性、耐碱性、热稳定性成为当前最好的特殊泥浆料，用于地热、盐类地层、石油及海洋钻探。此外利用其吸附、净化等性能而广泛应用于环保、医药、酿造、食品等工业部门。

81.海泡石 Sepiolite $Mg_8(H_2O)_4[Si_6O_{15}]_2(OH)_4\cdot 8H_2O$

[化学组成] 成分与坡缕石相似，不同之处在于海泡石含 MgO 较高，而 Al_2O_3 的含量较低。八面体中的 Mg 可被 Al^{3+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Ca^{2+}、Na^{1+}等置换，从而形成不同的海泡石成分变种。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^6—$Pnna$；$a_0=1.34nm$，$b_0=2.68nm$，$c_0=0.528nm$ 晶体结构与坡缕石类似，所不同的是海泡石结构中的硅氧四面体带 $[Si_6O_{15}]$ 沿 b 轴方向相当于辉石的三倍($b_0=0.90nm\times 3$)。通道的横截面积($0.37\times 1.06nm^2$)比坡缕石大(图 9－27)。

[形 态] 纤维状、土状集合体。

[物理性质] 白、浅灰、褐红等色 硬度 2～3 密度 2～2.5 性软，有滑腻感 吸附性、抗盐性、阳离子交换性能与坡缕石相似。

[成因产状] 海泡石有内生及外生两种。通常作为表生矿物见于蛇纹岩风化壳。沉积作用形成的海泡石见于碳酸盐岩石中。

[鉴定特征] 吹管焰下加热，表面变黑而后变白，难熔。准确鉴定要借助海泡石的差热曲线和热分析特点进行鉴定。

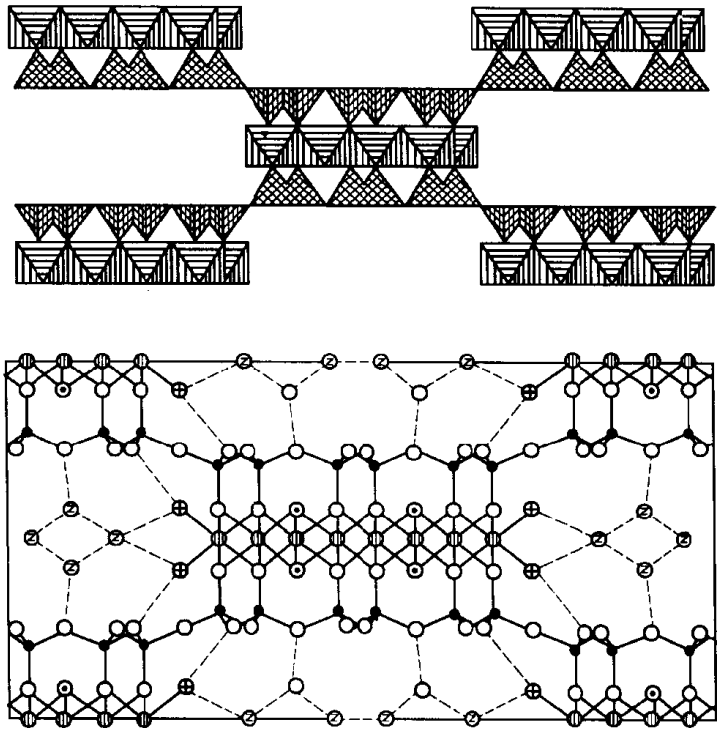


图 9-27　海泡石的晶体结构

[用途] 作为吸附剂、脱色剂、净化剂广泛应用于石油、油脂、食品、化工、医药、环保、农业、建材等部门。它也是一种理想的香烟过滤嘴材料，无炭复写纸（NCR 纸)的显色剂。以其良好的抗盐性、耐热性而用于钻井泥浆。

82.累托石 Rectorite

为二八面体云母－二八面体蒙皂石 1:1 的规则混层矿物。

理想的晶体化学式为：

$$\begin{cases} \text{云母晶层}\ (Na,Ca,\dot{K})_2\{Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4 \\ \text{蒙皂石晶层}\ E_{0.66}\{(Al,Mg)_4[(Si,Al)_8O_{20}](OH)_4 \end{cases}$$

E 为可交换阳离子

[化学组成] SiO_2 43～54，Al_2O_3 24～40，H_2O 8～15，三项之和约为 90%；MgO、Fe_2O_3、FeO、MnO、Na_2O、K_2O、CaO 约占 10%。

可根据层间阳离子进一步划分为钠累托石、钾累托石和钙累托石。

[晶体结构] 单斜晶系，$a_0=0.52nm$，$b_0=0.902nm$，$c_0=2.47nm$，沿 c 轴云母和蒙皂石晶层相间堆叠。

[形态] 土状、细片状。电镜下为不规则片状、长板状及纤维状。

[物理性质]灰白色、灰绿、灰黑及褐黄色；一组解理完全 解理片具挠性 硬度小于滑石 有滑感，质松软，遇水膨胀，在水中溶离后成糊状 密度 2.3。

[成因产状] 主要为热液蚀变形成，少数为沉积成因。

[用途] 用于钻井泥浆，石油催化剂载体，铸造型砂黏结剂，橡胶、油漆、涂料和摩擦

材料的填料等。

9.1.2.4 架状结构硅酸盐

本亚类矿物的晶体结构中，每个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体的 4个角顶,均与相邻的 4个 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体共用，形成类似氧化物石英中的 Si—O 架状结构,由于部分四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 代替，出现了多余的负电荷，所以架状络阴离子的化学式一般写作 $[Al_xSi_{n-x}O_{2n}]^{x-}$。这些多余的负电荷，要求有阳离子加入进行补偿，从而形成铝硅酸盐。

架状结构硅酸盐矿物中，最常见的阳离子为 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Ba^{2+}、Rb^+、Cs^+ 等。附加阴离子有 F^-、Cl^-、$(OH)^-$、S^{2-}、$[SO_4]^{2-}$ 等。

架状结构硅酸盐矿物，均为透明矿物，玻璃光泽，且为浅色，硬度较高，比重较小，无磁性,是电、热的不良导体,矿物为极性表面,具亲水性。

本亚类包括的矿物有长石族、霞石族、沸石族等，其中以长石族最为重要。

83.斜长石 Plagioclase $Na_{1-x}Ca_x[Al_{1+x}Si_{3-x})O_8]$

[化学组成] 其中 x 为 0～1，通常把斜长石看作是钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$和钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 二端员组分组成的连续类质同象系列中，所有矿物的统称。按两种端员分子百分比的含量,也写作$(100-n)Na[AlSi_3O_8]-nCa[Al_2Si_2O_8]$,其中 n为一变数,它可以从 0～100。

根据钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$分子(Ab)和钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$分子(An)的相对百分含量,将斜长石划分为以下各亚种：

钠长石 $Ab_{100-90}An_{0-10}$

奥长石 $Ab_{90-70}An_{10-30}$

中长石 $Ab_{70-50}An_{30-50}$

拉长石 $Ab_{50-30}An_{50-70}$

培长石 $Ab_{30-10}An_{70-90}$

钙长石 $Ab_{10-0}An_{90-100}$

此外，按钙长石组分的含量多少，又分为酸性斜长石（An_{0-30}）。中性斜长石(An_{30-60})和基性斜长石(An_{60-100})。

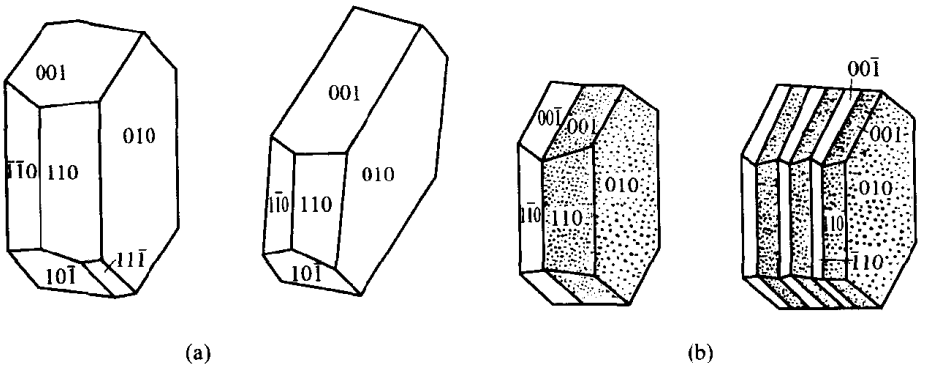
[晶体结构] 三斜晶系。钠长石：C_i^1-C1；$a_0=0.8135nm$, $b_0=1.2788nm$, $c_0=0.7154nm$, $\alpha=94°13'$, $\beta=116°31'$, $\gamma=87°42'$；钙长石C_i^1-P1及 $I1$；$a_0=0.8177nm$, $b_0=1.2877nm$, $c_0=1.4169nm$, $\alpha=93°10'$, $\beta=115°51'$, $\gamma=91°13'$.

[形态] 晶体常呈板状或板柱状（图 9-28）。聚片双晶发育。集合体常呈块状或粒状。

[物理性质] 常呈无色，白色，灰色，有时略带其他色调；透明；玻璃光泽；解理平行{010}完全、{001}中等,两者相交约 94°或 86°,有时出现不完全的{110}和{110}解理 硬度 6～6.5;密度 2.60～2.76(随 An 组分增加而增大)。

[成因产状] 斜长石为岩浆岩和变质岩中的主要造岩矿物，为岩石分类命名的重要依据。可以与辉石、角闪石、钾长石、石英、云母等共生。

[鉴定特征] 形态，颜色，解理，硬度。斜长石的种别鉴定，要进行显微镜下的光性测定。



(a) (b)

图 9-28 斜长石的晶形和双晶
(a)单晶体(b)双晶

[用 途] 可以作玻璃工业原料。

84.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。但很少见到纯净的组分，总含有 Ab 组分(可达 20%,有时甚至可达 50%);K 可被 Ba 代替,混入物还可含 Fe、Rb、Cs 等。

[晶体结构] 单斜晶系, C_{2h}^3-C2/m; $a_0=0.8562$nm, $b_0=1.2996$nm, $c_0=0.7193$nm, $\beta=116°09'$.

[形 态] 斜方柱晶类, $C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体常呈短柱状或厚板状(图 9-29)。常见卡斯巴律双晶或接触双晶。

[物理性质] 常呈肉红色，褐黄或浅黄色；无色透明者称冰长石；玻璃光泽；解理平行{001}和{010}完全 两组解理交角为 90° 硬度 6~6.5 密度 2.54~2.57。

[成因产状] 主要形成于岩浆作用和伟晶岩作用过程，产于酸性岩和部分中性火成岩中,具工业价值的正长石产于伟晶岩中,常与微斜长石、石英、云母等共生。

[鉴定特征]晶形、双晶、颜色、解理为特征。

[用 途] 主要用于陶瓷工业和玻璃工业。

85.霞石 Nepheline $Na[AlSiO_4]$或 $KNa_3[AlSiO_4]_4$

[化学组成] K_2O 5~6, Na_2O 16, Al_2O_3 33, SiO_2 44。通常含有较多的 Si(即 Si:Al>1:1)。

[晶体结构] 六方晶系, $C_6^6-P6_3$; $a_0=1.001$nm, $c_0=0.841$nm。$z=2$ 晶体结构特点是其中三分之二的铝离子与其余三分之一的铝离子处于不同位置上。反映在从霞石中提取氧化铝的工艺过程中，三分之一的铝难转入溶液中；当它在自然界条件下分解时，三分之二的铝形成钠沸石，而三分之一的铝则形成高岭石。

[形 态] 六方单锥晶类, $C_6-6(L^6)$。晶体呈柱状或厚板状(图 9-30)。常见粒状或致密块状集合体。

[物理性质]无色或白色,因含杂质而常带浅黄、浅褐和浅红等色调 玻璃光泽,断口油脂光泽 透明 解理平行{$10\bar{1}0$}和{0001}不完全。贝壳状断口 硬度 5~6;性脆,密度 2.55~2.66。

[成因产状] 霞石是碱性岩(富含 Na_2O,而贫 SiO_2)的标准岩浆矿物。主要产于与正长岩有关的侵入岩及其伟晶岩和火山岩中。常与碱性长石(微斜长石、正长石和钠长石)、碱性

辉石、碱性角闪石、锆石、钛铁矿以及磷灰石等共生。

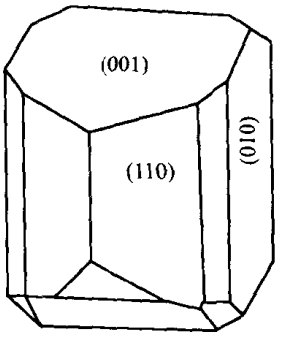
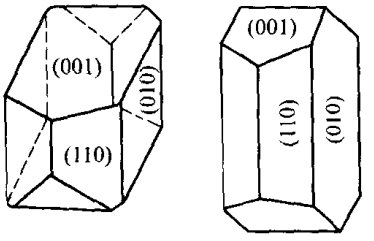


图 9－29　正长石晶体



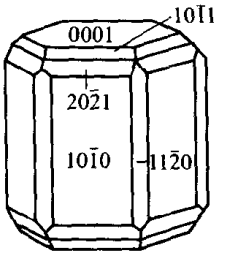


图 9－30　霞石的晶形

[鉴定特征]霞石与石英、碱性长石相似。与石英的区别是硬度低，有解理，易风化，在颗粒周围或裂隙中常充填有杂色粉末，遇 HCl 可溶成胶状体。与长石的区别是油脂光泽和不完全解理。

[用途] 用作玻璃、陶瓷的工业原料，也可作为提炼铝的矿物原料。此外，也是确定碱性岩和寻找与其有关的稀有元素矿床的标志矿物。

86. 沸石族

本族包括的矿物，到目前已发现有 43 种。其中最常见的有斜发沸石、丝光沸石、钙十字沸石、片沸石、毛沸石、菱沸石、浊沸石、辉沸石和方沸石等。位于前面的六种沸石是应用较广的一些非金属矿产资源。

沸石是一族含水的碱金属和碱土金属的架状铝硅酸盐矿物的统称。其化学式可用下列通式表示：

$$M_m Me_n[Al_p Si_q O_{2(p+q)}] \cdot RH_2O$$

式中 M 代表碱金属离子，Me 代表碱土金属离子，氧离子的数目是铝和硅离子数的两倍。

沸石的晶体结构与其他架状硅酸盐差别很大，在其结构中具有宽阔的空洞和较宽的通道，并被 Na、Ca、K 等阳离子和水分子一沸石水所占据。在这种结构里，一些 [SiO_4] 或 [AlO_4] 四面体相互联结构成许多形状和大小不同的多元环，例如四元环、六元环（图 9－31）等。这些多元环再相互联结，组成了一定形状的多面体空间，构成所谓的笼。沸石晶体结构中常见的几种笼如图 9－32 所示。各种笼按不同的规则排列在一起，就构成了不同沸石晶体的架状结构。

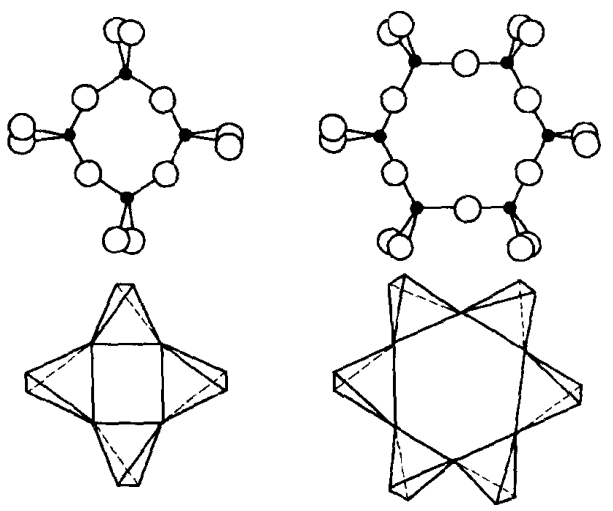


图 9－31　四元环和六元环

笼与外部或与其他笼相通的部位，叫晶孔。笼与笼之间借晶孔相互连通，形成各种不同形式的通道。这种通道体系有三类：

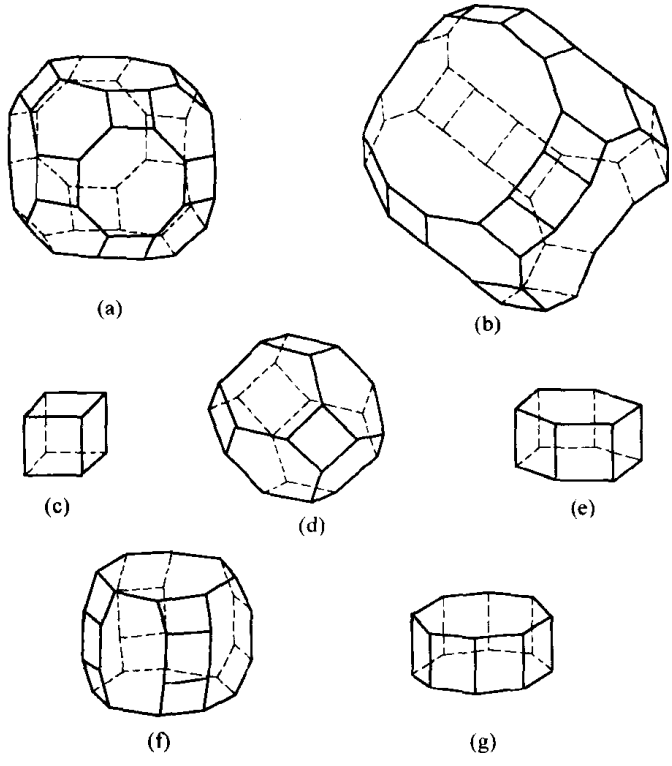


图 9－32　沸石晶体结构中的几种笼
(a)α笼；(b) 八面沸石笼；(c)立方体笼；
(d)β笼；(e)六方柱笼；(f)γ笼；(g)八角柱笼

一维通道，各方向的通道彼此不相通。如方沸石中的通道，$11\{111\}$。

二维通道，如丝光沸石中的通道体系，由 $11c$ 轴、b 的轴两种通道互相联通而成。

三维通道，3 个方向互相联通的通道。分为等径的与不等径的两种。如菱沸石中的通道为三维等径通道体系，钙十字沸石中为三维不等径通道体系。

孔道与笼内常被中性水分子和可交换阳离子充填，加热时水可徐徐逸出，但晶体结构并不因此而破坏；一旦外界湿度达到某种程度时，则又重新吸水，并恢复到原来的含水限度。存在于沸石中的这种水，称之为“沸石水”。在水分子脱离后，还可以吸附其他液体或气体，如氨水、酒精、NO_2、H_2S 等。在这种情况下，当分子大小不等的流体混合物通过沸石孔道时，直径小的分子或离子可以进入或通过，而直径大的则被“拒之于门外”，从而对流体混合物起筛选作用。

沸石族矿物所属晶系不一，晶体多呈纤维状、毛发状、柱状、部分为板状或近于三向等长的短柱状。与无水铝硅酸盐相比，硬度和密度都较低。

沸石族矿物是一种准稳定矿物，其比较有利的生成条件，一般是低温（100～350℃）、低压、pH 值较高（7～12）以及碱金属活动较强的环境。因此，在海水、半咸水、淡水、盐湖或碱湖内都是形成沸石的有利场所。从地质特征来说，沸石有内生和外生两种成因：

内生沸石，形成于晚期低温热液阶段，与方解石、石髓、石英等共生并常见于岩浆岩的裂隙或杏仁体中；也见于热液脉和某些温泉沉积物中。此外，也可以作为某些硅酸盐矿物的交代产物产出。内生沸石分布广，包括所有已知沸石矿物的种类，并且矿物的晶形较大较

好。

外生沸石，沸石矿物分布广，特别多见于由火山碎屑形成的沉积岩中，在土壤中也有发现。其矿床规模大、质量好、利用价值高。

由于沸石族矿物具有许多特殊的物理化学性质，所以工业上常用它们作为分子筛、干燥剂、吸附剂、离子交换剂和催化剂，广泛应用于石油、化工、环境保护等部门。

除晶体较大并发育完好的少数沸石外，大多难以用肉眼准确鉴定。通常借助 X 射线粉晶分析并配合其他分析手段进行综合鉴定。

下面仅就在工业和地质上有意义的几种沸石叙述如下：

片沸石 Heulandite $(Ca、Na_2)[Al_2Si_7O_{18}]\cdot 6H_2O$

[化学组成] CaO 9.2，Al_2O_3 16.8，SiO_2 59.2，H_2O 14.8。此外常含 K_2O、SrO，有时含有 BaO。

[晶体结构] 单斜晶系，$C_s^3—Cm$；$a_0 = 1.773nm$，$b_0 = 1.782nm$，$c_0 = 0.743nm$，$\beta = 116°20'$ 为层状结构。

[形 态] 反映双面晶类，$C_s - m(P)$。晶体为三向等长状或板状。常成片状集合体或分泌体状。

[物理性质] 无色、白色、黄色或砖红色（含 Fe_2O_3 混入物）透明 玻璃光泽，解理平行 {010} 完全 硬度 3.5～4 密度 2.18～2.22。

[成因产状] 产于玄武岩、安山岩和辉绿岩等的空洞或裂隙中。可与长石、方解石伴生。

[鉴定特征] 形态及完全解理为特征。

丝光沸石 Mordenite $(Na_2, K_2, Ca)_2[AlSi_5O_{12}]_4\cdot 12H_2O$

[化学组成] 大多数情况下，碱多于钙，而且钠多于钾。一般 $Na \approx Ca, K$ 很少。Si/Al 比值 4～6 之间。

[晶体结构] 斜方晶系，$D_{2h}^{17}—Cmcm$，$C_{2V}^{12}—Cmc2_1$；$a_0 = 1.813nm$，$b_0 = 2.049nm$，$c_0 = 0.752nm$。

[形态] 晶体呈针状、纤维状。集合体为束状和放射状。

[物理性质] 白色，浅黄色，或因含杂质染成玫瑰色 透明 玻璃光泽或丝绢光泽 解理平行 {010} 完全 硬度 3～4 密度 2.12～2.2。

[成因产状] 主要见于火山岩杏仁及空洞中。

[鉴定特征] 主要依靠光学性质和差热分析相互配合确定。

[用途] 成分中硅铝比高，故热稳定性好，耐酸力强。且天然产量较多，在工业上应用较广。

方沸石 Analcime $Na_2[AlSi_2O_6]_2\cdot 2H_2O$

[化学组成] NaO 14.09，Al_2O_3 23.20，SiO_2 54.54，H_2O 8.17。有时含有 K 和 Ca。

[晶体结构] 等轴晶系，$O_h^{10}—Ia3d$；$a_0 = 1.371nm$ 架状结构。

[形 态] 六八面体晶类，$O_h - m3m(3L^4 4L^3 6L^2 9PC)$。晶体常呈四角三八面体或立方体与四角三八面体的聚形。集合体常呈粒状。

[物理性质] 无色、白色、淡红或微绿色。透明。玻璃光泽。具参差状或贝壳状断口。

硬度 5~5.5。密 度 2.24~2.29。

[成因产状]方沸石可以从热液中直接形成,也可以由钠长石、钾长石和白榴石等在富钠质溶液作用下转变而成。

[鉴定特征] 以其晶形和较大的硬度与其他沸石相区别；以硬度较低和在吹管火焰中易熔与白榴石区别。

9.2 硼酸盐、磷酸盐、钨酸盐、硫酸盐矿物

87.硼镁铁矿 Ludwigite($Mg,Fe)_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$

[化学组成] 硼镁铁矿中 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 间为完全类质同象，可分为两个亚种，镁硼镁铁矿和铁硼镁铁矿。Fe^{3+}可为 Al^{3+} 所代替($\leqslant 11\%$)。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{9}—$Pbam$；$a_0=0.923\sim0.944$nm，$b_0=0.302\sim0.307$nm，$c_0=1.216\sim1.228$nm。

[形 态] 斜方双锥晶类，$D_{2h}-mm(3L^2 3PC)$。晶体呈长柱状、针状、纤维状、毛发状。并呈放射状、纤维状、粒状、致密块状集合体。

[物理性质] 黑绿色至黑色。条痕浅黑绿至黑色（随成分中 Fe含量增大而颜色变深)。光泽暗淡,纤维状者具丝绢光泽 无解理 硬度 5.5~6;密度 3.6~4.8(含 Fe 量高,比重增大)粉末具弱磁性。

[成因产状] 主要产于接触交代成因的镁质矽卡岩中，与磁铁矿、硼镁石、金云母等共生。

[鉴定特征]颜色、条痕深,密度、硬度较大。在空气中烧之变成红色。溶于浓 H_2SO_4，加几滴酒精稍加热，用火点燃火焰呈鲜艳的绿色(B 的反应)。

[用 途] 提炼硼的矿物原料。

88.独居石(磷铈镧矿) Monazite (Ce,La…)[PO_4]

[化学组成] Ce_2O_3 34.99，$\sum La_2O_3$ 34.74，P_2O_5 30.27。常含有 ThO_2、CaO、SiO_2、SO_3 等组分。它们按 $Th^{4+}+[SiO_4]^{4-}\rightarrow TR^{3+}+[PO_4]^{3-}$ 和 $Ca^{2+}+[SiO_2]^{2-}\rightarrow TR^{3+}+[PO_4]^{3-}$ 异价类质同象置换独居石成分中的稀土和磷，此时其化学式可用(Ce,Le……,Th,Ca)[(P,Si,S)O_4]表示。

[晶体结构] 单斜晶系，$C_{2h}^{5}-P2_1/c$；$a_0=0.679$nm，$b_0=0.704$nm，$c_0=0.647$nm，$\beta=104°24'$。

[形态] 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体常呈短柱状或板状(图 9-33)。在砂矿中常呈粒状。

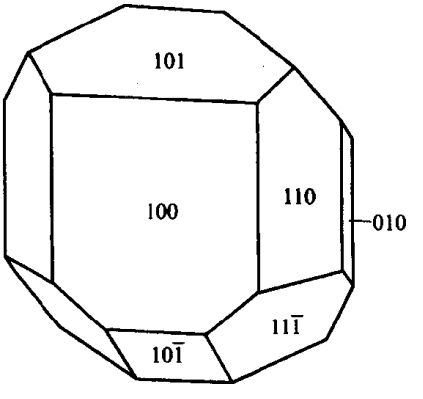


图 9-33 独居石的晶形

[物理性质]黄色、褐红色、黄绿色 油脂光泽 解理平行{100}中等 硬度 5~5.5;密度 4.9~5.5;性脆 常具有放射性。

[成因产状] 作为副矿物产于花岗岩、正长岩、片麻岩及花岗伟晶岩中，与锆石，磷灰石,铌铁矿等共生。此外,独居石还产于与碱性岩密切有关的热液矿床中,与氟碳铈矿、烧绿石等共生，成为重要的稀土矿床。表生条件下常见于重砂矿中。

[鉴定特征] 以其形态、颜色及光泽为特征。此外在紫外线中呈鲜绿色荧光。

[用途] 提取稀土元素的重要有用矿物，含钍者可综合利用。

89.磷灰石 Apatite $Ca_5[PO_4]_3(F,Cl,OH)$

[化学组成] CaO 54.58，P_2O_5 41.36，F 1.23，Cl 2.27，H_2O 0.56。成分中的钙可被稀土元素(主要是 Ce)和微量元素 Sr作不完全类质同象替代。稀土含量一般不超过 5%。根据附加阴离子的不同，磷灰石可分以下四种：

氟磷灰石(fluorapatite) $Ca_5[PO_4]_3F$

氯磷灰石(chlorapatite) $Ca_5[PO_4]_3Cl$

羟磷灰石(hydroxylapatite) $Ca_5[PO_4]_3(OH)$

碳磷灰石(carbonate－apatite) $Ca_5[PO_4, CO_3(OH)]_3(F,OH)$

其中氟磷灰石最常见，它就是一般所指的磷灰石。

[晶体结构] 六方晶系，$C_{6h}^2-P6_3/m$；$a_0=0.943\sim0.938$nm，$c_0=0.688\sim0.686$nm。结构中 Ca—O 多面体呈三方柱状，以棱及角顶相连呈不规则的链沿 c 轴延伸，链间以[PO_4]联结，形成平行 c 轴的孔道，附加阴离子 Cl、F、OH 充填在此孔道中也排列成链状。

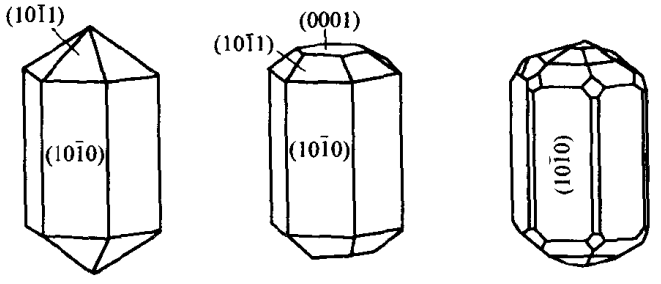


图 9－34 磷灰石的晶形

[形态] 云方双锥晶类，$C_{6h}-6/m(L^6PC)$。常呈柱状、短柱状、厚板状或板状晶形（图 9－34）。集合体呈粒状，致密块状。

[物理性质] 无杂质者无色透明，但很少见，常呈浅绿、黄绿、褐红、浅紫及烟灰色 玻璃光泽，断口油脂光泽 解理平行{0001}及{10$\bar{1}$0}不完全 硬度 5；密度 3.18～3.21 性脆 加热后常可出现磷光。

[成因产状] 是地壳中分布很广的一种磷酸盐矿物。作为副矿物几乎见于所有的岩浆岩中。它在超基性岩，特别是辉石岩和碱性岩中常可形成具有工业意义的矿床。外生成因的磷灰石常出现于海相沉积岩的某一层位中，组成规模巨大的磷块岩矿床。生物化学作用形成的磷矿，主要由动物骨骼及鸟粪堆积形成，它主要由羟磷灰石组成。

[鉴定特征] 以其形态、颜色、光泽和硬度为特征。此外，在其粉末上放些钼酸铵粉末，再加 1 滴硝酸，则生成黄色磷钼酸铵沉淀，此为试磷有效方法(当有碳酸盐和有机质存在时，常出现蓝色沉淀)。

[用途] 提取磷的原料，在化工工业上用来制造磷肥。含稀土元素时，可综合利用。

90.绿松石 Turguoise $Cu(Al,Fe)_6(H_2O)_4[PO_4]_4(OH)_8$

[化学组成] CaO 9.78，Al_2O_3 37.60，P_2O_5 34.90，H_2O 17.72。成分中 Al 与 Fe^{3+}可成完全类质同象代替，富铝端员称绿松石，富铁端员称磷铜铁矿。

[晶体结构] 三斜晶系，$C_i^1-P\bar{1}$；$a_0=0.742\sim0.768$nm，$b_0=0.763\sim0.782$nm，$c_0=0.991\sim1.021$nm，$\alpha=68°37'\sim67°30'$；$\beta=69°43'\sim69°06'$；$\gamma=65°04'\sim64°48'$。

[形态] 平行双面晶类，$C_i-\bar{1}(C)$。晶体极少见，偶见有柱状晶体。常呈隐晶质，致密块状或结核状、豆状、瘤状、葡萄状、皮壳状等。

[物理性质]呈鲜艳的天蓝、淡蓝、湖蓝、蓝绿和黄绿色 绿松石以蓝色为基本色调是由于晶体结构中存在[$Cu(OH)_4(H_2O)_2$]八面体所引起,随着 Fe^{3+} 含量的增加,绿松石由灰蓝色变为天蓝 - 蓝绿 - 绿 - 土黄色 加热或阳光直射会使绿松石退色 白色条痕 蜡状光泽 解理平行{001}完全、{010}中等 硬度 5 ~ 6(地表风化者硬度变小)密度 2.60 ~ 2.80。

玉石级绿松石细腻柔润，质地致密光洁似瓷。蜡状光泽强。硬度大于 5 者俗称"瓷松"，以艳丽、纯正、匀净之天蓝色为上品 硬度在 4.5 ~ 5 之苹果绿、黄绿者次之 硬度 3 ~ 4.5 者称"面松"，色淡不正，系风化失水而脱色引起，属低档品。

[成因产状] 由含铜硫化物及含磷，铝岩石经风化淋滤作用形成。

[鉴定特征] 以颜色、硬度及蜡状光泽为特征。

[用途] 优质绿松石可作中 - 高档首饰及玉雕工艺品。

91. 白钨矿(钨酸钙矿) Scheelite $CaWO_4$

[化学组成] CaO 19.47, WO_3 80.53。白钨矿中 W 与 Mo 为完全类质同象,成为白钨矿 - 钼钨矿系列。高温时,Mo 含量高。成分中部分 Ca 可被 Cu 和 TR 代替,含 CuO 较多者(达 7% 称含铜白钨矿。

[晶体结构] 四方晶系,$C_{4h}^6 - I4_1/a$; $a_0 = 0.525nm, c_0 = 1.140nm$。

[形态] 四方双锥晶类，$C_{4h} - 4/m(L^4PC)$。晶体呈四方双锥形(假八面体状)。如图 9 - 35 所示。双晶依{110}常见。集合体呈粒状或块状。

[物理性质]白色,有时微带浅黄或浅绿,甚至红色 油脂光泽或金刚光泽 硬度 4.5 ~ 5;解理平行{101}中等 密度 6.1,随含 Mo 量的增加而减小。具发光性，在阴极射线和紫外线照射下发淡蓝色荧光(随含 Mo 量增加,荧光由蓝变黄)。

[成因产状]主要产于接触交代矿床中,与石榴石、透辉石、萤石、辉钼矿等共生 或产于高温气化热液矿床中,与黑钨矿、锡石等共生。

[鉴定特征] 以色浅、油脂光泽、比重大及产状为特征。呈致密块状的白钨矿易与石英相混，可借荧光区别之。

[用途] 是提炼钨的重要矿物之一。

92. 黑钨矿(钨锰铁矿) Wolframite $(Mn,Fe)WO_4$

通过对黑钨矿结构的晶体化学研究表明，在其晶体结构中,Fe^{2+}、Mn^{2+} 及 W^{6+} 均与周围 6 个氧离子组成变形的配位八面体，在黑钨矿晶体结构中并不存在内部键力特强的钨酸根络阴离子,所以,黑钨矿应归于氧化物,在这里是从习惯而列入钨酸盐。

[化学组成] 黑钨矿为钨铁矿($FeWO_4$)—钨锰矿($MnWO_4$)完全类质同象系列的中间成员，其化学组成介于二端员之间。钨铁矿含 FeO 23.65, WO_3 76.35; 钨锰矿含 MnO 23.42, WO_3 76.58 钨锰铁矿含 FeO 4.8 ~ 18.9, MnO 18.7 ~ 4.7 。常含有 Nb、Ta、Sc、Y 和 Sn 等混入物。

[晶体结构] 单斜晶系，$C_{2h}^4 - P2/c$ 钨锰矿：$a_0 = 0.4829nm, b_0 = 0.5759nm, c_0 = 0.4997nm, \beta = 91°10'$ 黑钨矿：$a_0 = 0.479nm, b_0 = 0.574nm, c_0 = 0.499nm, \beta = 90°26'$ 钨铁矿：$a_0 = 0.4753nm, b_0 = 0.5709nm, c_0 = 0.4964nm, \beta = 90°$。

[形态] 斜方柱晶类，$C_{2h} - 2/m(L^2PC)$。晶体常呈厚板状或柱状(图 9 - 36)。晶面上常有平行 z 轴的条纹,完好晶体少见。双晶依(100)或(023)成接触双晶。集合体多为板状。

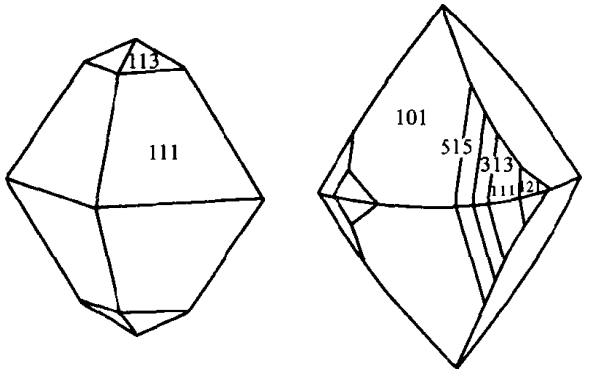


图 9-35 白钨矿的晶形

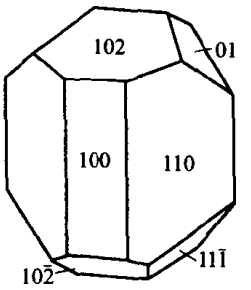


图 9-36 钨锰铁矿的晶形

[物理性质] 红褐色至黑色；颜色和条痕均随 Fe、Mn 含量而变化，含 Fe 愈多色愈深 条痕较颜色浅一些 金刚光泽至半金属光泽，断面呈油脂光泽 解理平行{010}完全 硬度 4～5.5 密度 7.18～7.51 性脆 具弱磁性。

[成因产状] 主要是由气化－高温热液作用形成的矿物，产于高温热液石英脉内及其云英岩化围岩中。与石英、锡石、辉钼矿、毒砂、黄玉、电气石、绿柱石等共生。在砂矿中往往也有黑钨矿的富集，砂矿一般距原生矿床不远。

[鉴定特征] 以其形态、解理及比重大为特征。

[用途] 为提炼钨的最主要矿石矿物。

93.硬石膏 Anhydrite $Ca[SO_4]$

[化学组成] CaO 41.2，SO_3 58.8。成分变化不大，有时有少量的锶和钡代替钙。

[晶体结构] 斜方晶系，$D_{2h}^{17}-Cmcm$；$a_0=0.6991nm$，$b_0=0.6996nm$，$c_0=0.6238nm$。

[形态] 斜方双锥晶类，$D_{2h}-mmm(3L^23PC)$。晶体少见。常呈厚板状及柱状。依(011)成接触双晶或聚片双晶。集合体呈纤维状、致密粒状或块状。

[物理性质] 纯净者无色或白色，因含杂质可呈现浅蓝色或红色 玻璃光泽，解理面呈珍珠光泽 解理平行{010}完全，平行{100}、{001}中等 硬度 3～3.5；密度 2.8～3.0。

[成因产状] 硬石膏是盐类矿床的重要矿物之一，在盐湖或盐度较高的海水蒸发时形成。常与石膏伴生，此外，在热液脉及火山熔岩孔洞内有时也有硬石膏产出。

硬石膏在地表或近地表条件下不稳定，易转变为石膏，此时常使体积增大约 30%。因此对地表工程设施有巨大破坏作用。

[鉴定特征] 以其解理、硬度及比重为特征。

[用途] 作水泥缓凝剂，天然硬石膏经活性激发后具有胶凝性，可作石膏板、石膏砌块等石膏建筑制品。

94.石膏 Gypsum $Ca[SO_4]\cdot 2H_2O$

[化学组成] CaO 32.5，SO_3 46.6，H_2O 20.9。常有黏土，有机质等机械混入物。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^6-C2/c；$a_0=0.568nm$，$b_0=1.518nm$，$c_0=0.629nm$，$\beta=113°50'$。$z=4$。石膏的晶体结构如图 9-37 所示。Ca^{2+} 联结 $[SO_4]^{2-}$ 四面体构成平行(010)面的双层，双层之间由水分子连接。石膏的完全解理即沿此方向(虚线所示)产生。

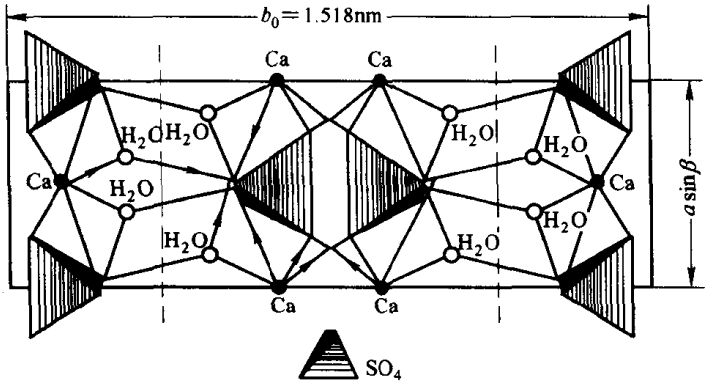


图 9－37　石膏的晶体结构在垂直 z 轴平面上的投影
图中虚线表示解理方向

［形　态］ 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体沿{010}呈板状(图 9－38)，少数呈柱状，晶面具纵纹。双晶常见，依(100)为双晶面成燕尾双晶(图 9－38)。集合体为白色细粒块状者称雪花石膏；纤维状者称纤维石膏，此外，还有土状、肾状集合体等。

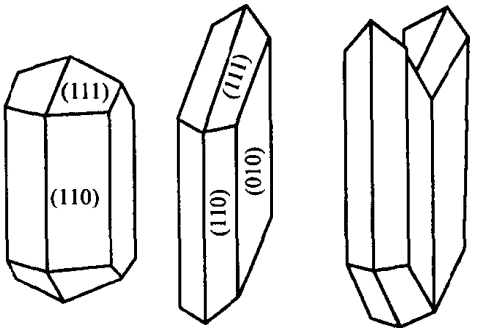


图 9－38　石膏的晶体及双晶

［物理性质］ 通常为白色及无色，无色透明晶体称为透石膏，含杂质而染成灰、浅黄、浅褐等色 透明 玻璃光泽 解理面呈珍珠光泽，纤维状集合体呈丝绢光泽 解理平行{010}极完全，平行{100}和{011}中等；解理薄片具挠性；性脆；硬度 1.5～2；密度 2.32。

［成因产状］ 主要是化学沉积作用的产物，如海盆或湖盆地经蒸发作用沉淀，常形成巨大的矿层或透镜体存在于石灰岩、红色页岩和砂岩，泥灰岩及黏土岩层之间，与硬石膏、石盐等共生。热液成因的石膏比较少见，通常存在于低温热液硫化物矿床中。

［鉴定特征］ 以其形态、硬度、解理为特征。

［用　途］ 石膏经煅烧后，脱水变成半水石膏，成为一种重要胶凝材料，广泛应用于建材工业。此外石膏在轻工业及农业上也广泛被利用。

95.重晶石 Barite $Ba[SO_4]$

［化学组成］ BaO 65.7，SO_3 34.3，成分中有 Pb、Sr 和 Ca 的类质同象混入物。Ba 和 Sr 可形成连续的类质同象代替，其另一端员称天青石 $Sr[SO_4]$，中间成员叫钡天青石。含 Pb 量最高的重晶石叫北投石，系因我国台湾北投温泉产出而得名。

［晶体结构］ 斜方晶系，$D_{2h}^{16}-Pnma$；$a_0=0.8878nm$，$b_0=0.5450nm$，$c_0=0.7152nm$。1149℃以上转变为高温六方变体。

［形　态］ 斜方双锥晶类，$D_{2h}-mmm(3L^23PC)$。晶体常发育成板状、厚板状(图 9－39)。集合体呈粒状、板状、纤维状及具同心层状构造的钟乳状和具放射状构造的结核状等。

［物理性质］无色或白色，有时因含杂质而呈黄色、褐色和淡红色 玻璃光泽，解理面珍珠光泽 硬度 3～3.5；解理平行{001}完全，{210}中等，(001)与(210)之夹角为 90°，(210)与

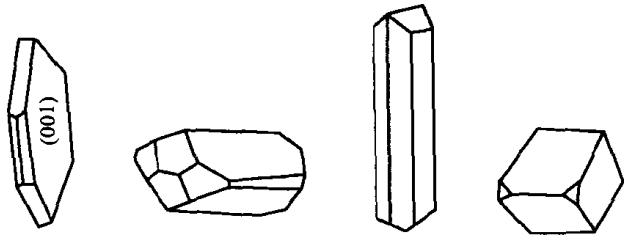


图 9－39　重晶石的晶体

(210)之夹角大于 90°,密度 4.3～4.5。

[成因产状] 重晶石在内生热液和表生沉积作用中都可形成。热液成因的重晶石,常构成单一的重晶石脉,或与方解石、萤石形成矿脉,在这些脉中重晶石常与方铅矿、闪锌矿、辰砂和黄铜矿等共生。沉积形成的重晶石呈透镜体状或结核状见于沉积锰矿、铁矿和浅海相沉积岩层中。

[鉴定特征]以其晶形、解理及比重为特征。

[用途] 重晶石粉可做石油钻井泥浆的加重剂，以防止井喷。 X 射线的防护剂。并用于化工、造纸、医药等工业上。也是提取 Ba 的重要矿物原料。

96.明矾石 Alunite $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$

[化学组成] K_2O 11.37, Al_2O_3 36.92, SO_3 38.66, H_2O 13.05。常有 Na 代替 K,当 Na 的含量超过 K 时称钠明矾石。一种罕见的富含吸附水的胶状变种称黄钾明矾，有时含微量稀土元素。

[晶体结构] 三方晶系，C_{3V}^5—$R3m$，$a_{rh}=0.705$nm，$\alpha=59°14'$。$a_h=0.701$nm，$c_h=1.738$nm。$z=3$。

[形 态] 复三方单锥晶类， $C_{3V}-3m(L^3 3P)$。晶体较少见，出现时呈细小的假聚面体或假立方体(为两个三方单锥组成的聚形)通常为粒状晶体(图 9－40)。集合体呈致密块状、土状、纤维状及结核状等。

[物理性质] 白色,常带灰色、浅黄或浅红色调 透明 玻璃光泽,解理面有时呈珍珠光泽 解理平行{0001}中等 贝壳状断口 硬度 3.4～4;密度 2.6～2.9;性脆。

[成因产状] 明矾石是中酸性喷出岩的低温热液蚀变产物，这种作用通常称为明矾石化。此外,在砂岩、黏土和铝矾土中有明矾石结核产出。

[鉴定特征] 明矾石与相似矿物的鉴别需借助于化学反应，如明矾石加硝酸钴溶液灼烧时呈蓝色(Al 的反应)。加 HCl 不起泡等。

[用途] 用于生产明矾和制造钾肥。

97.芒硝 Mirabilite $Na_2(H_2O)_{10}[SO_4]$

[化学组成] Na_2O 19.3, SO_3 24.8, H_2O 55.9。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^5—$P2_1/c$; $a_0=1.148$nm, $b_0=1.035$nm, $c_0=1.282$nm, $\beta=107°45'$。$z=4$。

[形 态] 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体呈短柱状、针状(图 9－41),亦有板条状者。一般多呈致密块状、纤维状集合体,也有呈皮壳状和被膜状者。

[物理性质] 无色透明，有时为白色及带浅黄、浅蓝或浅绿色；玻璃光泽；解理平行{100}完全 断口贝壳状 硬度 1.5～2 密度 1.49 性脆 味凉而微带苦咸 极易溶于水。

[成因产状] 芒硝为干涸盐湖的化学沉积物。当温度低于 33℃时即从饱和溶液中结晶沉淀出来,如温度高于 33℃时则生成无水芒硝 $Na_2[SO_4]$。

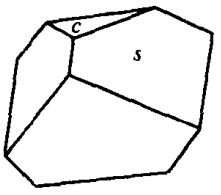
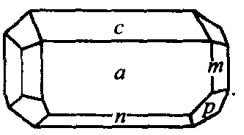


图 9－40　明矾石的晶体，c{0001}



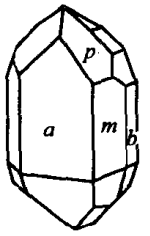


图 9－41　芒硝的晶体

$a\{100\}, b\{010\}, c\{001\}, h\{10\bar{1}\}, m\{110\}, p\{111\}$

[鉴定特征] 芒硝富含结晶水，是所有易溶含水硫酸盐和氯化物中密度最小，折射率最低的矿物。和苏打 $Na_2[CO_3]\cdot 10H_2O$ 的区别是与 HCl 作用时不放出 CO_2。

[用途] 主要用于制碱、造纸、玻璃、入造纤维和医药等方面。

9.3　碳酸盐矿物

9.3.1　概述

碳酸盐是金属阳离子与碳酸根 $[CO_3]^{2-}$ 相化合而成的盐类。目前已知的碳酸盐矿物已逾 100种，广泛分布于地壳中，它们占地壳总重量的 1.7%左右。其中分布最广的是钙和镁的碳酸盐，能形成很厚的海相沉积地层。碳酸盐矿物是重要的非金属矿物原料，亦是提取 Fe、Mg、Mn、Zn、Cu 等金属元素及放射性元素 Th、U 和稀土元素的重要矿物原料来源，具有重要的经济意义。

在碳酸盐矿物晶体结构(图 9－42)中，络阴离子是 $[CO_3]^{2-}$。它呈三角形配位形式，即碳作为中心阳离子位于等边三角形的中心，3 个氧离子围绕它分布在三角形的 3 个角顶上，C—O 之间以共价键联系，因此，这种络阴离子是非常稳定的。$[CO_3]^{2-}$ 的半径约为0.255nm，比一般阳离子大，但比其他络阴离子要小些，并且每个 O^{2-} 只有剩余的 2/3 负电价用来与其他金属阳离子联系。因此，与之结合的金属阳离子大多是半径较大，电价较低的离子。在自然界中，以 Mg、Zn、Fe、Mn、Ca、Sr、Pb、Ba 等二价金属离子所组成的碳酸盐矿物最为常见；对于 Cu^{2+} 以及部分 Zn^{2+} 等可形成以 $(OH)^-$ 附加阴离子为主的碳酸盐，即所谓的基性岩，如孔雀石 $Cu_2[CO_3](OH)_2$ 等。

碳酸盐矿物中的阳离子存在着广泛的类质同象。根据离子大小及极化性质差异的程度，可以形成等价或异价、完全或不完全的类质同象系列。

碳酸盐矿物中常出现复盐，如白云石 $CaMg[CO_3]$，其阳离子有固定的比例，在结构中呈有序分布，与无序的含镁方解石比较，对称性相对降低。

碳酸盐矿物晶体结构中存在明显的晶变现象，其突出表现在二价阳离子的无水碳酸盐矿物。比 Ca^{2+} 半径小的 Zn^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+} 等的碳酸盐形成方解石型结构；比 Ca^{2+} 半径大的 Sr^{2+}、Pb^{2+}、Ba^{2+} 碳酸盐形成文石型结构 而 Ca^{2+} 的碳酸盐 $Ca[CO_3]$ 即可形成方解石型，又可形成文石型结构。

碳酸盐矿物多数结晶成三方晶系及单斜晶系和斜方晶系。一些碳酸盐具有晶形完好的单晶体。亦可呈块状、粒状、放射状、土状等集合体形态。

碳酸盐矿物的物理性质特征是硬度不大,均小于 4.5,一般在 3 左右。非金属光泽，多数为无色或白色,含色素离子者,可呈鲜艳的色彩,如含 Cu 者呈鲜绿或鲜蓝色、含 Mn 者呈玫瑰红色等。密度中等,而 Ba、Pb 的碳酸盐密度大。

所有的碳酸盐矿物在盐酸或硝酸中都能程度不同的被溶解，并放出 CO_2,反应的难易是肉眼区分一些碳酸盐矿物的重要标志之一。但由于许多碳酸盐矿物性质相似，利用差热分析和染色法进行鉴定可取得良好效果。下面分别列举碳酸盐矿物的差热曲线（图 9－43)和染色试验(表 9－2)。

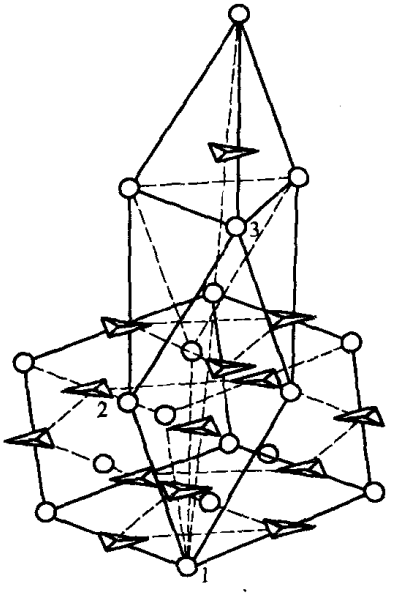


图 9－42　方解石的晶体结构

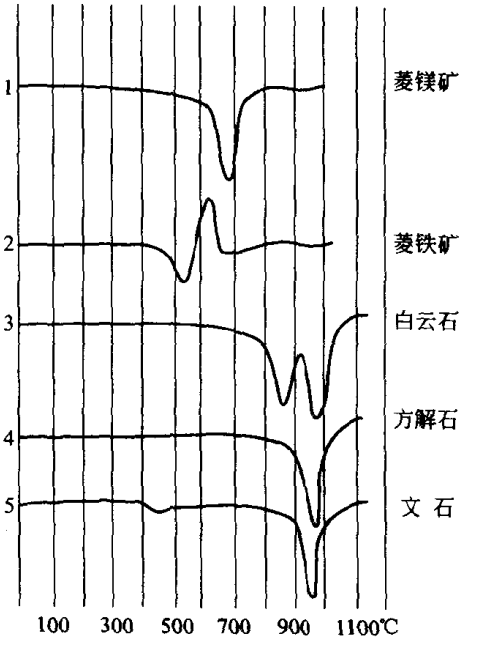


图 9－43　主要碳酸盐矿物的差热曲线

表 9－2　常见碳酸盐矿物在硝酸铜和镁试剂中的染色情况

所用试剂	染色结果					
	方解石 1～0.25mm	文　石 1～0.25mm	白云石 1～0.25mm	铁白云石 1～0.25mm	菱镁矿 1～0.25mm	菱铁矿 1～0.25mm
硝酸铜/5%	翠绿－蓝绿色	翠绿－蓝绿色	不染色	淡绿－淡蓝绿色	淡天蓝色	不染色
镁试剂(对硝基苯偶氮间苯二酚)	不染色	不染色	蓝　色	不染色	蓝　色	不染色

9.3.2　分述

98. 方解石 Calcite $Ca[CO_3]$

[化学组成]　CaO 56.03，CO_2 43.97。常含 Mn、Fe、Zn 等类质同象替代物,当其达到一定的量时,可形成锰方解石、铁方解石等变种。

[晶体结构] 三方晶系，D_{3d}^6—$R\bar{3}C$；$a_{rh}=0.637nm$，$\alpha=46°07'$(真正的晶胞,为锐角原始菱面体格子)；$a'_{rh}=0.641nm$，$\alpha'_{rh}=101°55'$(相当于解理块形状的菱面体“晶胞”,呈钝角菱

面体。其中质点的分布类似于面心格子）；$a_h = 0.499\text{nm}, c_h = 1.706\text{nm}$（三方菱面体格子转换成的六方（双重体心）格子。方解石的晶体结构的衍生结构。即若将 NaCl 结构中的 Na^+ 和 Cl^- 分别用 Ca^{2+} 和 $[CO_3]^{2+}$ 代替；其立方面心晶胞沿某一三次轴方向压扁而呈钝角菱面体状后，就变成了方解石的结构(图 9－44)。

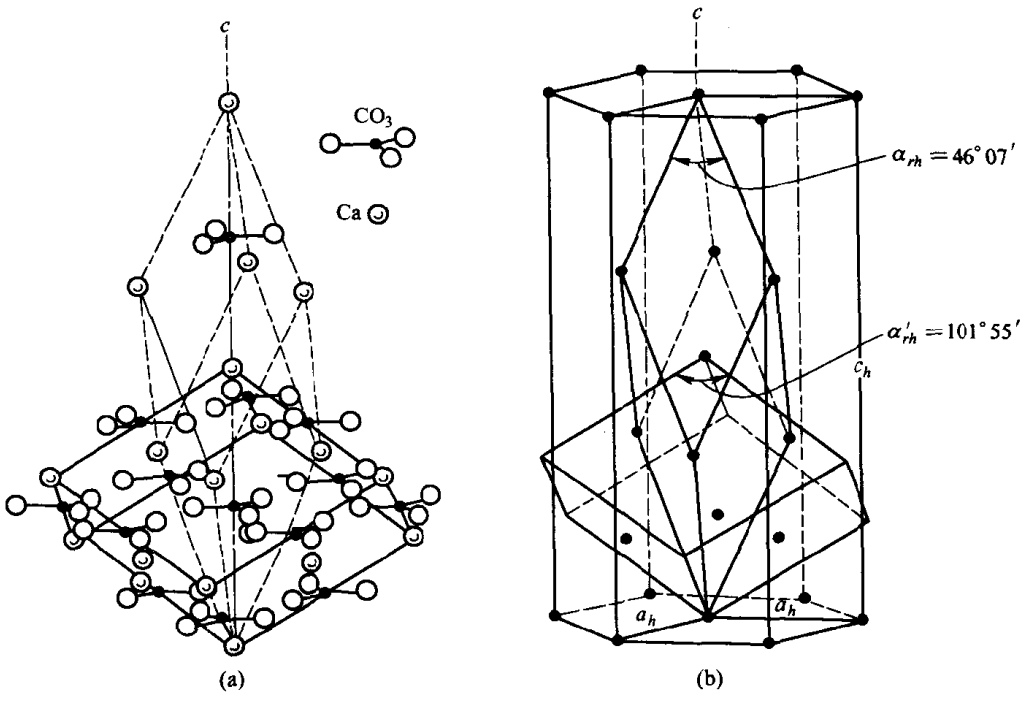


图 9－44　方解石的晶体结构

(a)以 Ca^{2+}、$[CO_3]^{2-}$ 的排列方式表示的晶体结构；(b)方解石的真实锐角原始菱面体晶胞与解理块体形状相同的钝角面心菱面体“晶胞”及由菱面体格子转换成的双重体心的六方格子之间的关系

[形态] 复三方偏三角面体晶类，$D_{3d} - \bar{3}(L^3 3L^2 3PC)$。晶体形态多样，常见者有柱状、板状、菱面体及复三方偏三角面体(图 9－45)等。方解石常依{0001}形成接触双晶，依{$01\bar{1}2$}形成聚片双晶(图 9－46)。方解石集合体形态也呈多种多样，有晶簇状、块状、粒状、钟乳状和鲕状、豆状、结核状及土状等。

[物理性质]纯净的方解石无色透明，称冰洲石；一般为白色、浅灰白，但可因含某种混入物而呈不同的颜色 玻璃光泽 解理平行{$10\bar{1}1$}完全 硬度 3；密度 2.9～3.1，含铁者密度增大 性脆 某些方解石具发光性 将稀冷盐酸滴到方解石块体上，剧烈起泡而放出 CO_2 气体。

[成因产状] 方解石是地壳中分布最广的矿物之一，有各种不同的成因。海相沉积过程中当 $CaCO_3$ 达到过饱和时，可沉积形成大量的石灰岩，当其经变质再结晶，形成粗粒大理岩。在中、低温热液矿床中常有方解石脉或见于空洞里，具有良好的晶形。它亦是热液型各种金属矿床中的脉石矿物；在风化过程中，石灰岩溶解所形成的重碳酸钙溶液，由于 CO_2 的逸散，在石灰岩溶洞中常形成巨大的钟乳石；在泉水出口处有的也可沉淀出石灰华。

[鉴定特征]以其晶形、解理、硬度和加稀冷 HCl 在块体上剧烈起泡为特征。

[用途] 冰洲石是制作棱镜及其他光学仪器的贵重材料。由方解石组成的石灰岩可

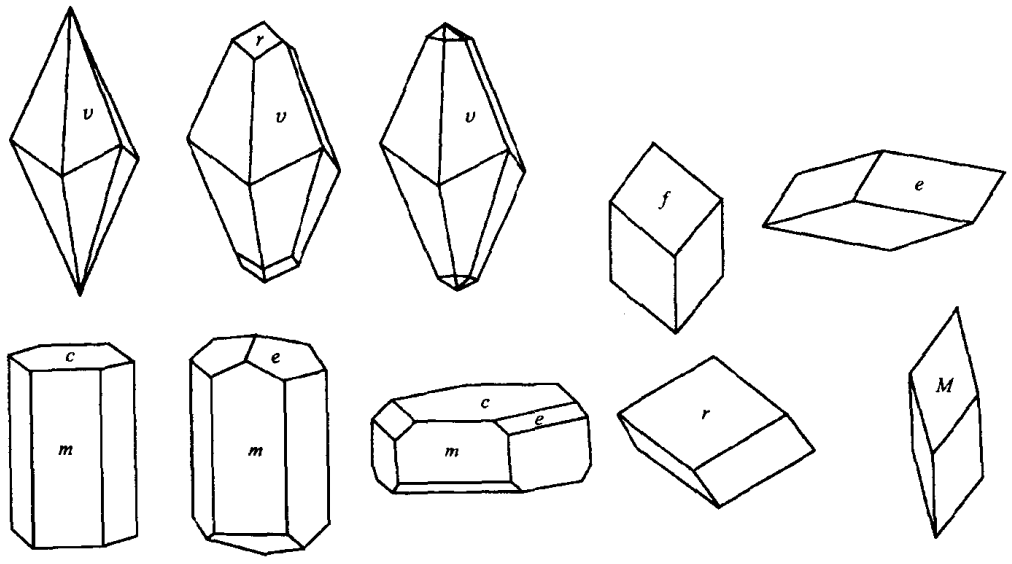


图 9－45　方解石的晶体

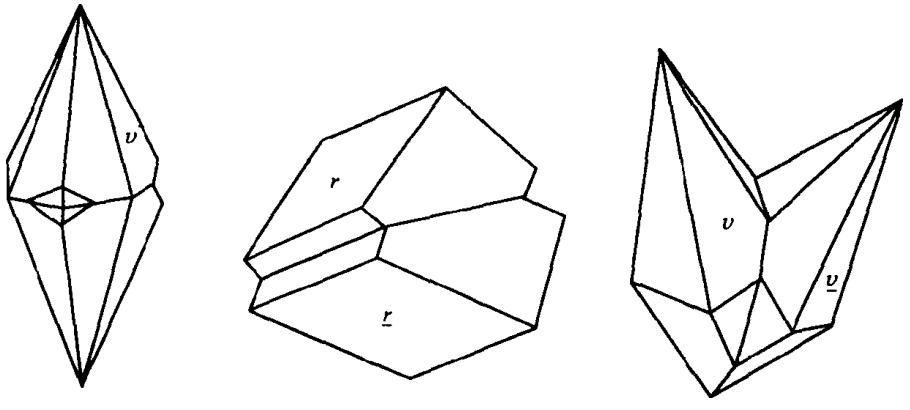


图9－46　方解石双晶

作建筑材料、水泥原料和冶金熔剂。大理岩可作雕刻和建筑石材。

99.菱镁矿　Magnesite $Mg[CO_3]$

[化学组成]　MgO 47.81，CO_2 52.19。常含 Fe 和 Mn，$MgCO_3$ 和 $FeCO_3$ 之间可形成连续的类质同象系列。

[晶体结构]　三方晶系。D_{3d}^6　$R\bar{3}C$；菱面体晶胞：$a_{rh}=0.566nm$，$\alpha=48°10'$ 六方晶胞 $a_h=0.462nm$，$c_h=1.499nm$。结构与方解石相同。

[形态]　晶体呈菱面体，但少见。常为致密粒状集合体。在风化带中常呈隐晶质的陶瓷状体。

[物理性质]白色或浅黄白色、灰白色，有时带淡红色调，含 Fe 者呈黄至褐色、棕色 陶瓷状菱镁矿大都呈雪白色 玻璃光泽 解理平行{1011}完全；陶瓷状者具贝壳状断口；硬度 3.5～4.5；密度 2.98～3.48，含 Fe 者密度增大 性脆 粉末遇热稀盐酸起泡，放出 CO_2 气体。

[成因产状]　成工业矿床的菱镁矿通常由含 Mg 热水溶液交代白云石或白云质灰岩及富含 Mg 的超基性岩而成。常与方解石、白云石、绿泥石、滑石共生。

实验表明,在常压下,菱镁矿的形成温度在250～350 ℃之间,低于此温度形成稳定的三水菱镁矿 $Mg[CO_3]\cdot 3H_2O$;而高于此温度则形成水镁石 $Mg(OH)_2$。

[鉴定特征] 以其形态，解理及遇 HCl 后的反应为特征。

[用途] 煅烧后得到 MgO(菱苦土),是重要镁质胶凝材料,可作各种制品。菱镁矿主要作耐火材料,例如镁砖、菱镁砖等,供炼钢炉、水泥窑炉衬和炉壁等用。也可提炼金属镁。

100.菱铁矿 Siderite $Fe[CO_3]$

[化学组成] FeO 62.01,CO_2 37.99。常含有 Mg、Mn 及 Ca 等类质同象混入物。

[晶体结构] 三方晶系,D_{3d}^6—$R3C$ 菱面体晶胞 $a_{rh}=0.576nm$,$\alpha=47°54'$,$z=2$($a'_{rh}=0.602nm$,$\alpha'=103°05'$,$z=4$);六方晶胞:$a_h=0.468nm$,$c_h=1.526nm$,$z=6$。结构与方解石相同。

[形 态] 晶体呈菱面体状、短柱状或偏三角面体状。集合体常呈粗粒至细粒块状,也有呈结核状、土状。

[物理性质] 灰黄至浅褐色，氧化后呈深褐色、棕红色；玻璃光泽；透明至半透明；解理平行{1011}完全 硬度 4 密度 3.7～4.0(随 Mn 和 Mg 含量升高而降低)有的菱铁矿在阴极射线作用下呈桔红色。

[成因产状] 菱铁矿具有热液和沉积两种成因。沉积成因者，常产于黏土或页岩层和煤层里,具有胶状、鲕状和结核状形态,与鲕状赤铁矿、鲕状绿泥石和针铁矿等共生；热液成因者,可呈单独菱铁矿脉与铁白云石、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿等硫化物共生。

菱铁矿在氧化带不稳定,易分解成水赤铁矿、褐铁矿而形成铁帽。

[鉴定特征]晶形、解理,在冷 HCl 中作用缓慢,加热后作用加剧;冷 HCl 长时间作用变成黄绿色等为特征。

[用途] 大量聚集，有害杂质（S、P等）≤0.4%时,可以作为铁矿石使用。

101.菱锌矿 Smithsonite $Zn[CO_3]$

[化学组成] ZnO 64.9，CO_2 35.10。类质同象混入物有 Fe,当 Fe 多时称铁菱锌矿,此外有时含有少量的 Mn、Mg、Ca、Co、Cu、Pb、Cd、In 等。

[晶体结构] 三方晶系,D_{3d}^6—$R3C$ 菱面体晶胞:$a_{rh}=0.567nm$,$\alpha=48°26'$,$z=2$($a'_{rh}=0.587nm$,$\alpha'=103°30'$);六方晶胞:$a_h=0.466nm$,$c_h=1.499nm$)。结构与方解石相同。

[形态] 晶体少见。通常呈钟乳状、皮壳状、肾状和土状集合体。

[物理性质]纯者为白色,常被染成浅灰、淡黄、淡绿、浅褐、肉红等各种色调;含 Fe 染成淡黄或褐色,含 Mn 染成黑色,含 Cu 染成绿色；玻璃光泽；透明至半透明；具菱面体解理；硬度 4.5～5 密度 4～4.5。

[成因产状]产于铅锌矿床氧化带,主要由闪锌矿氧化分解产生的易溶硫酸锌,交代碳酸盐围岩(石灰岩)或原生矿石中的方解石,在中性介质中形成。其反应如下:

$$ZnS+2O_2\longrightarrow ZnSO_4$$

$$ZnSO_4+CaCO_3+2H_2O\longrightarrow ZnCO_3+CaSO_4\cdot 2H_2O$$

常与孔雀石、蓝铜矿、白铅矿、褐铁矿等次生矿物共生。

[鉴定特征] 以其形态、密度、硬度以及粉末遇冷稀盐酸有气泡产生为特征。

[用途] 大量聚集，可作为锌的矿石矿物，其含锌量比原生 ZnS 高 2～3 倍。

102.白铅矿 Cerussite $Pb[CO_3]$

[化学组成] PbO 83.58,CO_2 16.42。天然白铅矿的组成往往与理论值有较大的差异。

常存在 PbS 和 Ag_2S 机械混入物及 Sr、Zn、Ca 等。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^{16}—$Pnma$；$a_0 = 0.515nm$，$b_0 = 0.847nm$，$c_0 = 0.611nm$，$z = 4$。与文石结构相同。

[形态] 斜方双锥晶类，$D_{2h} - mmm(3L^2 3PC)$。晶体常呈柱状、板柱状和假六方双锥状。经常依{110}形成假六方对称的三连晶(图 9-47)。集合体呈致密块状、粒状、钟乳状或土状。

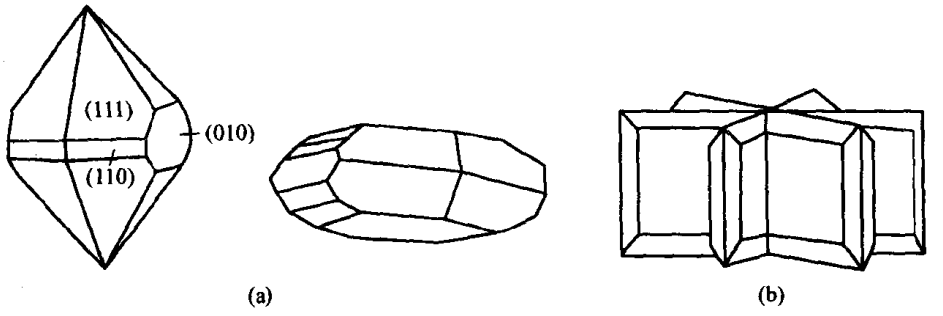


图 9-47 白铅矿的晶形(a)及其三连晶(b)

[物理性质] 白色或灰白色，含 PbS、Ag_2S 微粒者为黑色，含 Fe 者呈褐色；玻璃至金刚光泽，断面呈油脂光泽 解理平行{110}和{021}中等一不完全 不平坦状或贝壳状断口 硬度 3~3.5 密度 6.4~6.6。性极脆。

[成因产状] 产于铅锌矿床氧化带中的次生矿物，即原生方铅矿氧化成铅钒($PbSO_4$)，再由铅钒受含碳酸水溶液作用而生成白铅矿，反应如下：

$$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$$

$$PbSO_4 + H_2O + CO_2 \rightarrow PbCO_3 + H_2SO_4$$

白铅矿常与磷氯铅矿、铅的氯化物等共生，与方铅矿、闪锌矿、铅钒等伴生。

[鉴定特征] 以其晶形、光泽比重及粉末遇冷 HCl 起泡为特征。

[用途] 量多时可作铅矿石，也可作为铅的找矿标志。

103. 白云石 Dolomite $CaMg[CO_3]_2$

[化学组成] CaO 30.41，MgO 21.86，CO_2 47.73。组分中常含有 Fe、Mn 的类质同象混入物。其中 Fe 能与 Mg 完全替代，形成 $CaMg[CO_3]_2$—$CaFe[CO_3]_2$ 完全类质同象系列，当 Fe > Mg 时，称铁白云石。

白云石中 Fe 的含量变化具有标型意义。当白云石与方解石共生时，Fe 在两矿物中的分配情况可用来计算两矿物及所在岩石的平衡温度及压力。

[晶体结构] 三方晶系，C_{3i}^2—$R\bar{3}$。菱面体晶胞：$a_m = 0.601nm$，$\alpha = 47°37'$($a'_m = 0.618nm$，$\alpha' = 102°50'$) 六方晶胞 $a_h = 0.481nm$，$c_h = 1.601nm$。晶体结构与方解石相似。当 Mg 被 Fe、Mn 代替后，可导致晶胞增大。

[形态] 菱面体晶类，$C_{3i} - 3(L^3 C)$。晶体常呈菱面体状，晶面弯曲成马鞍形(图 9-48)。经常依{0001}、{$10\bar{1}0$}和{$02\bar{2}1$}成双晶，其中沿{$02\bar{2}1$}者为聚片双晶，双晶纹平行于菱面体解理块的长对角线(图 9-49)。集合体为粒状、块状、层状、多孔状及肾状等。

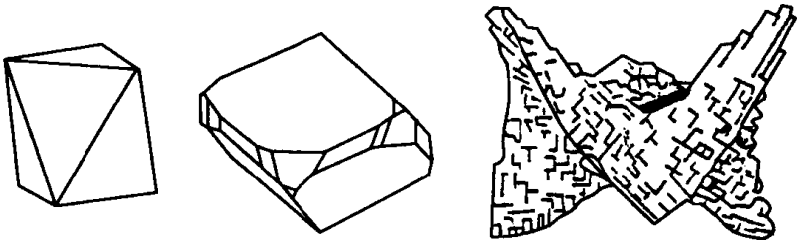


图 9－48　白云石的晶形

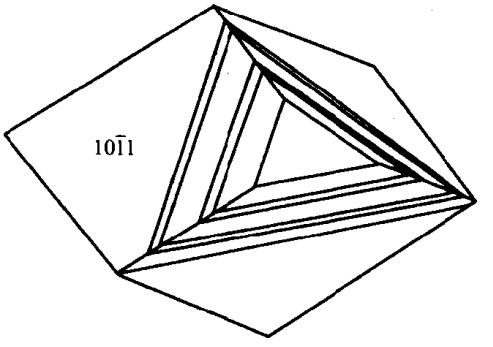


图 9－49　白云石之聚片状双晶

[物理性质] 纯者为无色透明，通常多为白色，含铁者为黄褐或褐色，含锰者微量淡红色；玻璃光泽 解理平行$\{10\bar{1}1\}$完全，解理面常弯曲 硬度 3.5～4；密度 2.85，随成分中 Fe、Mn 含量的增多而增大。

[成因产状] 白云石是自然界中广泛分布的一种矿物，主要有沉积型和热液型两种成因。它是组成白云岩、白云质灰岩的主要矿物。沉积型白云石是在盐度很高的海湖中直接结晶沉淀而成。但大量的白云石是次生的，是石灰岩受到含镁热液交代形成的，这种作用称为白云岩化作用。此外，在金属矿石中常有白云石作为脉石矿物出现，与方解石、石英、黑钨矿、黄铜矿等共生。

[鉴定特征]以晶形、解理、硬度为特征。与方解石、菱镁矿等的可靠区别，则要借助差热、染色等方法。

[用途] 用作冶金熔剂，耐火材料和化工原料。此外，白云石也可做建筑材料。

104.孔雀石 Malachite $Cu_2[CO_3](OH)_2$

[化学组成] CuO 71.95，CO_2 19.90，H_2O 8.15。Zn 可以类质同象形式代替 Cu（可达 12%）由吸附或机械混入的杂质有 Ca、Fe、Si、Ti、Na、Pb、Ba、Mn、V 等。孔雀石的含 Zn 变种称为锌孔雀石。

[晶体结构] 单斜晶系，C_{2h}^5—$P2_1/C$；$a_0 = 0.948\text{nm}$，$b_0 = 1.203\text{nm}$，$c_0 = 0.321\text{nm}$，$\beta = 98°$。$z = 4$。

[形 态] 斜方柱晶类，$C_{2h}-2/m(L^2PC)$。晶体少见，通常呈柱状、针状和纤维状。集合体呈晶簇状、肾状、葡萄状、皮壳状、充填脉状、粉末状、土状等。在肾状集合体内部具有同心层状或放射纤维状的特征，由深浅不同的绿色至白色组成环带。土状孔雀石称为铜绿（或称石绿）。

[物理性质]一般为绿色，但色调变化较大，从暗绿、鲜绿到白色 浅绿色条痕 玻璃至金刚光泽，纤维状者呈丝绢光泽 解理平行$\{\bar{2}01\}$完全，平行$\{010\}$中等 硬度 3.5～4，密度 4.0～5.0；性脆。

[成因产状] 孔雀石是含铜硫化物矿床氧化带中的风化产物，形成的反应式如下：

$$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4$$

$$2CuSO_4 + 2CaCO_3 + H_2O \rightarrow Cu_2(CO_3)(OH)_2 + 2CaSO_4 + CO_2$$

常与蓝铜矿、辉铜矿、赤铜矿、自然铜、氯铜矿、针铁矿等共生。

[鉴定特征] 以其颜色、形态及加冷稀盐酸起泡为特征。

[用途] 大量产出时可炼铜。质纯色美的孔雀石可作装饰品及艺术品。粉末可作绿色颜料。孔雀石可作为铜矿的找矿标志。

105.蓝铜矿(石青) Azurite $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$

[化学组成] CuO 69.24, CO_2 25.53, H_2O 5.23。成分相当稳定。

[晶体结构] 单斜晶系，$C_{2h}^5-P2_1/C$; $a_0 = 0.500nm$, $b_0 = 0.585nm$, $c_0 = 1.035nm$, $\beta = 92°20'$. $z = 2$。

[形态] 晶体呈短柱状或厚板状 (图 9-50)。集合体为致密粒状,放射状,有时呈土状及皮壳状。

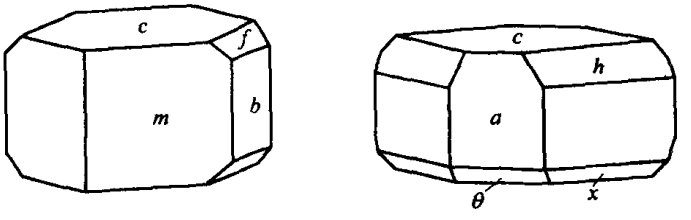


图 9-50 蓝铜矿的晶体

[物理性质]深蓝色或浅蓝色 条痕浅蓝色 玻璃至金刚光泽,土状块体呈土状光泽 解理平行{011}完全 贝壳状断口 硬度 3.5~4;密度 3.7~3.9;性脆。

[成因产状] 产于铜矿床氧化带、铁帽及近矿围岩的裂隙中，是一种次生矿物，常与孔雀石共生或伴生，其形成一般稍晚于孔雀石，但有时也被孔雀石所交代。

蓝铜矿因风化作用,使 CO_2 减少，含水量增加易转变为孔雀石，以致孔雀石依蓝铜矿呈假象。故蓝铜矿的分布没有孔雀石广泛。

[鉴定特征] 颜色、产状及遇冷稀盐酸起泡为特征。

[用途] 同孔雀石。

10　卤化物矿物大类

10.1　概述

卤化物矿物是卤族元素氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)与惰性气体型离子 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等组成的化合物,此外,还有部分铜型离子 Ag、Cu、Pb、Hg 等元素，不过它们组成的卤化物在自然界极为少见，只有在特殊的地质条件下才能形成。某些卤化物还含有 $(OH)^-$ 或 H_2O 分子。目前已知的卤化物矿物约有一百余种，其中主要是氟化物和氯化物，而溴化物和碘化物少见。

卤化物矿物的晶体结构,主要有氯化钠型、萤石型、闪锌矿型。在晶体结构中,由于阳离子性质的不同所存在的键型也就不同。由惰性气体型离子组成的卤化物具有典型的离子键,例如石盐的晶体结构[图 10-1(a)],而由铜型离子组成的卤化物中,则表现为共价键[图 10-1(b)]。在卤化物中由于阴离子 F^-(0.123nm)和 Cl^-(0.172nm) 的离子半径和负电性差异大，从而决定了在形成化合物时对阳离子具有选择性，F^- 的半径小,它主要与 Ca^{2+}、Mg^{2+}等结合形成稳定的化合物,而 Cl^- 半径较大,则与 K^+、Na^+等结合形成化合物。它们所形成的矿物性质也有较大的差异。

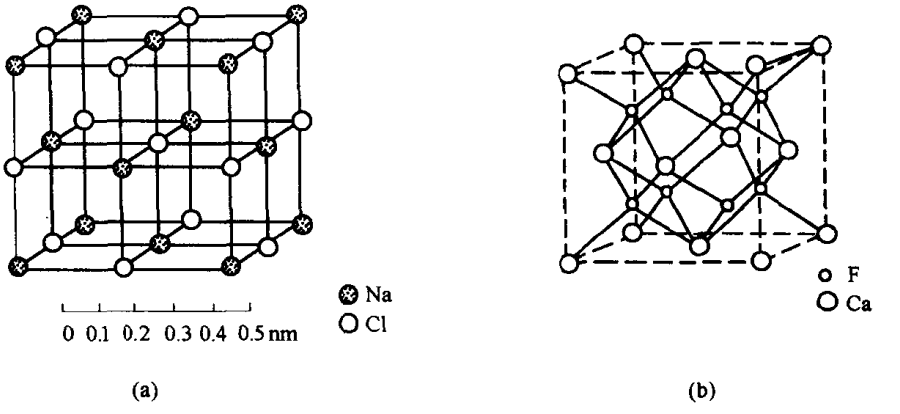


图 10-1　石盐的晶体结构(a)和萤石的晶体结构(b)

由惰性气体型离子所组成的卤化物,一般透明无色、呈玻璃光泽、硬度低、密度小、熔点和沸点低、易溶于水、异电性差 而由铜型离子所组成的卤化物,一般显浅色,透明度降低、金刚光泽、硬度较大、密度增大,熔点和沸点高,不溶于水、导电性增强。

卤化物主要在热液作用和外生作用中形成。在热液过程中往往形成大量的萤石。外生作用下，在干旱的内陆盆地、泻湖海湾环境中，形成大量氯化物矿物的沉淀和聚积。现今绝大部分的 Cl、Br、I 集中于海水中。

10.2　分述

本大类矿物在自然界以氯化物矿物分布最广，分布有限的是氟化物矿物，而溴化物矿物和碘化物矿物在自然界少见。这里仅将主要的常见矿物分述如下。

106.萤石 Fluorite CaF_2

[化学组成] Ca 51.1,F 48.9。稀土元素(主要是 Th、Ce、U)和 Y 可以类质同象形式代替 Ca，也可以吸附形式赋存在萤石的裂隙中，或成独立的矿物以固体包裹体形式存在于萤石中。此外,也常含有 Fe_2O_3、Al_2O_3、SiO_2 和沥青物质(乌黑色,加热有臭味)等混入物。

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^5-Fm3m；$a_0=0.545$nm。$z=4$。晶体结构[图 10-1(b)]可看成钙离子作立方最紧密堆积，氟离子充填在晶胞的全部四面体空隙中。钙离子的配位数为 8,氟离子的配位数为 4。这种结构特称之为萤石型结构，系晶体化学中的典型结构之一。{111}面网方向具相邻的同号离子层，导致八面体完全解理。

[形态] 六八面体晶类，$O_h-m3m(3L^44L^36L^29PC)$。萤石常呈立方体、八面体和菱形十二面体晶形，以及由它们所组成的聚形。立方体晶面常出现与棱平行的嵌木地板式条纹,常依{111}成穿插双晶(图 10-2)。集合体呈块状、致密状。

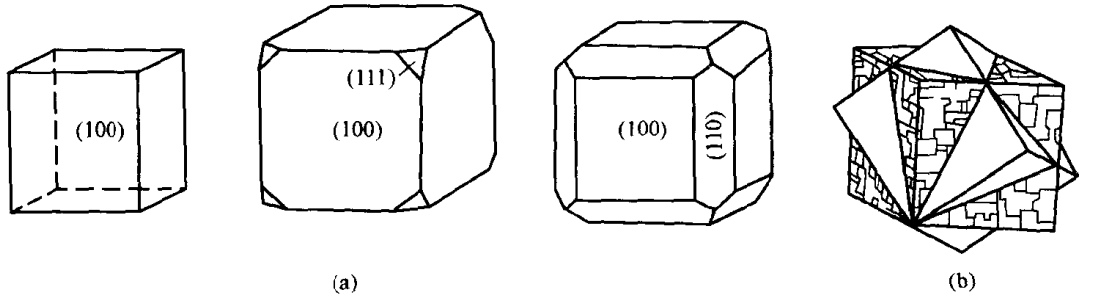


图 10-2 萤石的晶形(a)及双晶(b)

[物理性质] 纯者无色透明，但经常呈绿色和紫色，此外亦有黄色、蓝色及紫黑色等。当加热后颜色可消失,受伦琴射线照射后又可恢复原色 玻璃光泽 在阴极射线下发荧光,某些变种加热后发荧光 解理平行{111}完全 硬度 4 密度 3.18(含 Y、Ce 者密度增大,钇萤石密度 3.3) 性脆 可具有放射性(含放射性元素)。

[成因产状] 萤石是一种多成因的矿物。在内生作用中，萤石主要由热液作用形成，与中低温的金属硫化物和碳酸盐共生。沉积型成因的萤石成层状与石膏、硬石膏、方解石和白云石共生，或作为胶结构以及砂岩中的碎屑矿物产出。此外，还有次生成因的萤石，多产于萤石矿体的裂隙或空洞中呈葡萄状、钟乳状或皮壳状,亦可有立方体晶簇。

[鉴定特征]以其晶形、解理、硬度、颜色易鉴别。此外进行荧光、热光试验也可辅助鉴别。

[用途] 萤石用途极为广泛，它是冶金工业，化学工业，硅酸盐工业及其他部门的重要原料。例如在炼钢工业中做助熔剂；在化学工业中提取氟元素、制氢氟酸；在玻璃工业做腐蚀剂等。无色透明萤石用于光学仪器的透镜和棱镜。

107.石盐 Halite NaCl

[化学组成] Na 39.4,Cl 60.6。常含有卤水、气泡,泥质和有机质等机械混入物。

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^5-Fm3m；$a_0=0.5628$nm。$z=4$。晶体结构为 NaCl 型。Cl 成立方最紧密堆积，Na^+ 填充其八面体空隙，典型离子键。

[形态] 晶体常呈立方体。集合体呈粒状、致密块状或疏松盐华状。我国青海柴

达木盆地达布逊盐湖产石盐颗粒直径为 3～4cm，呈珠状集合体，俗称珍珠盐。

[物理性质] 无色透明者少见，因含杂质而呈各种颜色；含多量包裹体而呈白色；含泥质而呈灰色，含氢氧化铁、氧化铁分别呈黄色和红色，含有机质而呈褐色或黑色 玻璃光泽，风化后呈油脂光泽 解理平行{100}完全 硬度 2～2.5 密度 2.1～2.2；性脆 易溶于水，有咸味。

[成因产状] 石盐是典型的化学沉积型矿物。在干热气候条件下，它沉淀于盐湖和海滨浅水泻湖中。常与钾盐、光卤石、食盐、硬石膏、芒硝等共生或伴生。按产状可分为 滨海泻湖—海盐 内陆湖泊—池盐(如柴达木盆地等)卤水或溶解下渗成卤水—井盐 古代大陆性气候形成的岩盐(如四川，江西等产地)。

[鉴定特征] 晶形、硬度、解理，易溶于水，味咸为特征。

[用途] 为不可缺少的食料和食物防腐剂。也是制取金属钠、盐酸和其他多种化学产品的原料。带蓝色的石盐可以作为寻找 KCl 的标志。

108. 钾盐 Sylvite KCl

[化学组成] K 52.5，Cl 47.5。常含有微量的 Br、Rb、Cs 等类质同象混入物和气态、液态包裹物(N_2、CO_2、H_2、CH_4及 He)及石盐、赤铁矿等固态包裹体。

[晶体结构] 等轴晶系，O_h^5-Fm3m；$a_0=0.6277$nm。$z=4$。NaCl型结构。

[形态] 晶体常呈立方体，或立方体与八面体所组成的聚形（图 10－3）。集合体通常为粒状或致密块状，偶成柱状、针状、皮壳状。

[物理性质]纯净者无色透明，含细微气泡者呈乳白色，含细微赤铁矿者呈红色 玻璃光泽 解理平行{100}完全 硬度 1.5～2 密度 1.97～1.99 性脆 易溶于水 味苦咸且涩。烧之火焰呈紫色。

[成因产状]与石盐相似，产于干涸盐湖中，位于盐层之上，其下为石盐、石膏、硬石膏等。

[鉴定特征] 与石盐相似，以味苦咸且涩和烧之火焰呈紫色为特征。

[用途] 用于制造钾肥和化学工业上制取各种含钾化合物。

109. 光卤石 Carnallite $KMgCl_3\cdot6H_2O$

[化学组成] K 14.1，Mg 8.7，Cl38.3，H_2O 38.9。类质同象混入物有 Br、Rb、Cs，偶尔有 Li和 Ti。机械混入物以石盐、钾盐、硬石膏和赤铁矿等为常见，此外常含有黏土、卤水以及 N_2、H_2、CH_4 等包裹体。

[晶体结构] 斜方晶系，D_{2h}^6-Pnma；$a_0=0.956$nm，$b_0=1.605$nm，$c_0=2.256$nm。$z=12$。

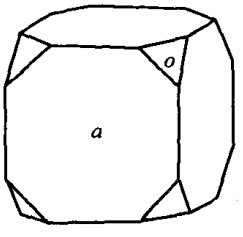


图 10－3 钾盐的晶形
a—{100}，o—{111}

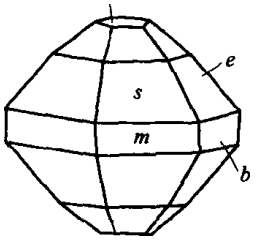


图 10－4 光卤石的晶体

[形态] 斜方双锥晶类，$D_{2h}-mmm(3L^{2}3PC)$。晶体呈假六方锥形（图 10-4），但很少见。通常成粒状或致密块体。

[物理性质] 纯净者无色透明，常因含细微氧化铁呈红色，含氢氧化铁混入物而显黄褐色 新鲜断面呈玻璃光泽，在空气中变暗呈油脂光泽 无解理 硬度 2～3；密度 1.60 ；性脆 ；具强潮解性，易溶于水，溶于水时发出特殊的碎裂声，味辛辣、苦咸 ；具强荧光性。

[成因产状] 是富含 K、Mg 的盐湖中蒸发作用最后形成的矿物之一，因此它出现在盐层的最上部，常与钾盐、石盐、杂卤石、泻利盐等伴生。

[鉴定特征]常与石盐和钾盐共生，以其在空气中极易潮解，味辛辣、苦咸，无解理，强荧光性可与石盐、钾盐相区别。此外，还可用水浸法鉴别，即将矿物置于载玻片上，加一滴水，即分解生成中间产物一细小的钾盐立方体晶形。

[用 途] 用于制造钾肥和钾的化合物，亦是提取金属镁的有用矿物。

Ⅲ 矿　　石

11 总　　论

矿石是地球上各种成矿作用的产物，是具有经济价值的特殊岩石。因此，要研究矿石，首先必须了解一些有关地球、成矿作用及岩石等方面的知识。

11.1 地球概述

11.1.1 地球的时空概念

地球是太阳系中的一个成员，属九大行星之一。太阳系以太阳为核心，向外依次分布着水星、金星、地球、火星、木星、土星、天王星、海王星和冥王星。九大行星都绕太阳公转，从北极天空俯视，它们都是逆时针方向运行的，这叫做行星公转的共向性。各行星的轨道平面都接近地球的轨道平面，除了冥王星外，其间的交角都小于 8°，这叫做行星轨道的共面性。

由于靠近太阳的水、金、地、火四颗行星的物理特征近似地球，故统称为“类地行星”。它们体积较小，密度较大，含重元素多，卫星较少，有固体表面。离太阳较远的木星、土星、天王星和海王星的物理特征类似木星，故统称为“类木行星”。它们体积较大，密度较小，轻元素尤其是气体元素较多，卫星也较多，没有固体表面。冥王星距太阳最远，按位置应属类木行星，但它的体积和物理性质与地球更接近。

在体积上，九大行星可以分为三类。木星和土星为大星，天王星和海王星属中星，类地行星和冥王星属小星。其中最大的木星竟比最小的水星大 73500 倍。

关于地球的年龄，一般认为至少已有 46 亿年。在漫长的地史过程中，地球上发生着沧海桑田的变化。生命也从无到有，从低级到高等，不断繁衍和进化。地质学家以生物化石、同位素以及构造运动等为依据，将地球历史划分为一系列时期和阶段，编制出地质年代表(表 11－1)。全世界使用的地质年代表虽不完全统一，但一般都是划分为 5 个“代”，每个代再划分为若干个“纪”，各个纪又分为几个“世”。与代、纪、世相对应的岩石地层称为界、系和统。

地质年代表是按人类现有的认识程度对地球历史建立的档案，有了它，各种成岩成矿作用都可以追踪和归属于一定的地质时期。

11.1.2 地球的内部构造

地球是一个不很精确的旋转椭球体，其赤道半径为 6378.140km，两极半径为 6356.755km，平均半径为 6371.004km。对于如此巨大的实心球体，要准确地了解其内部构造是非常困难的。当前，人类仅能获取地壳浅部的直接资料，世界最深的钻孔只不过是 12km 左右。根据地震波、重力、地磁、地电、地热等间接信息，显示地球内部具有层圈构造。从地

表到地心，可分为地壳、地幔和地核三大层圈(图 11－1)。地壳与地幔之间的分界面称为莫霍面，地幔与地核之间的分界面称为古登堡面。

表 11－1 地质年代表

地质时代(地层系统及代号)				同位素年龄值 Ma	构造阶段(及构造运动)	生物界	
宙(宇)	代(界)	纪(系)	世(统)			植物	动物
显生宙	新生代(界 Kz)	第四纪(系)Q	全新世(统 Q_h)	0.01	新阿尔卑斯构造阶段(喜马拉雅构造阶段)	被子植物繁盛	出现人类
			更新世(统 Q_p)	2.5			哺乳动物与鸟类繁盛
		第三纪(系 R) 新第三纪(系)N	上新世(统 N_2)				
			中新世(统 N_1)	23			
		第三纪(系 R) 老第三纪(系)E	渐新世(统 E_3)				
			始新世(统 E_2)				
			古新世(统 E_1)				
	中生代(界 Mz)	白垩纪(系)K	晚白垩世(统 K_2)	65	老阿尔卑斯构造阶段 燕山构造阶段	裸子植物繁盛	爬行动物繁盛
			早白垩世(统 K_1)				
		侏罗纪(系)J	晚侏罗世(统 J_3)	135			
			中侏罗世(统 J_2)				
			早侏罗世(统 J_1)				
		三叠纪(系)T	晚三叠世(统 T_3)	205	印支构造阶段		
			中三叠世(统 T_2)				
			早三叠世(统 T_1)				
	古生代(界 Pz)	二叠纪(系)P	晚二叠世(统 P_2)	250	(海西)华力西构造阶段	蕨类及原始裸子植物繁盛	两栖动物繁盛
			早二叠世(统 P_1)				
		石炭纪(系)C	晚石炭世(统 C_2)	290			鱼类繁盛
			早石炭世(统 C_1)				
		泥盆纪(系)D	晚泥盆世(统 D_3)	355		裸蕨植物繁盛	
			中泥盆世(统 D_2)				
			早泥盆世(统 D_1)				
		志留纪(系)S	晚志留世(统 S_3)	410	加里东构造阶段	藻类及菌类植物繁盛 真核生物进化	海生无脊椎动物繁盛
			中志留世(统 S_2)				
			早志留世(统 S_1)				
		奥陶纪(系)O	晚奥陶世(统 O_3)	439			
			中奥陶世(统 O_2)				
			早奥陶世(统 O_1)				
		寒武纪(系)∈	晚寒武世(统 $∈_3$)	510			
			中寒武世(统 $∈_2$)				
			早寒武世(统 $∈_1$)				
隐生宙	元古代(界 Pt)	震旦纪(系)Z	晚震旦世(统 Z_2)	570			裸露无脊椎动物出现
			早震旦世(统 Z_1)	700			
				800			
				1000	晋宁运动		
				1800	吕梁运动	原核生物	
				2500	阜平运动		
	太古代(界 Ar)			3100			
				3850			
				4600			生命现象开始出现

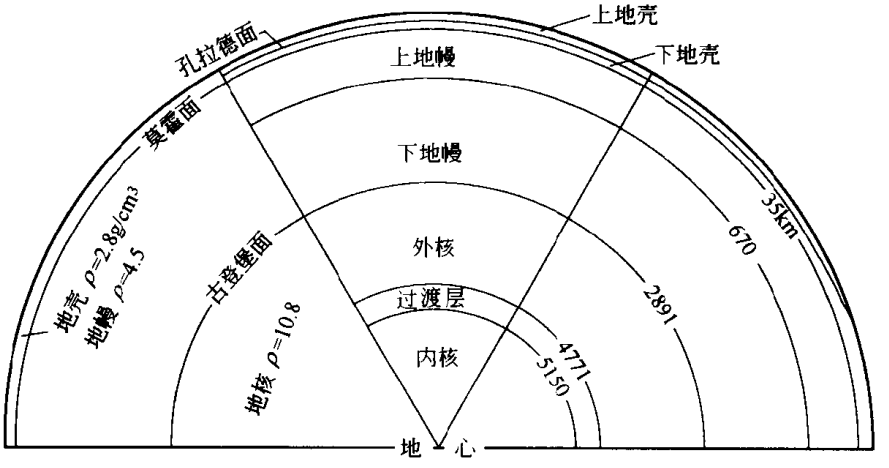


图 11－1　地球内部层圈构造示意图

地壳的平均厚度为 35km 左右，平均密度为 2.8g/cm³。地壳又可分为两层，上地壳也叫硅铝层，平均密度为 2.7g/cm³，由沉积岩、岩浆岩和变质岩组成。下地壳又叫硅镁层，平均密度为 2.9g/cm³，由岩浆岩和变质岩组成。地壳上、下层之间的界面称为孔拉德面。在大陆地区，地壳同时存在硅铝层和硅镁层，但大洋区只有硅镁层，而没有硅铝层。

地幔的深度大致为 35～2891km，也可分为上下两层，上地幔的深度为 35～670km，其中 80～220km 处称为软流层，或叫低速层。由于地震横波在该带的一些地区不能通过，纵波的速度明显降低，故推测软流层中的物质可能呈熔融状态。下地幔的深度为 670～2891km，密度为 5.1g/cm³，由固态物质组成。

地核的深度从 2891km 直至地心，可分为外核、过渡层和内核 3 个部分。由于地震波横波不能通过外核，故推测外核呈液态状态。地核的平均密度达 10.83g/cm³，推测其成分以铁为主，并有部分镍。所以地核也称为铁镍核。

11.1.3　地壳的物质组成

元素周期表中的元素，除了人造元素外，都能在地壳中发现。然而元素在地壳中的含量极不一致，如含量最高的氧为 46%左右，而含量最低的氦仅为 1.6×10^{-9}%。元素在地壳中的丰度值称为克拉克值，以此纪念美国学者克拉克 1924 年首次提出化学元素在地壳中的平均含量。

地壳主要由十种元素组成，它们是氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁、钛和氢。这十种元素占地壳的 99%以上，其中氧约占一半，硅占四分之一左右(表 11－2)。

表 11－2　地壳中十种主要化学元素的丰度值／%

元　素	克拉克、华盛顿 (1924 年)	费尔斯曼 (1933～1939 年)	泰　勒 (1964 年)	苗　松 (1966 年)
O	49.52	49.13	46.40	46.60
Si	25.75	26.00	28.15	27.72
Al	7.51	7.45	8.23	8.13

续表 11-2

元　素	克拉克、华盛顿（1924年）	费尔斯曼（1933～1939年）	泰　勒（1964年）	苗　松（1966年）
Fe	4.70	4.20	5.63	5.00
Ca	3.39	3.25	4.15	3.63
Na	2.64	2.40	2.36	2.83
K	2.40	2.35	2.09	2.59
Mg	1.94	2.35	2.33	2.09
Ti	0.58	0.61	0.57	0.44
H	0.88	1.00	-	0.14
合　计	99.31	98.74	99.91	99.17

地壳的矿物成分十分复杂，目前已发现有3000多种矿物。和元素一样，矿物在含量上的差异也十分悬殊。地壳中含量最高的四种矿物是斜长石、钾长石、石英和辉石，这四种矿物约占地壳的四分之三，其中长石占二分之一左右。组成地壳的主要矿物如表11－3所示。

表11－3　组成地壳的主要矿物含量

矿物类别	矿物名称	百分含量	分类含量
硅酸盐类	斜长石	39	79.6
	钾长石	12	
	辉石	11	
	角闪石	5	
	云　母	5	
	黏土矿物	4.6	
	橄榄石	3	
氧化物类	石　英	12	13.5
	磁铁矿、钛铁矿	1.5	
碳酸盐类	方解石	1.5	2.4
	白云石	0.9	
其他矿物		4.5	4.5

11.2　成岩、成矿作用概论

在一定的自然条件下，形成岩石的地质作用称为成岩作用。如果形成岩石的过程中，伴随有矿产的形成，则称为成矿作用。可见，成岩作用和成矿作用是统一地质作用中的两个方面，即岩石和矿石是统一地质作用的两种产物。成岩作用是非常普遍的地质现象，而成矿作用是比较特殊的地质现象。在地球的演化过程中，只有当分散在地壳和上地幔中的元素在迁移过程中发生富集，才有可能形成矿石。所以，自然界矿石比岩石少得多。

下面对成矿作用做一介绍。按作用的性质和能量来源，成矿作用可划分为内生成矿作用、外生成矿作用和变质成矿作用三大类，每一类成矿作用都可形成相应的矿产。

11.2.1 内生成矿作用

内生成矿作用是指主要由地球内部热能导致矿床形成的各种地质作用。地球内部热能包括放射性元素的蜕变能、地幔及岩浆的热能、以及重力场引起的物质调整过程中释放出的位能等。除了火山喷发和到达地表的温泉外，内生成矿作用都是在地下不同深度、压力、温度和地质构造条件下进行的。因此，这种作用既复杂多样，又不能被人们直接观察到。总的说来，内生成矿作用多数是在较高的温度和较大的压力下、在地壳深处进行着。

按物理化学条件的差异，内生成矿作用可分为岩浆成矿作用、伟晶岩成矿作用及气化一热液成矿作用等类型。

11.2.2 外生成矿作用

在以太阳能为主要能量的影响下,在岩石圈上部、水圈、大气圈和生物圈的互相作用过程中,导致在地壳表层形成矿床的各种地质作用称为外生成矿作用。除了太阳辐射能外,外生成矿作用也有部分生物能和化学能的参与。

外生成矿作用基本上是在常温常压下进行的，其成矿物质主要来源于地表岩石和矿石的风化物、生物有机体及火山喷发物。如铝硅酸盐风化分解可形成黏土矿物和盐类矿物；铁硅酸盐风化分解可形成铁矿床。生物是形成某些外生矿床的重要原因，生物吸收了土壤、水和空气中的各种无机盐类、CO_2 和 H_2O 等，并把这些物质转化为生物有机体中的碳氢化合物，在生物的骨骼、甲壳、鳞片及排泄物中也富集有某些元素。生物死亡后，在一定的环境中,大量聚集的生物遗体便可形成各种矿产,如煤、石油和磷块岩等。

根据成矿环境的不同，可将外生成矿作用分为风化成矿作用和沉积成矿作用两大类。

11.2.3 变质成矿作用

因地质环境的改变,尤其是经过深埋或其他热动力作用,原先形成的岩石或矿石会发生各种变化,表现为矿物成分、化学成分、结构构造以及物理性质等方面的改变,发生某种有用物质的富集或岩石性质的优化，从而形成矿床；或者强烈改造原来的矿床，使其成为具有另一种工艺性质的矿床，这种地质作用称为变质成矿作用。变质成矿作用的能量主要来自地球内部。所以,从本质上说,变质成矿作用仍属于内生成矿作用的范畴。

变质成矿作用一般是在较高温度和压力的地质环境中进行，并伴随有化学活动性流体的参与。变质成矿作用形成的矿石的一个重要特征就是具有新生变质矿物和典型变质构造。

按发生变质成矿作用的地质环境,可将变质成矿作用分为三种类型,它们是接触变质成矿作用、区域变质成矿作用和混合岩化成矿作用。

11.3 岩石的类型

岩石是在各种不同的地质作用下，由造岩矿物形成的集合体。岩石可以由一种矿物形成,如纯度高的大理岩由方解石组成。但多数岩石是由两种以上的矿物组成的,如花岗岩主要由长石、石英和云母等矿物组成。有的岩石组分很复杂，如矽卡岩中可含有几十种矿物。

岩石是地壳的主要组成部分。在地壳中各种各样的岩石可根据其形成作用分为三大

类,即沉积岩、岩浆岩和变质岩。

11.3.1 沉积岩

沉积岩是在地表形成的一种地质体,是在常温常压下由风化作用、生物作用和火山作用形成的物质经过沉积与石化等作用而成的岩石。

沉积岩主要由以下六类(种)矿物组成,按含量由高到低依次为石英和玉髓、碳酸盐、云母和绿泥石、长石、高岭石等黏土矿物、氧化铁矿物。以上矿物约占沉积岩平均矿物含量的97%,其中石英约占30%,碳酸盐占20%左右,云母和绿泥石接近20%。除了成分上的特征外,沉积岩还有两个典型的特征:一是沉积岩中常含有生物化石;二是常具有各种各样的成层构造和层面构造。如层理构造是沉积岩的基本构造特征;波痕、干裂和足迹等层面构造则是沉积岩特有的构造。

最常见的沉积岩有以下一些:

(1)砾岩和角砾岩。直径大于2mm的岩石碎屑称为角砾,如角砾经流水长期搬运磨蚀或波浪的往返搬运磨蚀,被磨去了棱角则称为砾石。角砾被硅质、钙质、铁质或泥质等物质胶结在一起时就成为角砾岩,而砾石被胶结时称为砾岩。沉积岩中,砾岩比角砾岩更普遍。

(2)砂岩和粉砂岩。沉积岩中,将粒度为2~0.0625mm的碎屑物含量占50%以上的岩石称为砂岩,将粒度为0.0625~0.0039mm的碎屑物含量占50%以上的岩石称为粉砂岩。砂岩的主要成分是石英,次为长石和岩屑;粉砂岩的主要成分仍为石英,其次是长石和云母,岩屑极少见。自然界砂岩比粉砂岩更常见。

(3)页岩和泥岩。页岩和泥岩属于黏土岩类,指直径小于0.01mm的极细颗粒组成的岩石。如果岩石显现很薄的层理,即页理,就称为页岩,否则称为泥岩。黏土岩类是沉积岩中分布最广的一类岩石,约占沉积岩总体的60%,其中页岩和泥岩是黏土岩的主要岩石类型,它们的成分以黏土矿物和粉砂(石英、长石、云母等)为主。

(4)石灰岩和白云岩。属于碳酸盐岩,以方解石为主的沉积岩称为石灰岩,以白云石为主时称为白云岩。在自然界中,也常见两种岩石的过渡类型,如白云质灰岩。碳酸盐岩在地壳中的分布仅次于黏土岩和砂岩,约占沉积岩总面积的20%。在中国碳酸盐岩特别发育,约占沉积岩总面积的55%。

11.3.2 岩浆岩

由岩浆冷凝结晶而成的岩石称为岩浆岩,或叫火成岩。

岩浆岩中最主要的矿物成分是长石、石英、普通辉石和云母。这四种矿物约占岩浆岩总成分的90%,其中长石约占50%,石英占20%左右。

按生成环境,岩浆岩可以分为两大类。岩浆侵入在地下一定深度内形成的岩石称为侵入岩,它又可分为深成岩和浅成岩两个亚类;岩浆喷到地表冷凝结晶而成的岩石则称为喷出岩,或叫火山岩。根据岩浆中SiO_2的含量,岩浆岩又可分为超基性岩($SiO_2 < 45\%$)、基性岩($SiO_2 = 45\% \sim 52\%$)、中性岩($SiO_2 = 52\% \sim 65\%$)和酸性岩($SiO_2 > 65\%$)。岩浆岩还具有不同的产状,即根据岩体的大小和形状等特征,将岩浆岩体分为岩床、岩株、岩盘、岩盆、岩脉、岩被等一系列类型。

岩浆岩常具有粒状结构(侵入岩)、斑状结构(超浅成岩)以及各种流动构造和气孔构造

(喷出岩)等结构构造。

最常见的岩浆岩如下：

(1)花岗岩和流纹岩。属于酸性岩。为同类岩浆在不同环境下形成的两种岩石，花岗岩为深成岩,流纹岩为喷出岩。矿物成分以石英、正长石和酸性斜长石为主,次为云母和角闪石。与花岗岩有关的矿产较多，如 Au、Ag、W、Sn、Fe、Cu、Pb、Zn、Mo、Bi、Be、Hg、Sb、Nb、Ta 和稀土元素、宝石等。花岗岩在大陆地壳中分布极广,几乎占陆壳所有岩浆岩的一半以上。

(2)闪长岩和安山岩。属于中性岩。为同种岩浆的两种产物，闪长岩是深成岩，安山岩为喷出岩。矿物成分以斜长石和角闪石为主，其次是辉石和黑云母。

(3)辉长岩和玄武岩。属于基性岩。两种岩石由同种岩浆形成，辉长岩为深成岩，玄武岩为喷出岩。两者之间还有一种浅成相岩石，称为辉绿岩。矿物成分以基性斜长石和辉石为主，次为黑云母和角闪石。玄武岩是分布最广、体积最大的一类喷出岩，其中可产铜、铁、钴及玛瑙、冰州石等矿产,玄武岩还是铸石的理想原料。

(4)橄榄岩。属于超基性岩。新鲜岩石呈橄榄绿色，但易变成黑色。矿物成分以橄榄石和辉石为主，并有少量角闪石。橄榄岩属于深成岩，形成这类岩石的岩浆通常不喷出地表。

以上四类岩石,从花岗岩到橄榄岩,由于浅色矿物逐渐减少,暗色矿物不断增加,使岩石的颜色依次变深，从灰白色向绿黑色过渡。

11.3.3 变质岩

变质岩是地壳发展过程中，原先已存在的各种岩石在特定的地质和物理化学条件下所形成的具有新的矿物组合和结构构造的岩石。

变质岩的矿物成分比沉积岩或岩浆岩复杂得多。这是因为变质岩在继承原岩矿物成分的基础上,又形成了许多新生变质矿物、如硅灰石、符山石、蓝晶石、红柱石、矽线石、刚玉、堇青石、十字石、方柱石等等。变质岩常具有特征的结构构造,如各种变余结构和变晶结构,以及变余构造和变成构造等。

最常见的变质岩如下：

(1)板岩。它指原岩矿物成分基本没有重结晶的泥质或粉砂质变质岩以及部分中酸性凝灰质岩石的变质产物，属于低级变质岩。岩性较致密，常有密集的劈理，具特征的板状构造。新生矿物较少。根据颜色或所含杂质的不同可进一步分为碳质板岩、钙质板岩、硅质板岩及凝灰质板岩等。

(2)千枚岩。它指原岩矿物成分普遍发生重结晶的泥质或粉砂质变质岩以及部分中基性火山岩经低级区域变质而成的岩石。千枚岩的变质程度比板岩深，出现较多的新生矿物具千枚状构造。典型矿物组合为 绢云母 + 石英 + 钠长石 + 绿泥石。绢云母细片常使岩石呈现出丝绢光泽。

(3)片岩。它是一种有明显片理构造的中等变质程度的岩石。原岩类型多样，可以是超基性岩、基性岩、火山凝灰岩、含杂质的砂岩、泥灰岩或泥质岩等。片岩主要由云母、绿泥石和滑石等片状矿物平行排列而成,并有一定量的柱状矿物(阳起石、透闪石、普通角闪石)和粒状矿物(石英、长石等)。

(4)片麻岩。它是指具有中粗粒鳞片粒状变晶结构，片麻状、条带状或条痕状构造的较深变质程度的岩石。组成矿物以长石、石英和云母为主，且长石多于石英，长英质矿物含量

大于 50%.

(5)石英岩。乳白 -灰白色，是一种由石英砂岩变质而成的岩石。以石英为主要矿物，岩石致密坚硬。质纯时可作玻璃原料。

(6)大理岩。由石灰岩经区域变质或接触变质作用而成。主要矿物是方解石。与原岩石灰岩相比，主要表现为矿物的重结晶，而成分基本无变化。白色细粒的大理岩称为汉白玉。

11.4 矿石及其相关概念

矿石是由矿物组成的，矿物又是由元素组成的。矿石的自然聚集便构成矿体，若干矿体组成矿床。此外，矿石与岩石之间也存在密切联系。如前所述，矿石是具有经济价值的特殊岩石。矿石与元素、矿物、矿体、矿床以及岩石等概念之间的关系可用图 11 - 2 表示。有关矿物和岩石前面已分别作了讨论，下面主要论述矿石、矿体和矿床 3 个基本概念及相关内容。

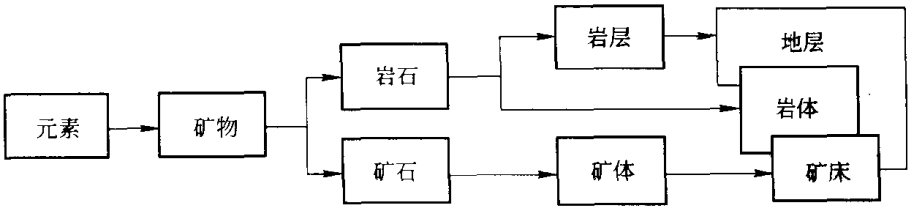


图 11 - 2 矿石与相关概念的关系示意图

11.4.1 矿石的概念

矿石是从矿体中开采出来的满足以下两个要求之一的矿物集合体。对矿石的一个要求是从中可提取有用组分(元素、化合物或矿物)。如从金矿石中提取 Au(元素),从盐矿石中提取 NaCl(化合物),从金刚石矿石中提取金刚石(矿物)等 对矿石的另一个要求是它必须具有某种可被利用的性能，或者说可用作某种材料或原料。如煤具有燃烧性能，可用作燃料 优质的大理石或花岗石具有装饰性能,可用作建筑材料 硅藻土具有吸附等性能,可用作过滤材料等。因此，煤、优质大理石和花岗石以及硅藻土也都是矿石。

矿石一般由矿石矿物和脉石矿物两部分组成。矿石矿物也称有用矿物，是指可被利用的金属或非金属矿物。矿石中可以只有一种矿石矿物，如铬矿石中的铬铁矿，也可以有几种矿石矿物，如铜矿石中的黄铜矿、斑铜矿和孔雀石等。脉石矿物是指矿石中不能利用的矿物，故也称无用矿物。脉石矿物通常多于一种，如铬矿石中的橄榄石和辉石，铜矿石中的石英、绢云母和绿泥石等。脉石矿物主要是非金属矿物，有时也包括一些金属矿物，如金矿石中的黄铁矿，又如铜矿石中含量极低的方铅矿和闪锌矿，因无回收价值而被视作脉石矿物。可见，矿石矿物和脉石矿物的划分是相对的。随着迅速发展的工艺技术水平以及人类对新矿物原料的需求，当前不能利用的脉石矿物将来有可能成为矿石矿物。

11.4.2 矿石的品位

矿石中有用组分的单位含量称为品位，它是衡量矿石质量的最主要标准。品位可以分

为边界品位、工业品位和矿区平均品位等类型。边界品位是圈定工业矿体与围岩界限的最低品位；工业品位是指工业上可利用的矿段或矿体的最低平均品位，只有当矿段或矿体的平均品位达到工业品位时,才具有开采价值 矿区平均品位是指整个矿区工业矿石的总平均品位,用以衡量整个矿区矿石的贫富程度。

品位是矿床开采的重要工业指标。对于不同的矿种，品位差异十分悬殊。如富铁矿石一般要求 Fe 品位高于 50%,而金矿石若品位达到 0.0005%(5g/t)就可算富矿石了,两者品位相差十万倍。可见,不同的矿种需要不同的品位表示方法,通常有五种情况。

(1)普通金属矿石的品位是用金属元素 (如 Fe、Cu)或金属氧化物(如 WO_3、V_2O_5)的质量百分比表示。如某铁矿石的品位为 50%就表示 100kg 矿石中含有 50kg 铁。

(2)贵金属矿石的品位一般用金属元素质量的百万分比表示，符号用 g/t。如某金矿石的品位为 5g/t则表示 1t 金矿石中有 5g 金。

(3）非金属矿物原料的品位一般是以矿石中有用矿物或化合物的质量百分比表示。如萤石矿、明矾石矿及重晶石矿等矿石以矿物的质量百分比表示品位；盐类等矿石以化合物的质量百分比表示品位。

(4)砂矿的品位一般以每立方米含有用矿物的质量表示。如某砂锡矿锡石的品位为 1000g/m^3 表示每立方米砂矿中有 1kg 锡石。

(5）宝石矿常以每吨矿石含多少克拉宝石表示。如某金刚石矿石品位为 2ct/t,表示 1t 矿石中含有 2ct 金刚石。

必须指出,并非所有的矿石都需要品位指标,如装饰用的花岗石矿,主要以颜色、花纹、强度和块度等作指标，而没有品位的概念。

11.4.3 矿石的结构构造

矿石的结构是指矿石中矿物结晶颗粒的形状、大小及空间相互结合关系等特征,强调的是矿物的结晶颗粒。矿石的构造指矿石中矿物集合体的形状、大小及空间相互结合关系等特征，强调的是矿物集合体的特点。因此，结构是相对微观的特征，主要在显微镜下和手标本上观察，在显微镜下还可观察矿物的解理、双晶和环带等晶粒内部结构；构造是相对宏观的特征，主要在手标本和露头上观察。

研究矿石的结构构造具有地质和矿物加工两方面的意义。矿石的结构构造是在一定的地质环境和物理化学条件下形成的,通过研究可以提供成矿作用、矿床成因及找矿方面的信息。另一方面,通过研究有用组分在矿石中的赋存状态、有用矿物的粒度、形态和嵌布关系等特征，可为矿石的工业评价、选择最合理的技术加工工艺提供重要的基础资料。

常见的矿石结构见表 11－4。下面仅对最常见的几种结构作一简介。

表 11－4 矿石的常见结构类型

成因划分	结构类型
熔体和溶液的结晶结构	自形粒状结构　半自形粒状结构　他形粒状结构　海绵陨铁结构　共结边结构
溶液的交代结构	半自形粒状结构　他形粒状结构　文象结构　残余结构　骸晶结构　镶边结构　反应边结构　假象结构　网状结构

续表 11－4

成 因 划 分	结 构 类 型
固溶体分离结构	乳浊状结构　叶片状结构　格状结构　结状结构　文象结构
胶体物质重结晶结构	自形变晶结构　半自形变晶结构　不等粒变晶结构　花岗变晶结构　放射状变晶结构
沉积结构	碎屑结构　草莓结构　各种生物结构
结晶物质重结晶和动力结构	压碎结构　揉皱结构　花岗变晶结构　定向变晶结构

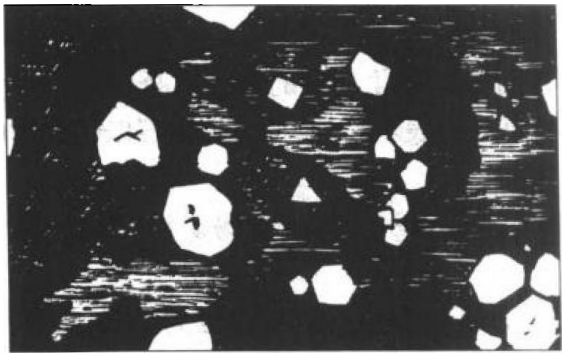


图 11－3　磁铁矿的自形粒状结构

(1)粒状结构。矿石中可以区分出单个晶粒。多数晶粒有完整的结晶外形时，称自形粒状结构(图 11－3) 多数晶粒形态不规则,无固定结晶外形时称他形粒状结构；界于以上两种情况之间者称为半自形粒状结构。

(2)交代结构。已结晶矿物的一部分被后期晶出的矿物替代，使其晶形残缺不全，形状复杂而不规则(图 11－4)。

(3)固溶体分离结构。固溶体俗称固体溶液，指在高温时为两种或两种以上的组分呈类质同象的混合物。温度下降时，这种混合物不稳定,会分解成两种或几种矿物。由此形成的结构称为固溶体分离结构,如乳浊状(图 11－5)、叶片状、格状和结状等结构。



图 11－4　柱状锡石被黄铜矿替代

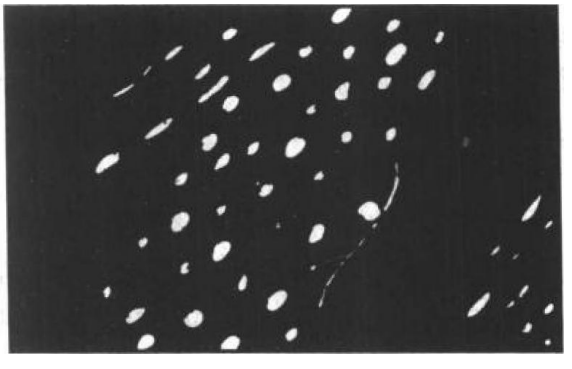


图 11－5　铁闪锌矿中的乳浊状磁黄铁矿

(4) 动力结构。它或称压力结构。指矿石形成后，受动力作用而使矿物发生变形或破碎而成的结构。塑性矿物常形成揉皱结构 [图 11－6(a)],脆性矿物则易形成压碎结构[图 11－6(b)]。

常见的矿石构造见表 11－5。从表 11－4 和 11－5 可以看出,不同的地质环境可以形成相同的矿石结构和构造，但多数结构构造能反映和指示生成环境，具有成因意义。下面介绍几种最常见的矿石构造。



图 11－6　方铅矿的揉皱结构(a)和黄铁矿的压碎结构(b)

表 11－5　矿石的常见构造类型

成因划分		构造类型
岩浆矿石构造	岩浆分异的矿石构造	浸染状构造　斑点状构造　斑杂状构造　块状构造　条带状构造　豆状构造
	喷出岩浆的矿石构造	气孔状构造　杏仁状构造　绳状构造　流纹状构造　块状构造　角砾状构造
气水热液矿石构造	充填矿石构造	脉状构造　网脉状构造　晶洞状构造　梳状构造　块状构造　角砾状构造
	交代矿石构造	浸染状构造　块状构造　条带状构造　脉状构造　网脉状构造　细脉浸染状构造
沉积矿石构造	胶体化学沉积矿石构造	鲕状构造　肾状构造　豆状构造　胶状构造
	生物化学沉积矿石构造	迭层石构造　纹层状构造　浸染状构造　块状构造
	火山沉积矿石构造	纹层状构造　条带状构造　角砾状构造　团块状构造
风化矿石构造		多孔状构造　蜂窝状构造　胶状构造　葡萄状构造　钟乳状构造　结核状构造　皮壳状构造　网脉状构造
变质矿石构造		片状构造　片麻状构造　皱纹状构造　条带状构造　眼球状构造　鳞片状构造　块状构造　变余构造

(1)浸染状构造。矿石中矿物以脉石矿物为主。少量的矿石矿物呈较均匀的星点状分布在脉石矿物的基质中(图 11－7)。矿石矿物含量很低时称为稀疏浸染状，含量大于 30% 时称为稠密浸染状构造。

(2)块状构造。矿石矿物含量大于 80%，颗粒大小较均匀，排列无方向性，组成无孔隙的致密块状集合体，这种矿石称为块状构造。

(3)条带状构造。矿石矿物集合体和脉石矿物集合体分别作单向延长，呈条带状相间出现(图 11－8)。

(4)脉状构造。矿石矿物集合体作两向延伸，呈脉状分布于脉石矿物基质中，组成脉的矿物可以是一种或数种。两组脉相互交切时称交错脉状构造，几组不规则的细脉交切成网

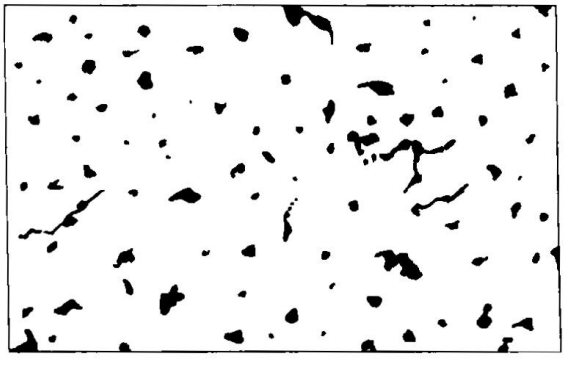


图 11－7　浸染状构造
铬铁矿浸染在橄榄石中

状时称网脉状构造(图 11－9)。

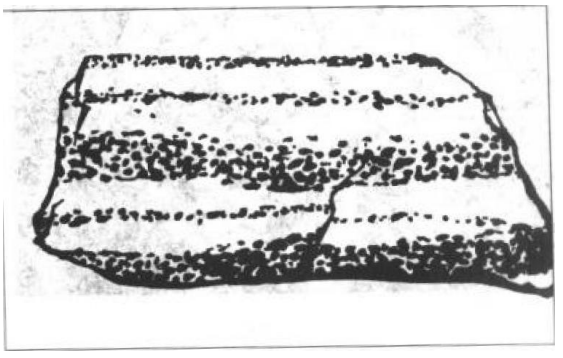


图 11－8　条带状构造
铬铁矿呈条带分布在橄榄石中

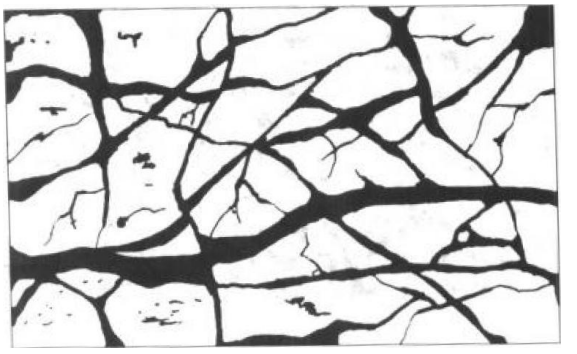


图 11－9　网脉状构造
褐铁矿呈网脉状穿插交代黄铜矿

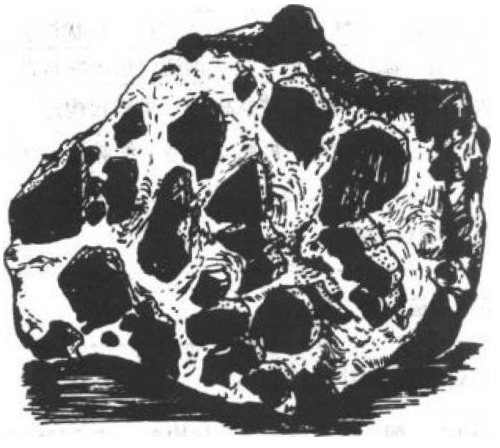


图 11－10　角砾状构造
磁铁矿呈角砾被泥质胶结

(5)角砾状构造。先形成的矿石或岩石破碎成角砾，被后形成的另一种矿物集合体胶结而成的构造。矿石矿物可以含在角砾中，也可以含在胶结物中(图 11－10)。

(6)胶状构造。矿物集合体主要为隐晶质或非晶质,形态复杂,表面具球状或瘤状凸起,断面呈弯曲同心环带，各环带界限不清，常为渐变关系。

11.5　矿体和矿床

11.5.1　矿体

矿体是由矿石组成的具有一定形状、规模和产状的地质体。矿体是采矿的对象，是矿床的主要组成部分。一个矿床通常包括数个甚至上百个矿体。

矿体的形状复杂多变。根据矿体在三维空间的长度比例，可将其形状分为三种基本类型。

(1)等轴状矿体。矿体在三维空间上大致均衡延伸。直径在数十米以上者称为矿瘤；直径只有几米者称为矿巢，更小的称为矿囊或矿袋。当矿体有一个方向较短，而且中间厚边上薄时，常被称为透镜状矿体或扁豆状矿体，它们属于等轴状矿体与板状矿体的过渡类型。

(2）板状矿体。当矿体作二向延伸，即长度和宽度很大，而厚度较小时称为板状矿体。板状矿体可分为矿脉和矿层两种情况。矿脉是产在各种岩石的断裂或裂隙中的板状矿体，属典型的后生矿床。矿层一般是指沉积成矿作用形成的矿体，与周围的岩层是在统一的地质作用下同时形成的,属于同生矿床。一般说来,矿层的产状比矿脉稳定,规模也比矿脉大。

(3)柱状矿体。它指矿体在三维空间上作一向延长，大多是垂直方向延深很大，呈柱状者称柱状矿体。此外，还有筒状矿体和管状矿体之称。如金刚石矿体常呈筒状或管状。

自然界很多矿体是不规则的，有的界于等轴状与板状之间，有的界于板状与柱状之间。

矿体的产状是指矿体的产出空间位置和地质环境。矿体的空间位置一般是由其走向、倾向和倾角来确定的，称为矿体的产状要素。对于透镜状、扁豆状和柱状等形态的矿体,除了走向、倾向和倾角外,还需测量侧伏角和倾伏角，才能准确地判定它们的空间位置。有关名词的含义如下(图 11－11)。

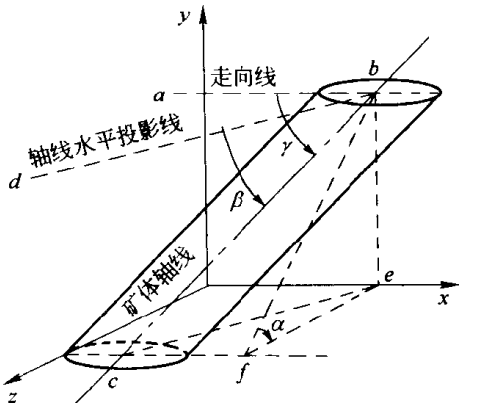


图 11－11　矿体产状示意图

α－倾角；β－倾伏角；γ－侧伏角

(1)走向。用一假想水平面与矿体相切，便可得到矿体周边线围成的封闭图形，该图形的长轴方向就是矿体的走向。若是层状矿体，显然走向就是层面与水平面的交线方向。

(2)倾向。与走向垂直并沿矿体倾斜面向下的线条($\grave{b}f$ 称为倾斜线，倾斜线在水平面上的投影所指的方向即是倾向。

(3)倾角。倾斜线与水平面的最小夹角（$\angle efb$)称为倾角。倾角可在 0°至 90°之间变化。

(4)侧伏角。它是矿体最大延伸方向（即矿体轴线）与走向之间的夹角($\angle abc$)。

(5)倾伏角。它是矿体最大延伸方向（ bc)与其水平投影线(db)之间的夹角($\angle dbc$)。

必须指出，同一矿体的空间位置常是有变化的，不同部位可以有不同的方位。所以，确定一个矿体的空间位置往往需要许多组产状数据。

与矿体产状有关的地质环境还包括矿体的埋藏情况、矿体与岩浆岩的空间关系、矿体与围岩的层理和片理之间的关系、以及矿体与地质构造的空间关系等内容。

与矿体有关的概念还有围岩、夹石和最小可采厚度等。围岩是指矿体周围包围矿体的各种岩石，它与矿体之间的界限有时是明显的，有时则是过渡不清的，这时就需要用品位来圈定矿体。开采过程中，若有大量围岩混入矿石中，就会使开采出来的矿石发生品位贫化。夹石是指矿体内部不符合工业要求的岩石，它的厚度超过了允许的范围时，就必须从矿体中剔除。不同的矿种有不同的夹石剔除厚度规定，它是矿产工业指标之一。最小可采厚度简称可采厚度，指在一定的经济和技术条件下，可以开采出来的矿体的最小厚度，它也是一个工业指标。如果矿体的厚度小于该指标，则没有开采价值。

11.5.2　矿床

矿床是一个地质学专业术语，是指地壳中由地质作用形成的，由有用矿产资源和相关地质要素构成的地质体，其中的有用矿产资源必须在一定的经济技术条件下，在质和量两方面都具有开采利用价值。

构成矿床的前提是要有矿体,此外,矿床也应包括矿区的围岩、与成矿有关的岩浆岩、提供成矿物质的母岩以及矿体和围岩中的各种地质构造等内容。

对于一定的矿种，决定矿床经济价值的最重要因素就是矿产的储量，即矿产在地下的埋藏量。根据国家“关于固体矿产储量级别划分和勘探程度要求的规定”，矿产储量分为表内储量和表外储量两大类。表内储量是指在目前工业技术条件下可以开采利用的储量。表外储量是指由于有用组分含量低,有害组分含量过高,矿体厚度太小,矿石埋藏太深、矿山开采

技术条件或水文地质条件特别复杂，矿石的选冶工艺暂未解决等问题，目前尚难利用的储量。表内储量和表外储量是相对的，随着采矿和选冶工艺水平的提高，当前作为表外储量的矿产今后有可能转化为表内储量。

矿产储量还可以根据勘探程度来划分。在不同的地质勘探阶段，由于对矿床的认识程度不同，计算的储量之准确程度也有差异。为了反映探明储量的可靠程度，一般把矿产储量分为 A、B、C、D 等级别，并把不同级别的储量归为四类，分别称为开采储量、设计储量、远景储量和估计储量(表 11－6)。

表 11－6　矿产储量分类表

类　别	名　　称	级　　别	说　　明
第一类	开采储量	A_1	经过严格的工程控制，可供采出。
第二类	设计储量	A_2、B、C_1	经过较密的工程控制，可作为矿山设计的依据。
第三类	远景储量	C_2	经过稀疏的工程控制，可作为进一步布置地质勘探工程的依据。
第四类	估计储量	D	未经工程控制或仅有个别工程揭露，可供做地质普查工作计划时参考。

地壳中的矿床种类繁多，因此对矿床进行分类是十分必要的，通常有成因类型和工业类型两种分类方法。

按矿床的形成作用和成因划分的矿床类型，称为矿床成因类型，这是最基本的分类方法。当前，对矿床的成因分类方案尚不统一，表 11－7 将矿床分为三大类，每一大类再根据成矿特征分为若干亚类。

表 11－7　矿床成因分类简表

大　　类	亚　　类	小　　类
内生矿床	岩浆矿床	岩浆分结矿床 岩浆熔离矿床 岩浆爆发及喷发矿床
	伟晶岩矿床	
	接触交代矿床	
	热液矿床	岩浆气液矿床 非岩浆热液矿床
外生矿床	风化矿床	残坡积矿床 残余矿床 淋积矿床
	沉积矿床	机械沉积矿床 化学沉积矿床 生物化学沉积矿床
变质矿床	接触变质矿床	
	区域变质矿床	
	混合岩化矿床	

矿床工业类型是在矿床成因类型的基础上，从工业利用的角度来对矿床进行分类，把作为某种矿产的主要来源，在工业上起重要作用的矿床类型称为矿床工业类型，一般是按矿种进行大类划分，再按成因分亚类。如铁矿床工业类型主要包括火山喷发沉积——变质型铁矿(占世界铁矿总储量的 60% ,中国为 48.7%)、海相沉积型(占世界铁矿总储量的 30% ,中国为 15%)、岩浆型、接触交代型及热液型五种。

小　结

矿石是本课程的研究对象。在地壳中，矿石不是独立形成和孤立存在的。成矿过程中，伴随着各种复杂的地质作用，作用的结果除了矿石外，更多的是各种各样的岩石和形式繁多的其他地质产物。因此，为了全面掌握矿石知识，我们不能只是孤立地研究矿石，而必须了解与矿石密切相关的其他知识。从而，以矿石为中心，本章引申出元素、矿物、矿体、矿床和岩石等一系列概念。从元素到矿石和岩石。再由矿石和岩石形成矿体、岩体和岩层等地质体(图 11 – 2) ,它们都是成岩、成矿作用的产品。而成岩、成矿作用是在地球上(尤其是地壳中) 发生的。所以，本章的开头简要介绍了地球和成矿作用方面的一些基本概念。总之，掌握本章内容对系统学习矿石知识和深入研究矿石性质是十分重要的。

思 考 题

11 – 1　地球内部的层圈构造是怎样划分的？

11 – 2　地壳主要是由哪些元素和矿物组成的？

11 – 3　成矿作用可以分为哪几类？简述各类成矿作用的概念和特点。

11 – 4　岩石可以分为哪几个大类？简述每一大类的概念和主要特征。

11 – 5　根据形成环境和 SiO_2 的含量，分别对岩浆岩进行大类的划分。

11 – 6　详述矿石的概念。

11 – 7　何谓矿石矿物？何谓脉石矿物？

11 – 8　试述品位的概念及不同的表示方法。

11 – 9　什么是边界品位？什么是工业品位？

11 – 10　试述矿石结构和构造的概念及研究意义。

11 – 11　怎样确定矿体的空间位置？

11 – 12　什么叫矿产储量？怎样区别表内储量和表外储量？

12　岩浆成矿作用、伟晶岩成矿作用及其矿石

12.1　岩浆成矿作用及其矿石

岩浆是自然形成于地下深处的一种黏度较大的熔融体，其成分以硅酸盐为主，并含有重金属和挥发组分等物质。极少数的岩浆为碳酸盐熔融体。

地下深处的岩浆在动力作用下，在向地壳上部运移和定位的过程中，发生各种分异现象，而使某些组分富集成矿的作用，称为岩浆成矿作用。按照岩浆分异的性质和作用的特点,可将岩浆成矿作用分为结晶分异作用、熔离作用及爆发作用三种基本类型。

12.1.1　结晶分异作用及其矿石

12.1.1.1　结晶分异作用

岩浆在冷凝过程中，不同的组分会按照一定的顺序先后结晶出来。结晶顺序一般是按照矿物的晶格能、键性和生成热降低的方向进行的。结晶分异作用就是指矿物按顺序进行结晶，并在重力和动力影响下发生分异和聚集的过程。

结晶分异作用成矿有两种情况。一种是有用矿物较早地从熔浆中结晶出来。与其同时结晶或稍晚结晶的矿物是橄榄石、辉石、基性斜长石等硅酸盐矿物。这些已结晶的矿物在重力作用以及岩浆内部对流作用的影响下，密度大的往下沉，密度小的往上浮。从而，在岩浆下部或底部形成有用矿物和暗色硅酸盐矿物的富集带。如有用矿物的含量达到了工业要求,即成为矿石(图 12－1)。岩浆发生结晶分异时，分异程度除了取决于矿物的密度外，还与晶出矿物的颗粒大小有关。尤其是各种矿物的密度差异不大时，颗粒大小就起决定性作用,通常大颗粒比小颗粒易沉降。此外,岩浆结晶过程中,若地壳构造活动强烈,侵入体规模较小,岩浆冷凝较快,则先结晶的有用矿物在岩浆流动过程中,形成不规则的条带状异离体，停积在岩浆流速减缓和流动受阻的地段富集成矿。这种岩浆在流动过程中产生矿物成分的分异和聚集的作用，称为流动分异作用。

上述岩浆结晶分异作用强调了有用矿物先结晶这一特点，形成的矿床称为早期岩浆矿床。这类矿床的矿体与母岩没有明显的界线，常呈逐渐过渡关系。矿石的矿物组分与母岩基本一致，仅是不同的矿物在含量上有区别。矿石常具自形晶－半自形晶结构，或有用矿物被硅酸盐矿物包围，形成包含结构。矿石构造常为浸染状。矿体形态多呈瘤状、巢状、透镜状或似层状。因有用矿物受重力或动力作用影响，故易在岩体的底部或边部成矿，而岩体顶部不易成矿。

结晶分异作用的第二种情况是有用矿物较晚地从岩浆中结晶出来。当岩浆中含有较多的挥发组分时，成矿元素可与挥发组分结合成易溶的化合物，大大降低了自身的结晶温度，这样便可一直残留在岩浆熔体中，直到主要硅酸盐矿物结晶后才晶出，通常充填在早期结晶的硅酸盐矿物颗粒之间。有时,富含成矿物质的残留熔浆或矿浆在外力作用下,或受由残余挥发分造成的内应力的影响,它们可贯入到已冷凝的侵入体的裂隙中,甚至离开侵入体,贯入到附近的地层中[图 12－1(d)]。形成贯入矿体的地质作用也称压滤作用。

以上的岩浆结晶分异作用强调了有用矿物后结晶的特点，形成的矿床称为晚期岩浆矿床。这类矿床的矿体与围岩间一般界线明显,有时围岩发生蚀变现象,如钠黝帘石化、绿泥

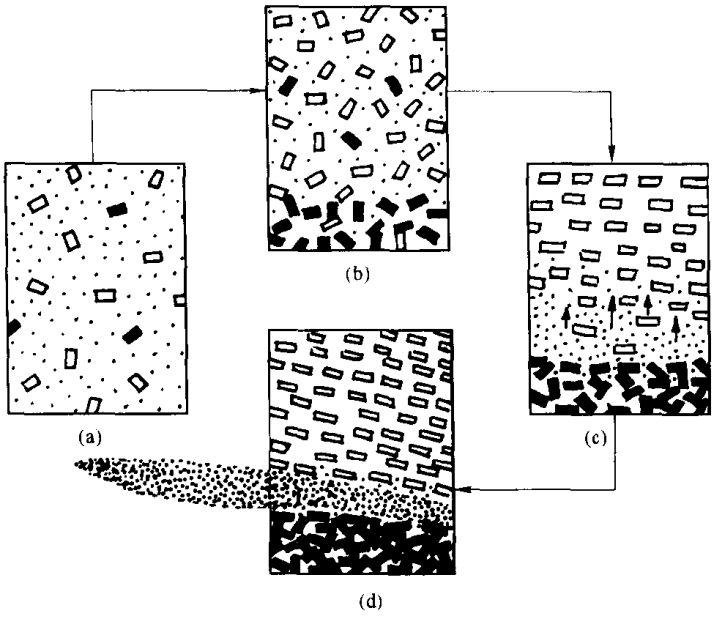


图 12－1　结晶分异作用示意图

(a)岩浆开始结晶；(b)早结晶的铁镁质矿物和金属矿物（黑色）向下沉，随后结晶的硅酸盐矿物(白色)位于上部；(c)不同密度的矿物按重力关系占据各自的位置，含矿残浆向下集中；(d)底部形成矿体，含矿残浆(点状图案）受动力作用形成贯入矿体

石化、黑云母化、金云母化和碳酸盐化等。矿石中金属矿物充填在硅酸盐矿物颗粒之间，或胶结硅酸盐矿物，呈海绵陨铁结构。矿体常呈条带状或似层状(图 12－2)，贯入矿体则常为脉状或透镜状。矿石构造以稠密浸染状或块状为主。

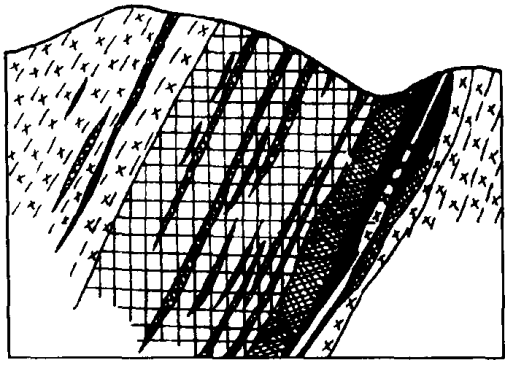


图 12－2　攀枝花似层状钒钛磁铁矿矿体

12.1.1.2　主要矿石及矿床实例

由岩浆结晶分异作用形成的矿石主要有超基性岩中的铬铁矿矿石和铂族金属矿石、以及基性岩中的钒钛磁铁矿矿石。此外，岩浆岩常被用作建筑石料或装饰石材。

(1)铬铁矿矿石。铬铁矿矿石中，只有铬铁矿一种有用矿物，其理论分子式为 $FeCr_2O_4$。其实，铬铁矿中的 Cr^{3+} 常被 Al^{3+} 置换，偶尔也被 Fe^{3+} 置换，部分 Fe^{2+} 会被 Mg^{2+} 置换。所以，铬铁矿的分子式和分子量常不固定，一般有下列变种：

铬镁铁矿 $(Mg,Fe)Cr_2O_4$，含 Cr_2O_3 为 50%～65%

硬铬尖晶石 $(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$ 含 Cr_2O_3 35%～55%

铝铬铁矿 $(Fe,Mg)(Cr,Al)_2O_4$ 含 Cr_2O_3 35%～50%

铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 含 Cr_2O_3 47%～60%

世界上铬铁矿资源的分布极不平均，主要集中在阿扎尼亚和津巴布韦，两国铬铁矿矿石储量占世界总储量的 90% 左右。

阿扎尼亚的布什维尔德铬铁矿矿床是世界上最著名的早期岩浆矿床。铬铁矿主要赋存在苏长岩、古铜辉石岩以及斜长岩中。矿体呈层状和似层状，储量巨大，达 20 亿 t 矿石。矿石品位较稳定，一般为 42% ~ 45%。矿石中还含有 TiO_2、Pt、Ni 及磁铁矿等。

津巴布韦的罗德西亚铬铁矿矿石储量达 6 亿 t。矿石主要产在斜方辉橄岩中，呈致密块状，Cr_2O_3 含量高达 50% 以上。矿石特征与布什维尔德铬矿石十分相似。

中国西藏罗布莎铬铁矿矿床属于晚期岩浆矿床。矿石中金属矿物以铬尖晶石为主，并有少量磁铁矿，微量的针镍矿和斑铜矿。脉石矿物以橄榄石和蛇纹石为主，其次是辉石、铬石榴石、铬绿泥石和云母等。矿石中 Cr_2O_3 含量为 47.68% ~ 59.51%，并伴生有锇、钌等铂族元素。

(2)铂族元素矿石。铂俗称白金，铂族元素指钌、锇、铑、铱、钯和铂六种元素。主要矿石是以铂为主的铂金矿，以及少量的锇铱矿。也有极少量铂族元素的硫、硒、碲、砷、锑和铋等化合物，常赋存于铜矿和镍矿等矿石中。铂族元素矿石中的有用矿物粒度极细，品位通常也较低，呈微细粒稀疏浸染状构造。

云南弥渡金宝山铂钯矿床是中国最大的独立铂族元素矿。矿体产在黑云角闪单辉橄榄岩中，矿石成分复杂，发现有自然元素及金属互化物、砷化物、硒化物、碲化物、锑化物、硫化物、氧化物、硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐等类型的 50 多种矿物。六种铂族元素均出现于矿石中，分别赋存在近 20 种矿物中。Pt 平均含量为 0.27 ~ 0.41g/t，主要以碲化物和与锡的金属互化物形式出现，次为铂的硫化物和砷化物，自然铂较少见。Pd 的含量高于 Pt，平均为 0.36 ~ 0.73g/t，主要以锡化物、碲化物及与锡的金属互化物形式存在。Os、Ir、Ru 和 Rh 的含量很低，累计平均含量不到 0.1g/t，但氧化矿石中 Ir 的含量可达 3g/t 以上。这四种铂族元素主要以硫化物和硫砷化物的形式赋存于矿石中。铂族矿物粒度微细，90% 的颗粒小于 4μm。这些微细粒的铂族矿物主要嵌布在金属硫化物(黄铜矿、紫硫镍铁矿等)、氧化物(磁铁矿为主)和脉石矿物(蛇纹石为主)中。

(3)钒钛磁铁矿矿石。钒钛磁铁矿一般为晚期岩浆矿床。矿石中主要有用矿物是磁铁矿，其次是钛铁矿。磁铁矿和钛铁矿两者呈格架状、叶片状紧密连生，钛铁矿是由与磁铁矿呈固溶体结构的钛铁晶石经氧化而成的。钒一般没有独立矿物，以类质同象混入物的形式分布于磁铁矿中。

四川攀枝花钒钛磁铁矿是这类矿床的典型实例。矿石产于辉长岩中，以浸染状、条带状、块状和斑杂状构造为主。钛铁晶石和氧化成的钛铁矿呈叶片状分布在磁铁矿中，组成格状结构。部分矿石具海绵陨铁结构。矿石中主要金属氧化物为磁铁矿、钛铁矿、钛铁晶石和镁铝尖晶石，次为赤铁矿、钙钛矿和锐钛矿等。硫化物有磁黄铁矿、镍黄铁矿、硫钴矿和辉钴矿等。

12.1.2 熔离作用及其矿石

12.1.2.1 熔离作用

熔离作用是指在较高温度下呈均匀状态的熔融体，当温度和压力下降时分离成两种或多种不混熔的熔融体的作用。

岩浆经过熔离后，因硫化物熔浆的结晶温度比硅酸盐矿物的结晶温度低,故硫化物晚于硅酸盐结晶,呈填充状态胶结先结晶的硅酸盐矿物，形成典型的海绵陨铁结构(图 12－3)。晚形成的金属硫化物还可交代早形成的橄榄石和辉石等硅酸盐矿物。硫化物中普遍存在各种固溶体分离结构,如乳浊状、叶片状和格状结构等。当出现紫硫镍铁矿等低温矿物时，显示熔浆的结晶温度很低，有时甚至可延续到热液作用阶段。

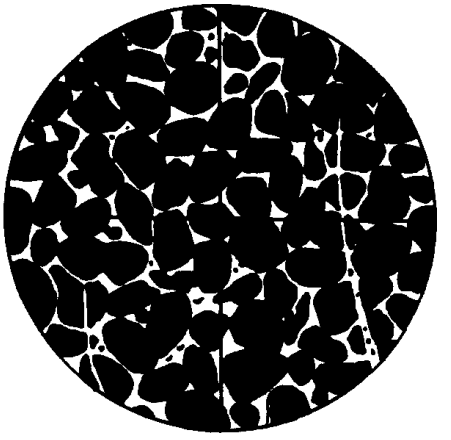


图 12－3　海绵陨铁结构
铜镍硫化物(白色)填充于橄榄石粒间

影响硫化物熔浆在岩浆中熔离的主要因素是岩浆中硫和亲硫元素的浓度以及岩浆的总成分，尤其是其中铁、镁和硅的含量。一般是岩浆中硫和亲硫元素的浓度越高，越有利于熔离作用的发生。硅酸盐熔浆中铁的存在能使硫化物的溶解度大为提高。所以，当正在结晶的岩浆同化围岩中的少量铁时，增加了铁的绝对含量，从而增加了硫化物的溶解度，此时只能析出少量硫化物熔浆，不能形成大规模的矿石。如果铁与正在结晶的橄榄石结合，就可减少熔浆中铁的含量，硫化物熔浆即可大量分离，形成具有工业意义的矿石。可见，岩浆同化围岩破坏了化学平衡，这也是促使硅酸盐熔浆和硫化物熔浆发生熔离的原因之一。

据研究，在一定的条件下，氧化物与硅酸盐熔浆也具有不混熔性，尤其是有挥发组分存在时，更有利于熔离作用的发生。一些含磷灰石的磁铁矿矿石以及瘤状铬铁矿矿石可能就是由熔离作用形成的。

12.1.2.2　主要矿石及矿床实例

由熔离作用形成的最有工业价值的矿石是铜镍硫化物矿石，其中常含有铂族元素。在成因上,这类矿石常与基性岩(辉长岩、苏长岩和橄榄辉长岩)和超基性岩(橄榄辉石岩和辉石橄榄岩)有联系。矿石中主要金属矿物是磁黄铁矿、黄铜矿和镍黄铁矿,并有砷铂矿、钯铂矿和铂的硫化物等。

甘肃金川铜镍硫化物矿床是岩浆熔离作用成矿的实例。成矿母岩为纯橄榄岩－二辉橄榄岩－斜长橄榄岩型岩石。矿石中金属硫化物以磁黄铁矿、黄铁矿、镍黄铁矿、紫硫镍铁矿和黄铜矿为主,次为方黄铜矿、四方硫铁矿、墨铜矿、白铁矿及针镍矿等。伴生有益组分包括铂族元素、钴、硒、碲、金和银,铬、锗、铟、铊和镉等组分都将逐渐被综合利用。矿石以浸染状构造为主，小量为块状构造。较富的矿石普遍具海绵陨铁结构。

12.1.3　爆发作用及其矿石

12.1.3.1　爆发作用

岩浆爆发作用是指那些经过结晶分异作用或熔离作用的岩浆，运移到地下浅处时，由于外压力的下降而产生爆破力，在爆发过程中形成岩石或矿石的作用。

爆发作用可分为地下隐爆和地表喷爆两种情况。当岩浆上升到地下浅处，由于构造和地球化学环境的改变,尤其是压力骤然降低,导致岩浆的内应力释放,在地下发生爆炸,此即地下隐爆。地下隐爆形成的矿石或岩石常具角砾构造，系先形成的岩石或矿石在爆炸过程中发生破碎，再被后结晶的物质胶结。如岩浆冲破地面，即为地表喷爆，也就是通常所说的

火山。根据火山活动的营力，从强到弱可分为爆发、喷发和喷溢三种情况。这种划分是相对的，没有明确的界限。总的说来，火山释放的能量是巨大的，如休眠了 123 年的美国西部圣海伦火山，于 1980 年 5 月 18 日上午再度爆发，2903m 高的山峰被削低了近 200m，喷出的碎屑物质和熔浆约有 10 亿 m^3，释放的能量约相当于日本广岛原子弹爆炸能量的 500 倍。这是爆发型火山的一个典型例子。喷溢型火山比较平静，缺乏腾空而起的固体碎屑物或熔岩团，熔浆只是从火山口溢流而出。

天然金刚石的形成是爆发作用的典型例子。金刚石是由金伯利岩浆在很高的温度和压力下，在地下 200～300km 深处结晶形成的。当金伯利岩岩浆在地下深处进行正常的结晶分异作用时，可晶出橄榄石及少量铝镁铬铁矿、镁铝榴石和金刚石。当岩浆沿深断裂向上运移，并和含碳围岩发生同化混染时，便可促进金刚石晶体的成长。当岩浆上升到地下浅处时，由于温度进一步下降，橄榄石大量晶出，挥发分大量增加，岩浆的内压力逐渐加大，岩浆的蒸馏作用开始进行。此时，岩浆处于爆发的前期。若内压力继续增加，上覆围岩盖层已不能抵挡岩浆的冲力，便发生火山爆发。这时岩浆随挥发分把已结晶的金刚石、橄榄石等矿物和围岩捕虏体一起，带入已形成的构造薄弱地段，形成矿石。地下深处含有金刚石的熔浆必须在较短的时间内迅速到达地表浅处，否则，熔浆上升过程中金刚石会被熔融或分解掉。

12.1.3.2 主要矿石及矿床实例

由岩浆爆发作用形成的矿石主要是金刚石矿石，它实际上是一种含金刚石的橄榄岩，因这种产金刚石的橄榄岩一般都含有云母，为角砾构造，故命名为角砾云母橄榄岩。这种岩石首先在南非一个叫金伯利的地方被发现，所以，又被称为金伯利岩。含矿金伯利岩中，金刚石呈斑晶出现，粒度较小，一般为数毫米至粉末状，最大可达 6～8cm。迄今发现的最大的金刚石重 3106ct，有成人的拳头般大小，取名“库里南”(Cullinan)。矿石中金刚石的含量很低，一般每吨矿石中仅含几克拉金刚石，而且分布不均匀，金刚石含量常随深度的增大而贫化。金刚石的含量可通过矿石中的一些标型矿物来指示，一般与富铬镁铝榴石含量成正比，而与含钛副矿物的含量成反比。中国的一些矿床中，当矿石中金云母含量少、斑晶多时往往金刚石含量较高。

历史上最有名的金刚石生产国是南非，其中最大的矿山叫普雷米尔（Premier），矿山位于首府比勒陀尼亚东北约 20km 处。它是一个很大的椭圆形金伯利岩岩筒，口径达 914m × 457m。该矿山发现于 1902 年，一个世纪来，普雷米尔矿山生产了大量的金刚石。据 1976～1979 年的产量统计，该矿山年产金刚石 200 万 ct 左右，合 400kg。前面提到的世界头号大钻“库里南”就是 1905 年在这里被发现的。

澳大利亚是生产金刚石的后起之秀，近年来，已跃居为世界最大的金刚石生产国，其产量占世界总产量的 37%。1983 年起，澳大利亚开始大规模开采金刚石。生产地阿盖尔（Argyle）截止 1990 年总产量已达 17910 万 ct。当前，澳大利亚金刚石年产量已超过 3000 万 ct，几乎全部产自阿盖尔。除阿盖尔外，鲍河(Bow River)的砂矿也已被开采，年产量 100 多万 ct。此外，澳大利亚还有 47 个金刚石矿床或矿点尚未开发。

12.2 伟晶岩成矿作用及其矿石

12.2.1 概述

伟晶岩这个名称中的“伟晶”两字是粗大晶体的意思，伟晶岩就是指粗大晶体组成的岩

石。伟晶岩不仅矿物颗粒结晶粗大,而且岩体常具带状构造,呈不规则的脉状、透镜状、囊状或串珠状产出(图 12－4)。当伟晶岩中的有用组分（元素或矿物）富集到工业要求时，即成为伟晶岩矿石。

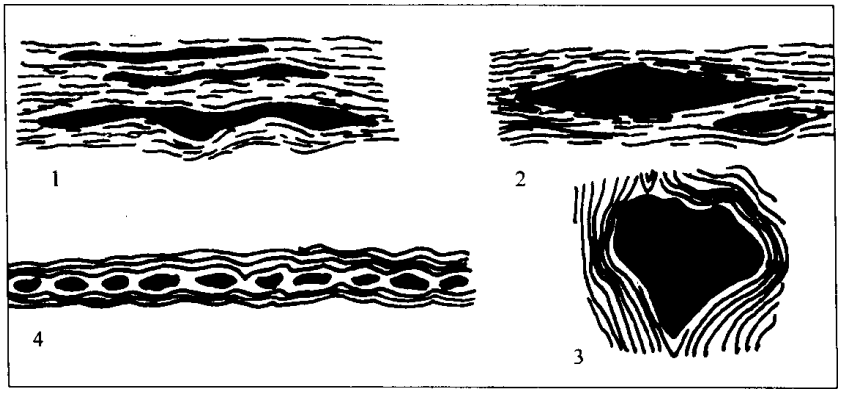


图 12－4　伟晶岩体形态示意图

1—脉状;2—透镜状;3—囊状;4—串珠状

伟晶岩是岩浆演化的一种较特殊的产物，广义地说，它们也是岩浆岩。在岩浆活动的晚期，当有大量挥发组分存在时，在侵入体冷凝的最后阶段便有可能形成伟晶岩及相应的矿产。伟晶岩体可位于侵入体的顶部或附近的围岩中,其主要成分与母岩(侵入体)一致,仅是在结构构造和形态、产状上与母岩体有显著的区别。各种不同成分的岩浆在一定的条件下都可以形成伟晶岩。此外，变质过程中，在混合岩化的晚期阶段也可形成伟晶岩。

伟晶岩很少单独产出，通常是沿大的构造带成群、成带出现，并形成规模较大的伟晶岩区,它们都与区域构造有密切联系。

地壳中的大多数伟晶岩不含矿或不能形成工业矿体，仅有少数伟晶岩能形成矿床。它们是某些稀有元素和稀土元素矿产的重要来源。有些伟晶岩矿床中的 U、Th 和 W、Sn 等也较重要。长石、石英和云母等则是伟晶岩矿床的主要矿产。此外，许多宝石类矿物，如绿柱石、黄玉、电气石、水晶、锂辉石等也产在伟晶岩中。

12.2.2　伟晶岩成岩(成矿)假说

对伟晶岩的形成及其成矿作用，其认识还不完全一致，存在残余岩浆说和重结晶交代说等观点。

(1)残余岩浆说。认为伟晶岩是在相对封闭的物理化学条件下，其中富集有 SiO_2、Al_2O_3、K_2O、Na_2O 和大量挥发组分、稀有金属、稀土元素和放射性元素等组分的残余岩浆冷凝结晶而成的。

以上假说以费尔斯曼、尼格里和伏格特等人为代表，他们根据尼格里以难挥发硅酸盐组分和易挥发组分(水)组成的二元系图解,认为在高温高压条件下,挥发组分能无限溶解在岩浆中，在岩浆结晶的末期便能形成富含挥发分的残余岩浆，并结晶成伟晶岩。

(2)重结晶交代说。重结晶交代说以 A.查瓦里茨基和 B.尼基京等人为代表，他们注意到水在花岗岩浆中的有限溶解性，因而否认有特殊的富含挥发组分的残余伟晶岩岩浆的存

在。认为任何一种岩浆在冷凝过程中都会残留残余的气体溶液，这是一种超临界状态的流体，富含成矿物质、挥发组分和硅酸盐组分。所以，这种气体溶液对母岩成分而言是饱和的。在封闭条件下，溶液作用于早期形成的矿物，使它们发生重结晶，形成伟晶岩所特有的粗粒结构，这和把晶种置于饱和溶液中使其长大是同一道理。这种溶液还是成矿物质的搬运者，当气体溶液引起母岩(或类似成分的围岩)再结晶后,随着分馏作用的进行,一些成分被扩散到围岩中，引起溶液成分的逐渐改变，从而打破了溶液与母岩之间的平衡，先形成的矿物不再稳定，将被新生矿物交代。随着交代作用的发生，封闭的物理化学条件逐渐转化为开放体系,将形成云母、稀有金属和稀土元素矿物、磷灰石、石榴石、磁铁矿、钛铁矿、榍石、绿泥石等一系列新矿物。

12.2.3 交代作用

交代作用也称置换作用，是指溶液与岩石在接触过程中，发生了一些组分的带入和另一些组分带出的地球化学作用。交代作用过程中，岩石或矿石与渗滤在孔隙中的溶液发生化学反应，原矿物的溶解和新生矿物的沉淀作用同时进行。在整个反映过程中，岩石基本上保持固体状态，交代前后的岩石总体积基本不变。交代作用形成的矿石或岩石中，常保存着原有矿物或岩石的残留体和结构构造，并常出现矿物假象，它们是交代作用的明显标志。

交代作用是伟晶岩矿床的主要成矿方式，交代作用发育的伟晶岩一般矿化较好。按交代作用后形成的矿物种类，可将伟晶岩的交代作用分为若干类型，其中主要的有白云母化、石英化、钾长石化、钠长石化和锂云母化等。

(1)白云母化。它主要表现为白云母交代钾长石，与石英密切共生，形成白云母－石英交代体。白云母化是伟晶岩中很普遍的一种交代现象，与此同时还可生成少量绿柱石、铌铁矿等稀有金属矿物，但一般规模不大，仅白云母具有工业价值。

(2)石英化。石英化是指高温和部分中温热液中的 SiO_2 交代原岩，形成粗粒的石英晶体集合体。石英化是硅化的一种类型，在伟晶岩中较常见，可形成水晶矿，但与稀有金属矿化关系不密切，有时可生成少量的绿柱石和锂辉石。

(3)钾长石化。钾长石化也称钾化，包括微斜长石化、天河石化、透长石化、正长石化和冰长石化。由于这些矿物成分几乎完全相同，较难区别，故统称为钾长石化。一般微斜长石化、天河石化和正长石化是在气化高温条件下发生的，而冰长石化主要发生在中、低温热液阶段,在伟晶岩中不易发生。钾长石化与锂、铍、铌、钽等矿化关系密切。

(4)钠长石化。它主要发育在分异作用较好的伟晶岩中，表现为钠长石交代早期生成的钾长石，有时也交代锂辉石、石英等先形成的矿物。钠长石化与稀有金属矿化作用的关系十分密切,许多稀有金属矿物经常伴随钠长石化而产生,如绿柱石、锂辉石、铌钽铁矿、锰钽矿、细晶石、锆石和独居石等。

(5)锂云母化。一般仅见于分异良好、交代作用强烈的伟晶岩中。锂云母化常伴生细晶石矿化和铯榴石矿化。此外，当锂云母本身量大时就具有工业价值。

从成矿意义而言，含有稀有金属和宝石矿物的伟晶岩最重要。这类伟晶岩一般属于花岗伟晶岩,其中可产锂辉石、锂云母、绿柱石、铌钽铁矿、细晶石(含钽)、锰钽矿、铯榴石、电气石、水晶等稀有金属矿物和宝石矿物。这类伟晶岩交代作用十分强烈，块状长石和大量块状石英被后期的溶液交代，钠长石广泛发育，微斜长石、条纹长石只剩下一些残留体。早期形

成的锂辉石也常遭到分解，而晚期交代作用形成的锂辉石大量存在，同时还伴生有透锂长石和磷铝石等。伴随着钠长石化和锂云母化作用，常有细晶石、锰钽矿、铌钽铁矿及铯榴石等形成。晚期交代生成的绿柱石大部分呈绿色、玫瑰红色、蓝色或无色透明晶体，是祖母绿等宝石的重要来源。有时可形成玫瑰红色、绿色和蓝色等颜色的电气石，有的电气石同一晶体的两端颜色不同，它们可加工成各种碧玺饰物。

12.2.4 伟晶岩矿床矿石的特点

由于伟晶岩矿床的形成环境和成矿作用与其他矿床有明显区别，所以形成的矿石也具有自身的特点。

12.2.4.1 化学成分

化学成分复杂是伟晶岩矿石的一个特点。据统计，伟晶岩矿石中至少集中有 40 种以上的化学元素，它们主要是氧和亲氧元素 Si、Al、Na、K、Ca 等，稀有、稀土、分散和放射性元素 Li、Be、Nb、Ta、Cs、Rb、Zr、Hf、La、Ce、U、Th 等，金属元素 Sn、W、Mo、Fe、Mn 等，以及挥发组分 F、Cl、B、P 等。

稀有、稀土和放射性元素在伟晶岩中能高度富集，如 Li 在伟晶岩中含量可高达 2% 左右，比地壳中 Li 的平均含量高出近千倍，而 Be 在伟晶岩矿石中的含量可高出地壳平均值上万倍。

12.2.4.2 矿物成分

伟晶岩矿石的化学成分决定了其矿物成分的多样化。据研究，伟晶岩矿石中出现的矿物有 300 多种，主要矿物种类如表 12－1所示。

表 12－1 伟晶岩矿石的主要矿物成分。

矿物类别		矿物名称
硅酸盐类	主要的	石英(包括水晶) 长石 白云母 黑云母
	次要的	霞石 辉石 石榴石
稀有元素矿物	含锂矿物	锂云母 锂辉石 透锂长石 磷锂石 锂电气石
	含铍矿物	绿柱石 硅铍石 硅铍钇矿
	含铌、钽矿物	钽铁矿 褐钇铌矿 烧绿石 细晶石 铌铁矿
	含锆矿物	锆石 曲晶石
	含铯矿物	铯榴石 铯绿柱石
放射性矿物		方钍石 钍石 晶质铀矿
稀土元素矿物		独居石 磷钇矿 褐帘石
其他金属矿物		锡石 黑钨矿 辉钼矿 磁铁矿 钛铁矿
含挥发分矿物		萤石 电气石 磷灰石 黄玉

12.2.4.3 矿石结构

最主要的矿石结构有以下四种：

(1)巨晶结构。它也叫伟晶结构，这是伟晶岩矿石所特有的结构。常由长石、石英、云母等矿物的巨大晶体组成。晶体大小一般为 10cm～2m，有时甚至更大。如迄今已发现过 60kg

的黄玉、40t 的石英晶体、50t 的绿柱石、100t 的微斜长石，14m 长的锂辉石和 $5m^2$ 的白云母片等。

(2)粗粒结构。主要由石英和长石组成，有时有白云母和绿柱石等矿物。颗粒大小一般为 1～10cm。

(3)细粒结构。主要由石英、斜长石和微斜长石组成，以半自形或他形晶为主。有时有少量白云母等矿物，多数矿物颗粒小于 1cm。在伟晶岩体的边缘部分常出现细粒结构。

(4)文象结构。主要由长石和石英共结生成。

12.2.5 伟晶岩(矿床)的分类

对伟晶岩及其矿床的分类方案较多，归纳起来有五种方案影响较大。

A 按成分和交代作用强度分类

按伟晶岩的成分和交代作用的强度，可将伟晶岩分为简单伟晶岩和复杂伟晶岩两大类。简单伟晶岩主要由长石、石英和云母组成，其成分与母岩的主要造岩矿物类似，交代作用不显著。复杂伟晶岩除了长石、石英和云母等重要造岩矿物外，还含有一系列的含挥发分的矿物和稀有元素矿物等，交代作用异常显著。形成矿石的伟晶岩属于复杂伟晶岩。

B 按母岩和成岩作用分类

按形成伟晶岩的母岩及成岩作用，可将伟晶岩划分为岩浆伟晶岩和变质伟晶岩两大类。岩浆伟晶岩又可进一步分为花岗伟晶岩(矿床)、碱性伟晶岩(矿床)和基性－超基性伟晶岩(矿床)3个亚类。其中花岗伟晶岩（矿床）分布最广，伟晶岩矿床的绝大多数都是属于这一类。变质伟晶岩是混合岩化晚期阶段伟晶岩化作用的产物。

C 按矿物共生组合和结构特征分类

K.A.符拉索夫根据花岗伟晶岩矿床中矿物的共生关系和结构特征，将伟晶岩矿床分为5个类型(表 12－2)。从工业价值而言，第一类型伟晶岩无实际价值，第二类和第三类型为云母和陶瓷原料(长石)的主要来源，第四类和第五类型则为多种稀有金属的重要来源。

表 12－2 伟晶岩(矿床)的分类

类　型	K.A.符拉索夫	A.N.金兹堡	邹天人等
第一类型	文象和等粒型伟晶	斜长石型	黑云母－更长石－微斜长石型
第二类型	块状型伟晶岩	斜长石－微斜长石型	二云母－微斜长石型
第三类型	完全分异型伟晶岩	微斜长石型	二云母－微斜长石－钠长石型
第四类型	稀有金属交代型伟晶岩	具锂辉石的微斜长石型	白云母－微斜长石型
第五类型	钠长石－锂辉石伟晶岩	钠长石化、云英岩化型	白云母－微斜长石－钠长石型
第六类型	—	钠长石化、云英岩化锂辉石型	白云母－微斜长石－钠长石－锂辉石型
第七类型	—	复杂的锂－铯－钽型	白云母－钠长石－锂辉石型
第八类型	—	钠长石化、锂云母型	白云母－钠长石型
第九类型	—	—	锂云母－钠长石型

D 按特征性造岩矿物和稀有元素矿物分类

A.N.金兹堡根据特征性造岩矿物和稀有元素矿物的形成、演化和发展的规律，将伟晶岩形成过程分为 8个类型(表 12－2)。

E 按云母及其共生矿物分类

邹天人等根据云母及其共生矿物,将中国的伟晶岩分为黑云母类(第一类型)、二云母类(第二、三类型)、白云母类(第四至八类型)及锂云母类(第九类型)等 4个大类 9个类型。各类型中均发生不同程度的稀有元素等矿化作用 (表 12－2)。

12.2.6 伟晶岩中的主要矿石

伟晶岩中最重要的矿产是稀有金属 (Li、Be、Cs、Nb、Ta等),陶瓷原料、压电及绝缘等非金属原料(长石、石英、云母等),以及宝石矿物(绿柱石、电气石、水晶、黄玉、锆石等)。

(1)稀有金属矿石。这类矿石主要产在花岗伟晶岩中，有时少数矿体的围岩为闪长岩、辉长岩及各种片岩。交代作用强烈，尤其是钠长石化和锂云母化十分发育。矿石的矿物成分复杂,除微斜长石、石英和云母化,还有钠长石、锂云母、含铷锂云母、锂辉石、磷灰石、电气石、绿柱石、铌铁矿、钽铁矿、锡石、磷锂石、透锂长石、铯榴石、硅铍石、硅铍钇矿、沥青铀矿、磁铁矿、钛铁矿、黄玉、锆石及一些硫化物。从这类矿石中可提取 Li、Be、Cs、Rb、Nb、Ta 等元素。目前,世界绝大部分铯和锂、大部分 Be和部分钽来源于伟晶岩型稀有金属矿石。

(2)绿柱石矿石。主要矿物为石英、微斜长石、钠长石、斜长石和白云母，其次为电气石、磷灰石和石榴石，稀有金属矿物有绿柱石、金绿宝石、硅铍石、锆石、独居石和铌钽铁矿等。矿石的主要利用对象是绿柱石和白云母。色泽和透明度好、裂纹较少的绿柱石可用作宝石原料，被加工成祖母绿、海蓝宝石等戒面或挂坠等饰物。非宝石级的绿柱石主要用来提取铍。绿柱石矿石中还含有铌和钽，含量较高时可供综合利用。

(3) 白云母矿石。产白云母的伟晶岩绝大多数产于前寒武系的深变质岩中，如片麻岩、花岗片麻岩、结晶片岩和大理岩等。矿石的矿物成分比较简单，主要为白云母、长石和石英。次要矿物为电气石、磷灰石和石榴石，偶见绿柱石、铌钽铁矿、晶质铀矿和曲晶石等。交代作用强烈，主要是白云母化，表现为白云母强烈交代钾微斜长石、斜长石和黑云母等矿物，形成板状白云母集合体。石英是指示白云母质量的标型矿物，若白云母及大块的长石晶体与暗色或烟色石英共生，则云母质量好，晶片大，通常可达 60～100cm 如白云母仅与石英共生，并出现钠长石化,则白云母往往呈绿色、褐色、淡红色和灰色,晶片通常不大,但杂质较少,透明度较好。这类矿石是天然白云母的惟一来源，有时可综合利用长石、绿柱石和晶质铀矿等矿产。

(4) 水晶矿石。水晶矿石常产在花岗岩体顶部接触带附近的伟晶岩中。水晶一般赋存在伟晶岩中心的晶洞里，与之伴生的矿物主要是长石、石英和黑云母，次为黄玉、绿柱石、电气石、萤石和钛铁矿等。水晶常带色，以墨晶或烟晶为主，也有部分无色晶体。晶体大小不一，一般为几至几十厘米，但偶见的大晶体可重达几十吨。除水晶外，综合利用的矿物还有光学萤石、黄玉、绿柱石和电气石等。

(5)长石矿石。产长石的伟晶岩矿床分布在花岗岩、片麻岩和结晶片岩中。矿石主要由钾微斜长石、正长石、条纹长石和石英组成，并有云母及少量锂辉石、绿柱石和铌－钽矿物。具分带构造的长石伟晶岩矿床,长石常形成巨大的晶体,质量好,可单独采出 不具分带构造

的矿床,开采时只能将长石和石英混合采出,质量较差。

长石在地壳中虽然广泛存在，但大多数情况下，难于与其他共生矿物分离。因此，具有工业意义的长石矿床主要是结晶粗大、易于分离的伟晶岩内的长石。

(6)稀土元素矿石。稀土元素伟晶岩矿床一般分布在太古代岩层中，常与周围的花岗岩、混合岩及结晶片岩组成的杂岩有关。矿石的矿物成分以微斜长石、石英和白云母为主，次要矿物为黑云母、石榴石、钛铁矿、磁铁矿、独居石等。稀土矿物种类较多,主要的有褐帘石、硅铍钇矿、独居石、铌钇矿、黑稀金矿、杂钇铌矿和钛铌铀矿等,并有曲晶石、磷钇矿、晶质铀矿和铀钍矿等矿物。但这类矿石不是稀土元素的主要来源。

伟晶岩矿石除上述六类外,还有铀伟晶岩、钨锡铂伟晶岩、刚玉伟晶岩、磷灰石伟晶岩、锆伟晶岩、石墨伟晶岩等矿石，但一般价值较小。

小　　结

岩浆成矿作用是内生成矿作用的重要类型。岩浆成矿作用的主要途径是结晶分异和熔离分异，这两种分异作用使分散在岩浆中的成矿物质发生迁移富集，并在有利部位沉淀，形成矿石。经过结晶分异或熔离后的岩浆，上升到地下浅处时，由于温度和压力等物理化学条件的改变，可形成岩浆爆发矿床。由岩浆成矿作用形成的矿石主要是铬铁矿矿石、钒钛磁铁矿矿石、铂族元素矿石、铜镍硫化物矿石以及金刚石矿石。

伟晶岩是岩浆演化晚期形成的一种粗粒结构的岩石，有少量伟晶岩是由混合岩化作用形成的，属于变质作用的产物。伟晶岩可分为简单伟晶岩和复杂伟晶岩两大类。分布最广的伟晶岩是花岗伟晶岩。讨论伟晶岩成矿作用时，一般就是指花岗伟晶岩的成矿作用。与成矿关系最密切的伟晶岩是花岗伟晶岩中的复杂伟晶岩。伟晶岩成矿过程中，交代作用起着十分重要的作用，主要的交代作用有白云母化、钾长石化、钠长石化、锂云母化和石英化等。由伟晶岩成矿作用形成的矿石成分复杂，矿物结晶颗粒粗大。主要矿产有 Li、Be、Cs、Nb、Ta 等稀有金属,长石、石英、云母等非金属原料,以及绿柱石、电气石、水晶、黄玉等宝石矿物。

思 考 题

12－1　什么叫结晶分异作用？结晶分异作用有哪两种情况？

12－2　结晶分异作用主要能形成哪些矿石？

12－3　何谓熔离作用？熔离作用形成的矿石在结构上有何特点？

12－4　试述影响硫化物熔浆在岩浆中熔离的主要因素。

12－5　举例说明熔离作用形成的矿石的主要特征。

12－6　举例说明岩浆爆发作用。

12－7　伟晶岩是怎样形成的？

12－8　试述伟晶岩成矿过程中交代作用的主要类型。

12－9　伟晶岩成矿作用形成的矿石有何特点？

12－10　怎样区别简单伟晶岩和复杂伟晶岩？哪类伟晶岩与成矿关系最密切？

12－11　伟晶岩中主要有哪些矿产？

13 气化－热液成矿作用及其矿石

13.1 概述

由气化－热液成矿作用形成的矿产不仅种类多,而且数量大。如钼、汞、锑等有色金属矿产几乎全部来自这类矿床 铜、铅、锌、钨、锡等则主要由这类矿床提供 铍、镉、铟、镓、锗、铼、铌、钽等稀有和分散元素是这类矿床的重要副产品 相当的铁、钴、镍和许多非金属矿产,如硫、石棉、重晶石、萤石、明矾石、冰洲石、水晶、砷、硼等,以及金和银等贵金属都与气化－热液成矿作用密切相关。因此，这类矿石在国民经济建设中具有十分重要的意义。

13.1.1 气化－热液及其成矿作用的概念

气化热液是在地下一定深度内自然形成的具有一定温度和压力的气态和液态的混合溶液。气化热液的成分以水为主，可含有各种元素及溶解在其中的气体，但主要呈液体状态。其温度一般为几十至几百摄氏度，压力随深度和地质环境的不同而变化，可从几十万帕至几千万帕,甚至达到数亿帕。形成气化热液的深度不等,通常为几至几十千米。

气化热液在许多类型的成矿过程中都具有参与作用。在内生成矿作用中，包括岩浆成矿作用和伟晶岩成矿作用，气化热液是它们演化过程某一阶段的产物，并且对成矿或多或少地起过积极的作用。对于热液矿床，气化热液不仅是主要含矿介质，而且是成矿的重要营力。它们对于矿质的萃取、携带、搬运和沉淀起着极其重要的作用。热液在火山成因的矿床，甚至在某些沉积矿床的成岩一后生变化过程中也都有其踪迹，并对成矿及矿石的后生变化发生影响。在不同类型的变质成矿作用过程中，热液对矿质的运移和沉淀富集仍起着作用。

气化热液在活动过程中,既可以使母岩或围岩中的成矿物质发生富集,也可以使已进入到溶液中的矿质又分散到围岩中去。气化热液成矿作用是指前一现象，即指热液自身携带的成矿物质、或者在运移过程中从围岩中汲取的成矿物质，被热液带到一定的地质环境中(如断裂、裂隙、褶皱虚脱部位、岩体接触带、地层不整合面等),由于物理化学条件的改变,通过充填和交代等方式,将矿质沉淀下来,形成矿石的作用。

13.1.2 气化－热液的来源

气化热液的来源是一个长期以来有争论的问题。随着科学技术和研究手段的发展，积累的实际资料越来越多,对现代地热体系、矿物流体包裹体、同位素地质学和高温高压水热体系实验等方面的研究表明，气化热液具有多种来源。

13.1.2.1 岩浆热液

岩浆在演化过程中能分泌出热液的事实早已为人们所知。岩浆热液是与岩浆处于平衡或从岩浆中分出的气水溶液。岩浆中水的含量可根据岩浆快速喷溢和冷凝的熔岩中的含量粗略地计算出来，如流纹质珍珠岩和黑曜岩中水的含量为 0.2% ~ 4.0% ,有时可达 8% ~ 10%。一般是酸性岩浆含水为 2% ~ 10% ,基性岩浆为 1% ~ 6%.

水在岩浆熔体中的溶解度取决于温度、压力和熔体的成分,它随温度的增高而减小,随

水蒸气压力的增高而增大。在成分方面，氧化硅熔体具有最小的溶解度，钠长石和碱金属硫酸盐熔体具有最大的溶解度。温度和压力的降低是水从岩浆中分出的主要原因，如温度从1200 ℃冷却到 1000℃ ,则每 1t 硅酸盐物质可析出大约 6kg 的水。水从岩浆中分出可在结晶的整个温度范围内持续很长时间。水从岩浆中分出的同时，溶解有各种可溶性物质，使热液具有原始浓度。

13.1.2.2 地下水热液

在一定的水文地质条件下，大陆地区的地下水可以下渗到几百米至几千米的深处，有时甚至可达万米以下。地下水可因地热梯度、岩浆烘烤、放射性元素蜕变、与其他热液混合等途径获得热量。如根据地热增温率计算，深度每增加 1m 温度升高 0.015 ~ 0.06℃ ,那么，5km 深处的温度可达 75 ~ 300℃。在火山活动地区,如云南的腾冲,地热梯度剧烈的增加,地热增温率异常上升，以致在几百米深处水温即可达数百摄氏度。

地下水向下渗透与环流时，一方面得到热量而变成热液，另一方面与其流经的岩石之间互相作用，不断溶解和汲取岩石中的某些元素，改变着自身的性质和成分，成为具有成矿能力的热液。尤其是地下水流经含盐类矿物较多的地层时，可溶解盐类物质而成为地下热卤水。这种热卤水从围岩或先形成的矿石中萃取成矿物质的能力更强。

13.1.2.3 海水热液

在海洋地区，海水可沿裂隙、断裂及构造变动带下渗到地壳的深部，因受地下热能的影响，形成热液环流，并可从流经的围岩或矿床中萃取成矿物质。这种含矿热液可通过断裂、火山口或爆破带,再流入海中,与海水作用形成火山 - 沉积矿床。在洋底扩张中心、火山岛弧、海洋岛屿及大陆边缘地带，海水热液对于成矿作用有着重要的意义。由海水热液形成的热液矿床，主要是一些与海底岩浆作用有关的块状硫化物矿床，比较典型的例子是日本产在绿色凝灰岩建造中的铅、锌、铜矿床,即所谓的“黑矿”。

13.1.2.4 变质热液

变质作用过程中岩石释放出的水称为变质水，变质水聚集升温后便成为变质热液。变质热液是受原始地质体（受变质岩石）的成因及变质作用的强度和类型控制的。随着变质程度的加深，岩石中含水量逐渐降低，排出的水便构成变质热液的主体。如沉积岩中含有20% ~ 30%的水,轻度变质形成绿片岩相时,只剩下 6%的水，中度变质形成角闪岩相时仅剩下 1% ~ 2% 的水,而强烈变质形成麻粒岩相时,保留在岩石中的水仅仅是 0.5%。A.萨乌科夫做过计算,密度为 $2.5 \times 10^3 kg/m^3$ 的泥质沉积岩，变质时若失去 4% 的水,则 $1km^3$ 的岩石中将会释放出约 1 亿 t 水。可见，变质过程中产生液相是毫无疑问的。变质热液的矿质可来自受变质的岩石，也可从所流经的围岩中萃取。

需要指出，热液矿床的形成有时是几种热液共同作用的结果。此时，可通过同位素组成等手段，确定哪种热液是形成矿床的主导因素。

13.1.3 气化热液的成分

气化热液的成分十分复杂，而对其研究又常常缺乏直接的资料。研究气化热液的成分，一般是通过矿石、蚀变围岩、矿物中的气液包裹体、火山喷发物、火山活动区的热泉及沉积物、深钻和深矿井中获得的深层地下水等的成分资料，来综合分析推断气化热液的成分（表 13 - 1)。在 表 13 - 1 中,水、硫、氧和二氧化碳的性状,尤其是硫和氧的性状对成矿作用的影

响是显著的，故对这几种组分略加讨论。

表 13－1 气化热液中的主要组分

类别		组分
最主要的组分		H_2O
基本组分		K、Na、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、Si、Cl^-、F^-、SO_4^{2-}、S^{2-}、CO_3^{2-}、HCO_3^-、BO_3^{3-}
金属成矿元素	亲铜元素（最主要）	Cu、Pb、Zn、Au、Ag、Sn、Sb、Bi、Hg
	亲铁元素（过渡性元素）	Fe、Co、Ni、Mn
	稀有、稀土、放射性等元素	W、Mo、Be、TR、U、In、Re、Th、Cd、Ti
溶解的气体		H_2S、CO_2、HCl
其他微量元素		Li、Rb、Cs、Br、I、Se、Te

13.1.3.1 水

水是热液中的主体成分，它不仅是携带和搬运成矿物质的介质，而且在成矿作用中起着积极的作用。水是极弱的电解质，可以部分电离成 H^+ 和 OH^-，即

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

水的这一性质对成矿作用很重要，因为矿物在热液中所进行的化学作用，主要是在水溶液中进行的。它可以使很多物质发生溶解，并可以使溶解物质发生水解作用，促使某些矿物（如褐铁矿、锡石、金红石等）的沉淀。此外，H^+ 和 OH^- 的浓度不仅影响着热液的 pH 值，而且 H^+ 在水中对电子具有较大的亲和力，H^+ 浓度越高，氧化能力就越强。这些因素对成矿物质的搬运和沉淀均有重要影响。

13.1.3.2 硫

硫随着氧化程度的不同可形成不同电价的离子：$S^{2-} \rightarrow SO_x^{2-} \rightarrow [S_2]^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow S^{4+} \rightarrow S^{6+}$。硫在热液中的浓度与 H_2S 在水中的溶解度有关。H_2S 在常压下，当温度高于 400℃时发生热解离，形成中性 S_2 分子，不参加化学反应。在高温热液阶段（约 400℃），H_2S 以未离解的中性分子存在，仍不参与化学反应。由此可说明为什么在气化热液的高温阶段很少形成硫化物，即使形成也是低硫硫化物，如 FeS（磁黄铁矿）和 FeAsS（毒砂）等。当温度低于 400℃时，H_2S 开始溶于水，并随着温度的下降，溶解度逐渐增大。这对形成大量的硫化物具有重要意义，因为 H_2S 的离解程度与它在水溶液中的溶解度成正比。这也说明了为什么在气水热液矿床中，硫化物大量沉淀的时候总是相当于由中温至低温热液阶段。

H_2S 解离成离子大致分为两步：

$$\text{第一步：} H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}$$

$$\text{第二步：} HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad K_2 = \frac{[H^+][S_2^-]}{[HS^-]}$$

$[S^{2-}] = K_1K_2[H_2S]/[H^+]^2$，故溶液中出现何种硫离子与 H_2S 的溶解度以及溶液的氢离子浓度有关。一般情况下 S^{2-} 只在强碱性条件下稳定，在还原位较高、氧化位较低的条件下，它与 $[S_2]^{2-}$ 可分别形成 PbS、ZnS、$CuFeS_2$、Cu_2S、NiS_2、FeS_2 和 CoS_2 等矿物。HS^- 主要稳定于高温碱性和还原的热水溶液中，随着温度的降低，其稳定的 pH 值范围加大。S^0（自然硫）在热液成矿作用中很少见到，但在火山活动地区较常见。SO_4^{2-} 在低温、酸性和氧化环境下稳定。S^{4+} 形成 SO_2 气体，在火山硫质喷气孔中常发现，在热液中能形成亚硫酸，进一步氧化便成为硫酸，显然它是在晚阶段，近地表自由氧比较丰富的条件下产生的。因此，重晶石、天青石、石膏、硬石膏等硫酸盐矿物主要见于近地表的低温热液矿床中。总之，以硫化合物形式迁移的成矿元素较多。如 Au、Ag、As、Bi、Cu、Ge、Hg、Mo、Ni、Pb、Pt、Sb等。

13.1.3.3　氧

氧和硫在热液成矿过程中具有对抗性，因为不少元素既能形成氧化物，又能形成硫化物。在氧浓度高的情况下形成氧化物沉淀，在富含硫化氢的溶液中，氧浓度较低则主要呈硫化物沉淀。氧在水中的溶解度很小，但游离氧或 O^{2-} 具有很高的化学活动性，在水溶液中能发生重要的化学作用。地壳中，游离氧的浓度一般随深度的增加而减少，所以气化热液在深部含氧较少，有利于硫化物的形成。当热液上升到近地表时，游离氧的浓度大大增加，有利于高价氧化物和硫酸盐矿物的形成。

热液中氧、硫浓度比例不同会导致一些金属化合物的沉淀，而另一些金属则呈易溶的化合物保留在热液中。如热液中硫阴离子浓度高时，铜和锌可形成硫化物沉淀，能形成大型矿床。当这种状况受到氧的作用、硫阴离子氧化成 $[SO_4]^{2-}$ 时，则产生铜和锌的硫酸盐，成为易溶化合物，不可能形成矿床。

13.1.3.4　二氧化碳

二氧化碳可溶于水，在溶液中 CO_2 具有下列化学平衡：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + [HCO_3]^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

在溶液中，CO_3^{2-} 的含量与 CO_2 的溶解量成正比，并与溶液的酸碱度有关。当溶液的 pH值减小时，上列反应向左进行，CO_3^{2-} 的浓度减小，当 pH值增大时则 CO_3^{2-} 的浓度增加。

CO_2 的溶解度与温度成反比。在高温条件下，CO_2 在溶液中成中性分子，对金属元素的迁移和化学反应的影响较小。当温度降低时，CO_2 的作用增强。因此，在热液矿床的中温和低温阶段，常有大量的碳酸盐矿物出现，并广泛发育碳酸盐化围岩蚀变。

13.1.4　气化热液中成矿物质的沉淀

热液中成矿物质发生沉淀的因素是多方面的，主要包括温度、压力及溶液酸碱度的变化、氧化－还原反应及不同性质溶液的混合等。

(1)温度。热液温度下降会引起成矿元素溶解度的降低，从而导致这些元素发生沉淀。温度下降还可引起溶液中硫化氢溶解度的增加，使 S^{2-} 的浓度增加，这对硫化物的沉淀是有利的。此外，温度的变化有利于某些化学反应的进行，并使形成的矿物稳定存在，如方铅矿、闪锌矿和赤铁矿存在下列反应：

$$PbS + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + H_2S$$

$$ZnS + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + H_2S$$

$$Fe_2O_3 + 12NaCl + 3SiO_2 \rightleftharpoons 3Na_2SiO_3 + 2Na_3FeCl_6$$

当温度降低时,上述反应向左进行,有利于方铅矿、闪锌矿和赤铁矿的形成和稳定。

(2)压力。压力变化对溶液性质的影响十分显著。压力降低会影响热液中溶质的溶解度。压力下降可引起热液的“沸腾”现象,能增加热液的浓度。热液中的挥发组分随压力的下降而不断逸出,HCl、HF 和 H_2O 等的减少能使剩余溶液的碱性增高,而搬运金属元素的能力则降低。压力下降还能促使一些含挥发分的化合物发生分解,结果导致矿质的沉淀。以菱铁矿为例,在温度不太高的情况下,压力迅速下降使重碳酸盐发生分解,形成菱铁矿。

$$Fe(HCO_3)_2 = FeCO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

研究表明,某些稀土矿物从热液中沉淀,可能是由于压力降低,致使络合物分解和 CO_2 逸散而造成的。

(3)酸碱度。许多络合物或易溶化合物只能在一定的 pH 值范围内才稳定,当 pH 值改变时,就会引起这些化合物的分解和沉淀。表 13-2 列举了部分络阴离子和金属离子沉淀的 pH 值。

表 13-2 矿物从热液中沉淀的 pH 值

(依据 A·Л·巴夫洛夫,1976)

元 素	迁移形式	沉淀物形式	矿物沉淀 pH 值
Sn	SnS_3^{2-}、SnS_4^{4-}	硫化物、氧化物	10.5~10
Ni	$Ni(HS)_2$、$Ni(HS)_3^-$	硫化物	9.9
Co	$Co(HS)_2$、$Co(HS)^+$	硫化物	9.8~8.5
Mo	MoS_4^{2-}	硫化物	10.0~7.7
U	$UO_2(CO_3)_3^{4-}$	氧化物	9.5
Bi	BiS_3^{3-}、BiS_2^-	硫化物	9.2
Cu^+	CuS_2^{2-}、$Cu(HS)_3^-$	含铁硫化物(黄铜矿)	8.5~9.1
Zn	ZnS_2^{2-}、$Zn(HS)_3^-$	硫化物	8.8
Pb	PbS_2^{2-}、$Pb(HS)_3^-$	硫化物	8.2
Cd	$Cd(HS)_3^-$	硫化物	7.7
Cu^{2+}	Cu_2^{2-}、$Cu(HS)_3^-$	不含铁(CuS 型)	7.3
Au	AuS^-	自然元素	5.5~5
Hg	HgS_2^{2-}、$Hg(HS)_3^-$	硫化物	6.5
Sn	SnS_3^{2-}、SnS_4^{4-}	硫化物	5.8
Ag	AgS^-、$AgHS$	硫化物	5.2
Cu^+	CuS^-、$Cu(HS)_3^-$	硫化物	5.2
Hg	HgS_2、$Hg(HS)_3^-$	自然元素	4.3
Sb	SbS_2^-、$HSb_2S_4^-$	硫化物	4.5
As	AsS_2、AsS_3^{3-}、$HAsS_2$	硫化物	4.0
Ba	BaS、Ba^{2+}	硫化物	低 pH 高 Eh

(4)氧化－还原反应。有些矿物的分解与沉淀对环境的氧化与还原较敏感。如辰砂和辉锑矿可由氧化作用而发生沉淀：

$$NaHgS_2 + H_2O + 1/2O_2 = HgS + 2NaOH + S$$

$$[Sb_2S_4]^{2-} + 2O_2 = Sb_2S_3 + SO_4^{2-}$$

此外,当硫氧化为 SO_4^{2-} 时，可形成重晶石和石膏等硫酸盐矿物。Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 时可水解形成褐铁矿和赤铁矿：

$$Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + e$$

由于还原作用而发生沉淀如非晶质铀矿（UO_2)的形成：

$$[UO_2(CO_3)_2]^{2-} + 2e \rightleftharpoons UO_2 + 2CO_3^{2-}$$

还原作用可使硫酸盐还原为 H_2S和 HS^- 等还原硫，从而促使成矿元素的沉淀。因此，还原作用在许多硫化物矿床中，对矿石的形成起着很大的作用。

(5)不同性质溶液的混合。不同性质的溶液混合后，会打破热液体系的平衡，促使某些化学反应的进行，从而引起矿物的沉淀。

13.1.5 气化热液的成矿方式

气化热液成矿主要有两种方式,一种是充填作用,另一种是交代作用。

13.1.5.1 充填作用及矿石特征

含矿热液在运移和停积定位过程中，如没有遇到化学性质活泼的围岩，则热液与围岩之间不发生明显的化学反应和物质的相互交换，热液中成矿物质的沉淀主要是由于温度、压力等物理条件的改变，直接沉淀在围岩的裂隙或孔洞中，这种成矿作用叫做充填作用。以充填作用为主要方式形成的矿床称为充填矿床。

充填矿床中，矿体的形态取决于原有空隙的形状，一般都为规模不一的脉状，与围岩的界线十分清楚。矿体中矿物的成分相对简单，矿物在空间分布上受沉淀顺序的控制，通常从裂隙的两壁向中心生长,形成对称带状构造[图 13－1(a)]。如热液从裂隙的一侧供应,则常形成单侧带状构造[图 13－1(b)]。在两种带状构造中，矿物最发育的晶面指向热液供应的方向。充填作用形成的矿石一般为自形晶－半自形晶粒状结构，典型的构造除条带状外，还有梳状、晶簇状、角砾状及同心圆状等。

13.1.5.2 交代作用及矿石特征

交代作用的概念在讨论伟晶岩成矿作用时已阐述清楚。在此主要介绍交代作用的类型以及影响交代作用的因素。

交代作用必须在有孔隙溶液参与时才能进行。孔隙溶液渗透岩石，并能带走被交代组分和带来交代组分。根据溶液搬运交代组分和被交代组分的方式，可将交代作用分为扩散交代作用和渗滤交代作用两个主要类型。

扩散交代作用是指组分的移动是通过停滞的粒间溶液，以分子或离子扩散的方式缓慢地进行。即组分的带入或带出不是依靠溶液的流动，而是由于组分的浓度差造成的，使扩散作用从高浓度向低浓度方向进行。浓度差是扩散交代作用的必要条件。

渗滤交代作用是指组分的移动是靠溶液的流动来实现的。换言之，在交代作用过程中，

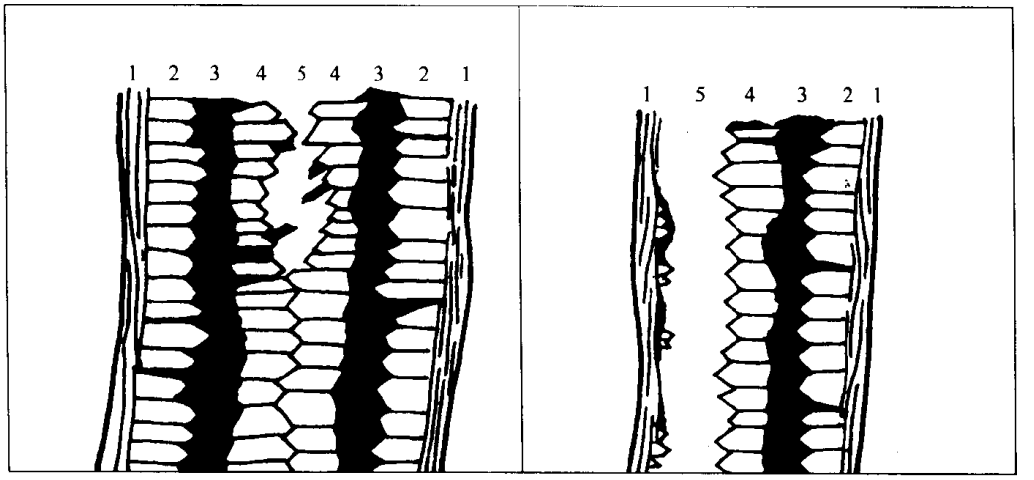


图 13－1 充填作用形成的对称带状构造（a)及单侧带状构造(b)

1—脉壁 2—石英晶体 ;3—闪锌矿 ;4—紫水晶 ;5—晶洞

组分的带入或带出是借助于流经岩石裂隙中的溶液进行的，而溶液流动的原因主要是压力差。因此,压力差是渗滤交代作用的必要条件。

影响交代作用的因素较多,主要是组分的活动性、浓度、温度、压力以及围岩的性质和构造等。一般而言,组分的活动性越强,交代作用越易进行。浓度增加,则活动性会相应降低。温度升高有利于交代作用的进行，压力加大则有利于渗滤交代作用的进行。围岩的物理性质和化学性质对交代作用的影响甚大，如石灰岩的化学性质活泼，易受交代作用而成矿。而石英岩化学性质较稳定，不易发生交代作用成矿。

交代作用形成的矿石比充填作用形成的矿石复杂得多。矿石成分相对多样，矿物种类较多。矿石中常含有未被交代的围岩残余、原岩的结构构造以及假象矿物。交代作用形成的矿物晶体因生长时不受空间限制，可向各个方向自由生长，故可形成完整的晶体，如交代成因的黄铁矿和石榴石等常具完好的晶形。

在热液成矿过程中，交代作用与充填作用往往同时出现或先后发生，这时要注意区别以哪种成矿方式为主。

13.1.6 气化热液引起的围岩蚀变

围岩蚀变是指气化热液使围岩发生各种交代作用和变化。广义地说，围岩蚀变也是一种变质作用。因为遭受蚀变的岩石(蚀变围岩)在化学成分、矿物成分、结构构造和物理性质诸方面都已不同程度地发生了变化。发生在矿体附近、与成矿关系密切的围岩蚀变称为近矿围岩蚀变。这类蚀变常围绕矿体呈带状分布，范围相对较小。离矿体较远、与成矿关系不密切的围岩蚀变称为远矿围岩蚀变。这类蚀变常远离矿体呈面状分布，范围一般较大。

围岩蚀变是气化热液成矿作用的重要特征，下面对一些主要蚀变类型做出简介。

(1)矽卡岩化。气化热液在高温状态下，在中等深度交代中酸性侵入岩和碳酸盐岩而形成矽卡岩的蚀变，称为矽卡岩化。矽卡岩化主要发生在中酸性侵入体与碳酸盐岩石的接触带及其附近，在交代蚀变的过程中，几乎从碳酸盐类岩石中带出了全部 CO_2 和部分 CaO、

MgO,同时带入大量的 SiO_2、Al_2O_3 和 Fe_2O_3 对于中酸性侵入岩,则有大量 CaO、MgO 和 Fe_2O_3 的带入和 K_2O、Na_2O、SiO_2 的带出。与矽卡岩化有关的矿产主要是 W、Sn、Mo、Fe、Cu和 Pb—Zn 等。

(2)云英岩化。云英岩化是指高温气化热液交代花岗岩类岩石，形成以白云母和石英为主的岩石－云英岩的蚀变作用。其交代反应如下：

$$3\,NaAlSi_3O_8 + K^+ + 2H^+ = KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 3Na^+ + 6SiO_2$$

钠长石　　白云母　　石英

$$3\,KAlSi_3O_8 + H_2O = KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2KOH + 6SiO_2$$

钾长石　　白云母　　石英

云英岩中除白云母和石英外,还可出现锂云母、黄玉、电气石、萤石、绿柱石、黑钨矿、白钨矿、锡石、辉钼矿等矿物。与云英岩化有关的矿产主要是 W、Sn、Mo、Bi、Nb、Ta、Be、Li及一些宝石矿物。

(3)钾长石化。有关钾长石化的概念在论述伟晶岩成矿作用时已提及，在此不再赘述。钾长石化可形成钾长岩、钠长石钾长岩、石英钾长岩、黑云母钾长岩及霓石钠长石钾长岩等蚀变岩。与钾长石化有关的矿产较多，如与蚀变花岗岩有关的 Li、Be、Nb、Ta 等矿床,石英脉型和矽卡岩型 W、Sn 矿床,斑岩型 Cu、Mo 矿床,以及某些 Pb、Zn、Au、U、TR 等矿产。

(4)钠长石化。钠长石化不仅发生的温度范围较大，从高温到低温热液阶段均可发生，而且对原岩的选择性不明显，不同性质的岩石都可发生钠长石化，其中中基性岩浆岩最易发生钠长石化。在与矿化有关的花岗岩中，钠长石化常发生在钾长石化之后，而钠长石化之后往往又发育有云英岩化。与钠长石化有关的矿产主要是 Be、Nb、Ta、TR、W、Sn、Au、Fe、Cu、P和黄铁矿等。

(5)青盘岩化。青盘岩化也称变安山岩化,是指安山岩、玄武岩、英安岩和部分流纹岩在中低温热液作用下,尤其是在热液中 CO_2、S和 H_2O 等作用下产生的一种蚀变现象。形成的青盘岩呈暗绿至褐绿色,主要蚀变矿物是绿泥石、碳酸盐矿物、黄铁矿、绿帘石和钠长石。与青盘岩化有关的矿产有斑岩铜矿和钼矿、黄铁矿、铜等多金属矿,以及金银贵金属矿。

(6)绢云母化。属于中低温热液蚀变,分布十分广泛,如各种岩浆岩、泥灰岩、钙质页岩等岩石都易发生绢云母化，表现为铝硅酸盐等矿物被细小的绢云母交代。与其有关的矿产较多，如斑岩型铜钼矿床和黄铁矿型铜矿床等中温热液硫化物矿床。有时也出现在与次生石英岩有关的金、萤石、红柱石和刚玉等矿床中。

(7)绿泥石化。它是一种十分普遍的中低温热液蚀变，可发生在多种岩石中，尤其是一些安山岩、闪长岩、玄武岩和辉长岩等中基性岩浆岩中。与成矿作用有关的绿泥石化常与电气石化、绢云母化、硅化和碳酸盐化等蚀变有关。与绿泥石化有关的矿产为锡石－硫化物矿床、黄铁矿型铜矿床,以及铅、锌、金、银等多金属矿床。

(8)硅化。硅化是一种最普遍的热液蚀变，从高温到低温都能发生硅化。由于热液中的 SiO_2 发生沉淀，或热液将原岩中的其他组分淋滤掉而残留下稳定的 SiO_2,从而使被蚀变岩石的石英或蛋白石含量增加。与硅化有关的矿产有 Cu、Mo、Pb、Zn、Au、Ag、Hg、Sb、黄铁矿、明矾石、重晶石等。

(9)碳酸盐化。碳酸盐化常发生在热液作用的晚期，可发生在中基性岩浆岩、碳酸盐沉

积岩及碱性 –超基性岩中。主要蚀变矿物是方解石、白云石、菱铁矿和菱镁矿。与其有关的矿产是 Cu、Pb、Zn、Hg、Nb、Ta、Zr、TR、菱铁矿和菱镁矿等。

（10）蛇纹石化。蛇纹石化常发生在超基性岩和白云岩等含镁高的岩石中，表现为蛇纹石交代橄榄石和白云石等矿物，使蚀变岩呈显不同程度的嫩绿色。与超基性岩蛇纹石化有关的矿产有 Ni、Co、Pt、Pd 和石棉等；与白云岩蛇纹石化有关的矿产主要是 Fe、Cu 以及石棉、滑石和菱镁矿矿床。

除以上十种围岩蚀变化，还可出现明矾石化、高岭土化、重晶石化、沸石化、绿帘石化、黄铁矿化等多种蚀变类型，不一一赘述。

13.2 接触交代成矿作用及其矿石

13.2.1 概述

接触交代成矿作用是指在中酸性 – 中基性侵入岩类与碳酸盐类岩石等钙镁质岩石的接触带上或其附近，由于含矿气化热液进行交代作用而形成矿产的作用，由此形成的矿床称为接触交代矿床。

接触交代作用能形成一套在矿物组合和结构构造等方面具有独特性的岩石，称为“矽卡岩”(Skarn)。因此，接触交代矿床也被称为矽卡岩矿床。

该类矿床的矿体主要分布在岩体接触带靠围岩的一侧，少数矿体可分布在接触带附近的岩体或地层中(图 13 – 2)。矿石的矿物成分复杂，它受碳酸盐岩石的种类及热液的成分控制。一般当含矿热液交代石灰岩时形成的矽卡岩叫钙矽卡岩，而交代白云岩时形成的矽卡岩叫镁矽卡岩。两类矽卡岩及其相应的矿石各有一套典型的矿物组合（表 13 – 3）。

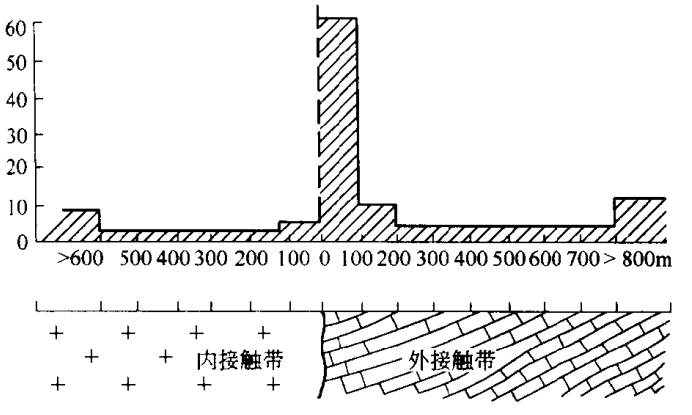


图 13 – 2 接触交代矿床矿体产出位置

表 13 – 3 钙、镁矽卡岩(矿石)的矿物组合

矿物类型	钙矽卡岩(矿石)	镁矽卡岩(矿石)
硅酸盐	辉石(主要是透辉石 – 钙铁辉石)、石榴石(主要是钙铝 – 钙铁石榴石)、硅灰石、方柱石	镁橄榄石、透辉石 – 次透辉石，在深成条件下有顽火辉石及紫苏辉石，在中深条件下有钙镁橄榄石
含水硅酸盐	角闪石、符山石、绿帘石、黑柱石、绿泥石、阳起石	硅镁石、金云母、透闪石、蛇纹石、韭角闪石

续表 13－3

矿物类型	钙矽卡岩(矿石)	镁矽卡岩(矿石)
硼酸盐		硼镁铁矿、硼镁石、氟硼镁石
氧化物	磁铁矿、赤铁矿、锡石、石英	磁铁矿、赤铁矿、尖晶石、水镁石、锡石、石英
硫化物	黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、辉钼矿、毒砂	黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿
其　他	方解石、萤石、重晶石、白钨矿	方解石、菱镁矿、菱镁铁矿

矿石的结构以粗粒结构为特征，这与成矿温度较高以及挥发性组分的参与有关。矿石构造以浸染状、块状、条带状以及晶洞构造为主。

13.2.2　接触交代成矿作用方式

接触交代成矿作用的实质是交代作用。在成矿过程中，渗滤交代和扩散交代两种方式均存在。

接触渗滤交代作用是由含矿气化热液沿着被交代岩石的裂隙系统渗滤而引起的。在有裂隙横切接触面部位，因上升的含矿热液沿交切接触带的裂隙渗滤，将下部的活性组分带到上部，并与之发生交代作用，常形成“火苗”状矽卡岩体(图 13－3 下部)。

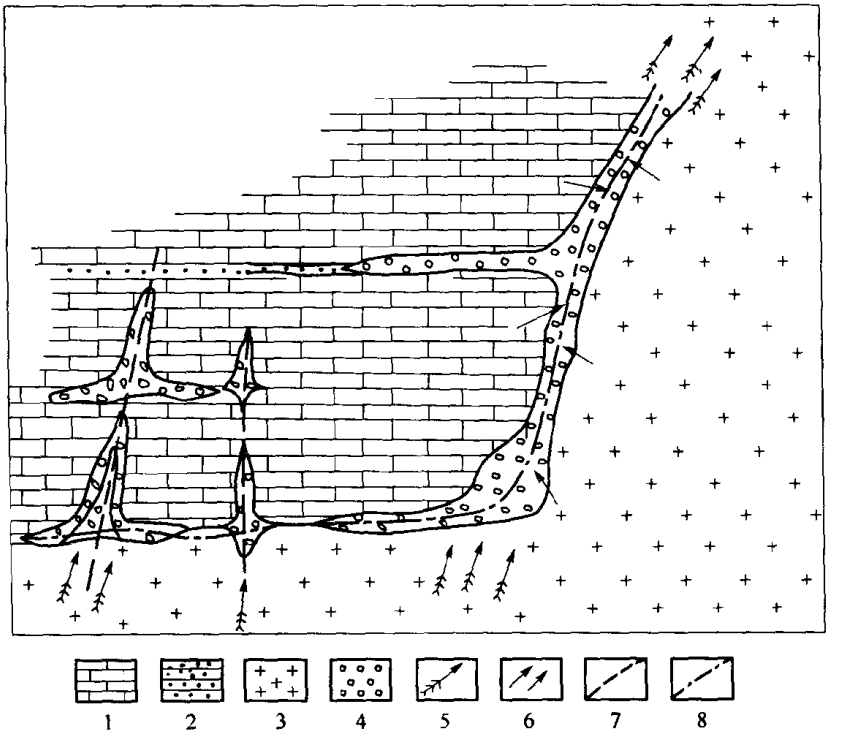


图 13－3　接触渗滤交代作用（下部）和接触扩散交代作用（上部）形成矽卡岩(矿石)示意图

1—石灰岩；2—砂岩；3—花岗岩；4—矽卡岩(矿石)；5—溶液流动方向；6—发生反应的惰性组分扩散方向；7—裂隙；8—岩体与地层的接触面

接触扩散交代作用通常发生在接触带两种物理化学性质不同的交接部位。含矿热液沿岩浆岩和碳酸盐岩的接触面流动。外接触带石灰岩的粒间溶液为 CaO 所饱和，内接触带岩浆岩中的粒间溶液则为 SiO_2 和 Al_2O_3 所饱和。上升溶液的出现可破坏上述平衡，使 CaO 向岩浆岩中扩散，SiO_2 和 Al_2O_3 向石灰岩中扩散，从而在接触带内形成了矽卡岩或矿石（图 13－3 上部）。由于物质交换具有双向性，故这种交代作用又称为双交代作用。

在实际成矿过程中，接触渗滤交代作用和接触扩散交代作用常相互伴随。当不存在较大的裂隙时，上升溶液在岩石中的渗透速度十分缓慢，这时以扩散交代作用为主；当深度不大、岩石裂隙较多时，热液运移速度较快，渗滤作用占主导地位。

13.2.3 接触交代矿床的成矿过程

接触交代矿床的形成过程具有明显的多期性和多阶段性。矿床是在很长的时间和很大的温度范围内，通过多次含矿气化热液的活动形成的。由于不同的矿化期和矿化阶段所处的物理化学条件有很大的差异，所以形成的矿物组合也有明显的差别。一般说来，接触交代矿床可分为两个成矿期和 5 个成矿阶段（表 13－4）。也有人（M. T. Einaudi 等，1981）将接触交代矿床的形成过程分为以下 3 个阶段：(1)岩浆就位期间的等化学接触变质作用。在此阶段，岩浆初始定位，驱动同生水和地下水，形成变质晕圈和局部的反应矽卡岩。(2)岩浆结晶期间的侵入体初步冷凝、交代矽卡岩形成、矿液演化和初期的矿石沉淀作用。此阶段岩浆结晶形成热液，交代作用强烈，在碳酸盐中形成外矽卡岩，在岩浆岩中形成内矽卡岩。(3)与岩浆热液系统相关联的退化蚀变和与该系统最终冷凝有关的矿石沉淀作用。此阶段热液系统冷却，较低温度的大气降水逐渐流入，导致岩浆岩的绢云母化和矽卡岩的退化蚀变，以及沿主要构造线和碳酸盐岩层理发生硫化物—硅质—碳酸盐的交代作用。

表 13－4 接触交代矿床的成矿期和成矿阶段

成矿期	成矿阶段	主要矿物组合	说　明
矽卡岩期	早期矽卡岩阶段（干矽卡岩阶段）	硅灰石、透辉石、钙铁辉石、钙铝榴石、钙铁榴石、方柱石	以岛状和链状的无水硅酸盐矿物为主，在高温超临界条件下形成。一般不出现硫化物
	晚期矽卡岩阶段（湿矽卡岩阶段）	阳起石、透闪石、角闪石、绿帘石、磁铁矿	以带状或复杂链状构造的含水硅酸盐矿物为主，在接近超临界状态下形成。溶液中的铁以磁铁矿的形式出现，故也称磁铁矿阶段
	氧化物阶段	正长石、酸性斜长石、金云母、白云母、石英、萤石、绿帘石、白钨矿、锡石、赤铁矿	以磁铁矿较少，而其他氧化物较多为特征。具有由矽卡岩期向石英－硫化物期过渡的性质
石英－硫化物期	早期硫化物阶段（铁铜硫化物阶段）	绿泥石、绿帘石、绢云母、方解石、萤石、石英、黄铜矿、黄铁矿、毒砂、磁黄铁矿、辉铋矿	脉石矿物主要是交代早期硅酸盐矿物而成，金属硫化物主要形成于中温热液条件下
	晚期硫化物阶段（铅锌硫化物阶段）	绿泥石、绢云母、方解石、石英、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿	以碳酸盐矿物增多和铅锌硫化物为特征，矿物主要形成于中－低温环境

13.2.4 主要矿石

由接触交代成矿作用形成的矿石不仅种类多,而且品位高,储量大。因此,接触交代矿床具有重要的工业价值。如中国的接触交代型铜矿床在全国铜矿总储量中居第三位，在富矿总储量中居第二位，而在开采总量中跃居首位。

已知由接触交代成矿作用形成的矿产有 Cu、Fe、Pb、Zn、W、Sn、Mo、Co、As、Be、B、石棉、压电石英和金云母等。矿石中常含有可供综合利用的元素，如铜矿石中常伴生有 Au、Ag、Mo、Se 等元素。有的铜矿床一年回收的金相当于一个中型金矿山的年产量。铁矿石中的综合利用元素有 Co、Mo、Cu 等,有时还伴生有 Ni、Bi、Se 和 Te 等组分。

13.2.4.1 铁矿石

铁矿石主要与中至浅成的闪长岩－辉长岩类有关，少数与花岗岩和二长岩等岩浆岩有关。矿石中金属矿物主要是磁铁矿、赤铁矿和假象赤铁矿,其次为黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿。非金属矿物主要为透辉石、钙铁辉石和钙铁榴石，次为方柱石、阳起石和绿帘石等。矿石构造以致密块状为主，部分呈浸染状或条带状构造。矿石品位较高，铁含量通常为 40% ~ 50% ,并常可综合利用 Co 和 Cu 等元素。

湖北大冶铁矿床是中国著名的接触交代铁矿床。矿石以致密块状的富矿石为主，主要金属矿物为磁铁矿，并有黄铜矿和黄铁矿呈条纹状分布于块状矿石中。在块状构造的富矿体与围岩过渡带，常有高铜贫铁的浸染状矿石。

13.2.4.2 铜矿石

铜矿石主要与钙碱性花岗闪长岩－石英二长岩、石英闪长岩等岩浆岩有关,少数矿床与花岗岩有关。当围岩为石灰岩时，形成钙矽卡岩型铜矿石；围岩为白云岩时，则形成镁矽卡岩型铜矿石。两类矿石的矿物成分有区别，前者矽卡岩矿物为钙铁－钙铝榴石、透辉石和绿帘石等,后者为镁橄榄石、硅镁石、透辉石、金云母、透闪石和蛇纹石等。最重要的有用矿物是黄铜矿,次为斑铜矿。铜品位可达 2% ~ 8% 。有时铜与其他有用元素伴生，如与辉钼矿伴生成铜－钼矿石，与磁铁矿伴生为铜－铁矿石，与方铅矿和闪锌矿等伴生为铜－铅、锌多金属矿石。矿石中还常出现磁黄铁矿和黄铁矿等金属矿物，并常可综合回收 Co 和 Au。

安徽铜官山铜矿是这类矿床的实例。

13.2.4.3 钨矿石

钨矿石主要与花岗岩、花岗闪长岩及石英二长岩有关。围岩一般为石灰岩。矿石中主要有用矿物为白钨矿,其粒度较小,多在 5mm 以下。矿石品位一般为 WO_3 0.4% ~ 0.7%。矿石中的金属矿物除白钨矿外,有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、辉钼矿、辉铋矿、毒砂和锡石等。矽卡岩矿物以含铁少为特点,主要为钙铝榴石、透辉石、角闪石、金云母,次为符山石、萤石、正长石、绿帘石、方解石和石英等。其中萤石和符山石具有标型意义,一般是钨品位与萤石含量成正比，而与符山石含量成反比。

湖南柿竹园和瑶岗仙产这类矿石。

13.2.4.4 钼矿石

钼矿石主要与花岗岩、花岗斑岩、花岗闪长岩及斜长花岗岩等岩浆岩有关,围岩为石灰岩。有用矿物主要是辉钼矿,其他金属矿物有黄铜矿、白钨矿、黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、方铅矿和闪锌矿等。矽卡岩矿物以钙铝榴石和透辉石为主。辉钼矿常呈小颗粒浸染于矽卡岩

中，有时与硫化物一起分布在矽卡岩内的石英脉中，呈细脉浸染状。钼的品位一般为 0.1% ~0.3%。有时辉钼矿和黄铜矿、白钨矿伴生，形成铜 - 钼或钨 - 钼矿石。

辽宁杨家杖子钼矿床产这类矿石。

13.2.4.5 锡矿石

锡矿石这类矿石产在花岗岩体与石灰岩的接触带上及其附近。矿石的矿物成分较复杂，锡石是最主要的有用矿物。金属矿物除锡石外，有白钨矿、磁黄铁矿、黄铁矿、辉铋矿、毒砂、方铅矿和闪锌矿等，非金属矿物有透辉石、石榴石、符山石、阳起石、萤石、石英和绿泥石等。锡石粒度细，呈浸染状或与硫化物组成网脉。锡品位一般为 0.3% ~2.8%，综合利用元素有 Cu、Fe、Mo、Zn、Ag、Ge、Ga、In、As、S 和萤石等。

云南个旧锡矿产这类矿石。

13.2.4.6 铅锌矿石

铅锌矿石主要与花岗闪长岩、花岗岩和石英二长岩有关。矿石常产在离接触带一定距离的围岩中，其成分较复杂，有用矿物以方铅矿和闪锌矿为主，其他金属矿物有黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、锡石、白钨矿、辉钼矿、辉铋矿、磁铁矿和赤铁矿等 非金属矿物有辉石、石榴石、角闪石、绿帘石、绿泥石、绢云母、石英和方解石等。矿石铅品位通常为 7% ~20%，锌品位为 5% ~15%。综合利用元素有 Cu、Au、Ag、In、Ga 和 Cd 等。通常说的‘矽卡岩型多金属矿床’产的就是这类矿石。

湖南水口山铅锌矿产这类矿石。

13.3 热液成矿作用及其矿石

地壳中的含矿热水溶液在一定的物理化学条件下，以充填作用或交代作用的方式，将矿质沉淀在各种有利的构造和岩石中，从而形成矿石的作用称为热液成矿作用。由热液成矿作用形成的矿床称为热液矿床。

热液矿床可分为若干类型。由于研究目的不同，分类方案的侧重点也不一致。但是，分类的依据不外乎是温度、压力、热液来源、成矿环境和方式等，如地质上可根据成矿温度和热液来源，将热液矿床分为 15 个不同的类型，如表 13 - 5 所示。从矿石学的角度出发，对热液的来源尚不重要，而温度对矿石的矿物组合和结构构造等方面有密切关系，即成矿温度对矿石的工艺性质影响很大。因此，本教材以成矿温度为主要分类依据，并考虑到成矿环境，将热液矿床分为以下四类：

表 13 - 5 热液矿床分类表

成矿温度 / 热液来源	高温(600 ~ 300℃)	中温(300 ~ 200℃)	低温(200 ~ 50℃)
岩　浆	高温岩浆热液矿床	中温岩浆热液矿床	低温岩浆热液矿床
变　质	高温变质热液矿床	中温变质热液矿床	低温变质热液矿床
地下水	高温地下水热液矿床	中温地下水热液矿床	低温地下水热液矿床
海　水	高温海水热液矿床	中温海水热液矿床	低温海水热液矿床
混合型	高温混合热液矿床	中温混合热液矿床	低温混合热液矿床

(1) 高温热液矿床。主要矿物在 600 ~ 300℃范围内晶出。

(2) 中温热液矿床。主要矿物在 300～200℃范围内晶出。

(3) 低温热液矿床。主要矿物在 200～50℃范围内晶出。

(4) 火山气液矿床。主要矿物在 600～50℃范围内晶出。

13.3.1 高温热液成矿作用及其矿石

13.3.1.1 概述

高温热液矿床的形成温度一般在 600～300℃之间,压力约为 2×10^7～10^8Pa,成矿深度多在 1～4.5km之间。但也有压力低于 2×10^7Pa 和深度小于 1km 的浅成高温热液矿床。

这类矿床通常与深成相花岗岩类岩石有成因联系，尤其是与花岗岩和花岗闪长岩关系密切。矿体直接产于岩体内部，或产在岩体附近的围岩中，一般距岩体的距离不超过1.5 km。成矿围岩通常为非钙质岩石,如硅质沉积岩和变质岩等,有时也产于喷出岩中。

由于高温热液矿床的成矿深度和压力较大，因此，围岩中的张性裂隙不发育，一般都是压扭性裂隙。活动性很强的高温热液可进入压扭性裂隙，以充填方式为主成矿。

13.3.1.2 矿床基本特征

高温热液矿床具有下列特点：

(1)矿物成分以氧化物和含氧盐为主，次为硫化物。典型的高温金属矿物有磁铁矿、锡石、黑钨矿、白钨矿、磁黄铁矿、赤铁矿、辉钼矿、辉铋矿、铁闪锌矿和毒砂等。非金属矿物有石英、长石、锂云母、角闪石和石榴石等。此外,含有电气石、黄玉、金云母、白云母、绿柱石和方柱石等含矿化剂的矿物。以上矿物组合反映了高温热液成矿的特点。

(2)围岩蚀变特别发育，这和成矿温度高以及矿液中富含挥发组分有关。典型的高温热液蚀变如云英岩化、黄玉化、电气石化、钠长石化、阳起石化和钾长石化等。由高温热液蚀变形成的岩石常含有白云母、锂云母、黑云母、黄玉、电气石和萤石等矿化剂矿物。

(3)高温热液的成矿方式以充填作用为主。矿体形态多呈脉状，也可见到扁豆状、囊状及沿层交代的似层状矿体。矿体大小不一，以中等规模多见。矿石结构以中－粗粒为主,常见固溶体分离结构。矿石构造有块状、浸染状及条带状等。

13.3.1.3 主要矿石

最主要的高温热液矿石是钨矿石、锡矿石、钼矿石、金矿石和铍矿石等。此外,还有 Bi、Fe、Li、Nb、Ta、TR、As、水晶、石墨和宝石等矿产。

(1)钨矿石,为黑钨矿－石英脉型矿石，主要产在花岗岩体的顶部及附近非钙质的围岩中。矿体呈脉状成群分布。矿脉中石英占 90%以上。金属矿物除黑钨矿外,还有锡石、辉钼矿、辉铋矿、白钨矿、黄铁矿、毒砂、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等。非金属矿物除石英外,有少量的白云母、钾长石、绿柱石、电气石、黄玉、萤石和绢云母等。黑钨矿中常含有 Nb、Ta 和 Sc 等稀有元素，可供综合利用。矿石一般为粗粒自形晶结构和斑杂状构造，属于易选矿石。江西西华山钨矿是该类矿床世界最著名的实例。

(2)锡矿石,为锡石－石英脉型矿石,与钨矿石有很多相似之处,两者常密切共生。成矿母岩以黑云母花岗岩为主。矿石中主要金属矿物是锡石和黑钨矿，其次为辉钼矿、辉铋矿、毒砂、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿和黄铜矿等。非金属矿物以石英为主,次为萤石、白云母、黄玉和碳酸盐等。矿石一般为中－粗粒结构,斑杂状、斑点状或浸染状构造,易于分选。

(3)钼矿石,为辉钼矿－石英脉型矿石。这类矿石与酸性花岗岩类有成因联系。矿体呈

脉状产出，少数为透镜状。矿石的矿物组成通常较简单，除辉钼矿外，伴生有黑钨矿、辉铋矿、锡石和少量硫化物。非金属矿物以石英为主，并有白云母、绢云母、电气石和萤石等。辉钼矿除分布在石英脉中外，还常浸染在石英脉壁附近的围岩中，呈细小鳞片状或团块状集合体出现。

(4 金矿石，为含金石英脉或含金蚀变岩型矿石。主要分布在前震旦纪古老变质岩系中，成脉状产出。金属矿物有自然金、黄铁矿、毒砂、磁黄铁矿、辉钼矿、白钨矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等。非金属矿物为石英、方解石、绿泥石、电气石、钠长石、磷灰石和石榴石等。

(5)铍矿石，含铍矿物主要是绿柱石，嵌布在石英脉或花岗岩中。绿柱石－石英脉型矿石中一般含有黑钨矿，有时含有锂云母，其产出特征与钨矿脉类似。花岗岩中的绿柱石呈浸染状或脉状产出。这类矿石中的绿柱石晶体较大、色泽好、无裂纹时可作为宝石利用。

13.3.2 中温热液成矿作用及其矿石

13.3.2.1 概述

中温热液矿床的形成温度一般为 300～200℃，压力为 $1\times10^{7}\sim5\times10^{7}$ Pa，成矿深度约为 2～0.5km。

这类矿床在空间上常与中小型、中深成侵入体有关，矿体产于侵入体的内外接触带中，尤其是外接触带的沉积岩、变质岩或火山岩中。部分中温热液矿床与岩浆岩无明显的成因联系和空间关系，它们产在大断裂带或热流值异常的地区。

13.3.2.2 矿床基本特征

中温热液矿床具有下列特点：

(1)可出现的矿物种类繁多，矿石矿物有自然金、自然银、赤铁矿、黄铁矿、毒砂、黄铜矿、斑铜矿、黝铜矿、方铅矿、闪锌矿、红砷镍矿、辉钴矿、沥青铀矿、黝锡矿、辉钼矿、辉铋矿自然铋、硼镁石、石棉、萤石和水晶等。脉石矿物有石英、方解石、白云石、绿泥石和绢云母等。

(2) 围岩蚀变类型多，这与成矿母岩及围岩的种类多有关。常见的中温热液蚀变有绿泥石化、绢云母化、黄铁矿化、硅化、黄铁长英岩化、碳酸盐化、蛇纹石化及滑石菱镁矿化等。

(3)成矿方式既有充填作用，也有交代作用。所以，矿体形态多样，如脉状、网脉状、鞍状、似层状、扁豆状、囊状和柱状等。矿石一般为中粒结构，具块状、浸染状、条带状、梳状、晶簇状和角砾状等构造。

13.3.2.3 主要矿石

主要的中温热液矿石有金矿石、铅锌矿石、锡石－硫化物矿石、菱镁矿矿石、石棉矿石、滑石矿石、水晶矿石、黄铁矿矿石和五元素矿石(Ni－Co－Ag－Bi－U)等。此外，还有以中温热液为主形成的铁、铜、砷、硫、萤石、重晶石等矿产。下面介绍几种中温热液矿石。

(1)金矿石。矿石的形成一般与燕山期花岗岩类有关，常产在花岗岩类侵入体顶盖的变质岩中，少数矿石分布在花岗岩体内部。矿石中的金属矿物有自然金、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿、白铁矿和辉银矿等，非金属矿物有石英、白云母、方解石、绿泥石、绢云母等。除主元素金外，伴生有益组分有 Cu、Pb、Zn、Se、In、Te、La 和 Tl 等，可供综合利用。这种自然金－多金属矿石是金的重要来源，在中国是最重要的金矿类型，如山东、吉林和辽宁等地的金矿床主要属于该类型。

(2) 铅锌矿石。中温热液铅锌矿石可产在沉积岩、变质岩和火山岩等多种岩石中。成矿

方式以交代作用为主。矿石中常见的金属矿物有方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿和黝铜矿等,有时可见辉银矿、辉银铅矿、菱锌矿、铅矾、白铅矿、蓝铜矿和菱铁矿等。非金属矿物有石英、萤石、方解石和重晶石等。矿石以中－细粒结构和浸染状构造为主，也常见角砾状和块状构造的矿石。有用组分除 Pb 和 Zn 外,还可综合利用 Ag、Ga、Ge、Cd、V、Cu 和 In 等元素。

(3)锡石－硫化物矿石。这类矿石与中酸性花岗岩、花岗闪长岩有成因联系。矿石常产在侵入体以外一定距离的砂岩、页岩和石灰岩等围岩中。锡石与铁的硫化物、铁铝硅酸盐及铁的氧化物等富铁矿物共生，金属矿物有锡石、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、磁铁矿等，非金属矿物有石英、电气石、绿泥石、方解石和重晶石等。矿石以细粒结构和浸染状构造、块状构造、胶状构造为主。利用对象除 Sn 外,还有 Pb、Zn、Cu 和 Ag 等。

(4)菱镁矿矿石。这类矿石主要产在白云岩、白云质灰岩和白云质大理岩等镁质碳酸盐岩石中。矿石中除菱镁矿外，常见矿物有方解石、白云石、滑石、蛇纹石和蛋白石，有时出现黄铁矿、黄铜矿、针铁矿、石墨和绿泥石等。矿石一般为中－粗粒结构，菱镁矿晶体多为几毫米至几厘米，呈灰色或肉红色。矿石构造以块状和条带状为主。菱镁矿不仅可以提取金属镁,而且是制造轻质和重质氧化镁的主要原料,在冶金、建材、化工、橡胶、造纸、陶瓷、医药和制糖等工业上具有重要用途。中国是世界上菱镁矿资源最丰富的国家之一。

13.3.3 低温热液成矿作用及其矿石

13.3.3.1 概述

低温热液矿床的形成温度一般在 200～50℃之间,压力一般在 10^7 Pa 以下,形成深度多数为几百米至几米。

这类矿床与岩浆岩的关系不密切，矿床产出的地区常常不见深成岩浆岩出露。矿体受各种断裂和裂隙系统控制，可赋存在各种各样的围岩中。

形成这类矿床的热液来源是多样的,成矿物质来源也较复杂。对碳、氢、氧、硫等稳定同位素的地球化学研究揭示，携带成矿物质的热液主要来自环流的地下水热液。

13.3.3.2 矿床基本特征

低温热液矿床具有下列特点：

(1)矿物成分为低温矿物组合,矿物种类多。金属矿物有辰砂、辉锑矿、雄黄、雌黄、黄铜矿、黝铜矿、斑铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、白铁矿、辉银矿、自然金、自然银、自然铜等。非金属矿物有石英、玉髓、蛋白石、方解石、白云石、高岭石、沸石、冰长石、天青石、重晶石、明矾石、冰洲石、萤石和石膏等。

(2)围岩蚀变主要是微粒至隐晶质的硅化(如玉髓化、蛋白石化)、黏土化、明矾石化、泡沸石化、重晶石化、石膏化和冰长石化等,属于低温热液蚀变。

(3)低温热液成矿方式以充填为主，矿体形态复杂，主要呈各种脉状、透镜状、囊状和似层状。矿石以细粒结构为主,构造多为角砾状、块状、胶状、晶簇状或晶洞状。矿床规模以中小型为主。

13.3.3.3 主要矿石

全部的汞矿石和大部分的锑矿石、明矾石、冰洲石来自低温热液矿床。重要矿产还有 As(雄黄和雌黄)、Au、Ag、Cu、Pb、Zn、重晶石、萤石和硅质宝石等。

(1)汞矿石。汞矿石大多数产于石灰岩和白云岩等碳酸盐岩中，少量产于砂岩或页岩

中。含汞矿物为辰砂,伴生有雄黄、雌黄、辉锑矿、赤铁矿和黄铁矿等。非金属矿物主要是方解石、白云石、石英、重晶石和萤石等。矿石构造以浸染状和角砾状多见,并有块状和晶洞状构造，晶洞中的辰砂常具完美的晶体。矿体常呈脉状或层状，其中脉状矿体品位更高，汞含量通常可达 10%以上。这类矿石除利用汞外,常可综合利用 Sb和 As。

(2)锑矿石。矿体多呈层状或脉状。层状矿体一般产于石灰岩和白云岩中,脉状矿体的围岩是各种各样的。矿石主要由辉锑矿和石英组成,其次有萤石、重晶石、方解石、黄铁矿、毒砂、闪锌矿和菱铁矿等矿物。矿石以自形晶结构和浸染状构造为主，并常见块状、角砾状和晶簇构造。结晶完美的辉锑矿晶簇具有较高的观赏价值。

(3)砷矿石。砷矿石主要产于砂岩、页岩或石灰岩中。矿体常呈脉状、网脉状或扁豆状充填于围岩裂隙中。矿石矿物主要是雄黄和雌黄，伴生矿物有针状低温毒砂，胶状黄铁矿、白铁矿、辉锑矿、石英、玉髓和方解石等。矿石除含 As 外,常可综合利用 Se、Au、Sb 和 Hg 等元素。

13.3.4 火山气液成矿作用及其矿石

13.3.4.1 概述

在火山活动的晚期或间隙期，火山喷气和热液作用十分强烈。这些喷气和热液通常含有大量的重金属化合物。在一定的地质和地球化学条件下，含重金属的气液与围岩或海水、或气液之间发生复杂的相互作用，促使有用组分发生聚集和沉淀、形成矿石的作用称为火山气液成矿作用。形成的矿床称为火山气液矿床。这类矿床不仅包括火山喷气矿床和火山热液矿床,还包括与浅成、超浅成的次火山活动有密切联系的热液矿床。

火山气液成矿作用的温度大约在 600～50 ℃之间。就成矿温度而言,与前述的高温、中温和低温热液矿床的总温度区间是吻合的。但这类矿床的成矿环境特殊：成矿都与火山或次火山活动有关 矿化发生在地表、海底或地下浅处 矿体产于各种火山岩和次火山岩中 成矿作用主要发生在火山活动晚期或两个旋回的间隙期。含矿介质有喷气、热液或火山口附近被烤热的海水、湖水、地下水和地表水。因此,将此类矿床作为一个独立的类型。

火山气液成矿作用主要包括以下三种作用。

(1)火山喷气作用。当火山喷发时，常伴随有大量的气体和重金属化合物，当它们与围岩发生相互作用、或通过简单的升华作用、或因不同的气体之间发生反应，从而在火山口或喷气孔及其附近，形成有用矿物堆积的作用称为火山喷气作用，由这种作用形成的矿床称为火山喷气矿床。

(2)火山热液作用。火山喷出的大量含矿气体，由于温度和压力的变化，凝聚成含矿热液，它们与火山岩或其他围岩发生作用而沉淀出有用组分；有时以充填作用的方式直接在火山岩的气孔或裂隙中成矿；或与海水、地下水等相互作用而沉淀出有用物质。这种作用称为火山热液作用，由此形成的矿床称为火山热液矿床。

(3)次火山气液作用。在火山活动晚期或间歇期，常伴随有浅成－超浅成相的次火山岩侵入活动，它们大多产在火山附近的各种断裂裂隙中，与相应的火山岩密切共生。由次火山气液通过交代或充填而形成矿石的作用，称为次火山气液作用，形成的矿床称为次火山热液矿床。

13.3.4.2 矿床基本特征

火山气液矿床具有下列特点：

(1) 由于火山气液成矿作用温度范围大，成矿介质复杂，围岩多样，所以矿石成分也复杂,矿物种类繁多。主要有以下六类：

1)自然元素类。自然硫、自然铜、自然金和自然银等。

2)贵金属类。金银矿、碲化金、硒化金、碲金银矿、碲银矿、硒银矿和辉银矿等。

3)硫酸盐及其他含氧盐类。重晶石、明矾石、石膏、硬石膏、黑钨矿、白钨矿、磷灰石、菱铁矿、方解石和冰洲石等。

4)铁、铜、铅、锌、钼、铋、汞、锑和砷的硫化物、氧化物、氯化物和氟化物等。

5)硅酸盐类。透辉石、石榴石、金云母、阳起石、绿帘石、钠长石、钾长石、绿泥石、黑云母、绢云母、冰长石、叶蜡石、沸石和高岭石等。

6)石英和萤石等其他矿物。

(2)围岩蚀变发育,不仅分布广泛,而且种类繁多。最主要的如青磐岩化、绢云母化、绿泥石化、硅化、明矾石化、次生石英岩化、冰长石化、碳酸盐化、钾化、高岭土化等。与次火山热液成矿作用有关的蚀变还有阳起石化、方柱石化、金云母化、绿帘石化和石榴石化等。

(3)交代作用和充填作用两种成矿方式都有。矿体形态和矿石结构构造均复杂，常见矿体形状有似层状、层状、透镜状、脉状、环状、筒状和囊状等 矿石结构有粒状(从微粒至粗粒均有)和各种交代结构等 构造有浸染状、细脉浸染状、脉状、网脉状、块状和角砾状等。

13.3.4.3 主要矿石

火山气液矿床分布广泛，从陆相到海相均有。这类矿床不仅矿产种类多，而且矿石质量也较好。主要矿产如 Cu、Fe、Au、Ag、Mo、Pb、Zn、Mn、Co、Ni、Te 以及硫、萤石、重晶石、冰洲石、明矾石、沸石、石膏和硬石膏等非金属矿产。现介绍几种矿石。

(1)斑岩铜(钼)矿石。斑岩铜(钼)矿床也称细脉浸染型铜(钼)矿床。矿化与花岗闪长斑岩、二长斑岩、石英二长斑岩等中酸性斑岩类有成因联系，矿体常产于斑岩体顶部的突起部位和附近围岩中。有用矿物是黄铜矿、辉钼矿、斑铜矿及少量原生辉铜矿，其他金属矿物主要是黄铁矿及次生的辉铜矿、铜蓝、孔雀石和蓝铜矿,并有少量镜铁矿、褐铁矿和磁铁矿。非金属矿物有石英、绢云母、白云母、绿泥石、绿帘石、方解石、角闪石、方柱石、钾长石、黑云母、硬石膏和高岭石等。矿石构造以细脉状、网脉状和稀疏浸染状为特征。矿石品位较低，但规模通常很大。中国斑岩铜矿铜品位为 0.5% 左右,常伴生 Mo、Au 和 Ag等有益组分 斑岩钼矿品位为 0.49%左右,常伴生有 Cu、Au、Re 和 Ga 等有益组分。这类矿石是铜钼的主要来源,其中铜占世界总储量的 1/2,而钼占世界总储量的 2/3。

(2)玢岩铁矿石。矿床与辉长闪长岩和辉石闪长玢岩等浅成－超浅成侵入岩有成因联系。铁矿石产在岩体的顶部、边缘及其与安山岩等岩石的接触带上,少量矿石产在安山岩及其围岩中。矿石中铁矿物以磁铁矿和假象赤铁矿为主,次为镜铁矿、针铁矿、含钒磁铁矿、穆磁铁矿和赤铁矿。其他金属矿物有黄铁矿、黄铜矿、白铁矿、方铅矿、闪锌矿、黝铜矿和辉铜矿等。非金属矿物有石英、铁白云石、方解石,以及少量的透辉石、钙铁榴石、硬石膏、水云母、磷灰石和高岭石等。常见矿石结构构造有粒状结构、海绵陨铁结构和交代结构 以及块状、斑杂状、角砾状、浸染状和细脉浸染状构造。矿石含铁一般为 30% ~ 40% ,最高可达 65%。其中 S 和 P 的含量较高,Ca 和 Mg含量也较高。综合利用组分有 V、Ga、S、P 和 Ti等。

(3)含铜黄铁矿矿石。成矿作用与基性－酸性的各种火山岩有关，矿石主要产于中酸性火山岩中的凝灰岩内。主要原生金属矿物为黄铁矿和黄铜矿，并有少量的闪锌矿、方铅矿和磁铁矿等。次生硫化物有烟灰状辉铜矿、铜蓝和斑铜矿等。非金属矿物有石英、绿泥石、绢云母、方解石和白云石等。矿石常具粒状结构、压碎结构、交代结构及块状、浸染状、网脉状、角砾状等构造。矿石含 Cu0.8%～2%，富矿可达 10%；含 S 50% 左右。可供综合利用的组分有 Zn、Pb、Au、Ag 和 Se 等。该类矿石的铜储量居世界铜总储量的第 3 位，其中的黄铁矿则是提取硫的重要原料。

(4)金银矿石。矿化与地质时代较晚的火山活动有成因联系，矿石主要产于第三纪的安山岩、流纹岩、英安岩、粗面岩等喷出岩及凝灰岩中。有用矿物种类较多，包括自然金、碲金矿、碲金银矿、碲银矿、硒银矿、辉银矿、深红银矿和自然银等。其他金属矿物有铜、铅、锌的硫化物及黑钨矿、辉钼矿、白钨矿和辰砂等。脉石矿物有石英、萤石、菱铁矿、方解石、重晶石、泡沸石和冰长石等。矿石以浸染状构造为主、次为胶状构造。矿石品位很高，金为 10～500g/t，平均 75～130g/t 银品位为 1800g/t。这类矿床规模巨大，是金银的重要来源。

(5)铅锌多金属矿石(黑矿)。成矿作用与酸性熔岩的火山期后喷气和热液活动有关，矿石产于绿色凝灰岩区。矿石的矿物成分较复杂，金属矿物有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、斑铜矿、黝铜矿、银金矿、自然银和赤铁矿等，非金属矿物有石英、石膏、硬石膏、重晶石、绢云母、绿泥石、沸石等。矿石特点是富铅锌，铜较少，银比金重要。矿石构造以块状、浸染状、纹层状和角砾状为主。该类矿床属于海相火山热液矿床。

小　结

本章将气化热液成矿作用分为接触交代成矿作用和热液成矿作用两大部分。前者指在中酸性－中基性侵入岩与碳酸盐岩的接触带及其附近，由含矿气化热液发生交代而形成矿产的作用，形成所谓的矽卡岩矿床。成矿方式是接触渗滤交代作用和接触扩散交代作用。形成的矿产有 Cu、Fe、Pb、Zn、W、Sn、Mo、Co、As、Be、B 、石棉、压电石英和金云母等。热液成矿作用是指含矿热液在一定的物理化学条件下，以充填作用或交代作用的方式，将矿质沉淀在各种有利的构造和岩石中，从而形成矿产的作用。热液成矿作用可进一步分为高温热液成矿作用、中温热液成矿作用、低温热液成矿作用和火山气液成矿作用 4 个亚类。前三类是按成矿温度划分的，最后一类是根据成矿环境划分出的一个比较特殊的类型。热液成矿作用形成的矿床类型众多，工业价值巨大。它们包括了大部分有色金属矿产（如 Cu、Pb、Zn、Hg、Sb、W、Sn、Mo、Bi、Co、Ni 等），黑色金属(Fe 和 Mn)，一些对尖端科学和现代工业有特殊意义的稀有和分散元素(如 Li、Be、Ga、Ge、In、Cd 等)，部分贵金属(Au 和 Ag 等)以及放射性元素(U)和众多的非金属矿产(如硫、石棉、重晶石、萤石、水晶、明矾石、菱镁矿、冰洲石和石膏等）。

思 考 题

13－1　气化热液有哪些主要来源？

13－2　试述气化热液的主要成分。

13－3　试述气化热液中成矿物质发生沉淀的原因。

13－4　什么是充填作用？什么是交代作用？

13－5　举例说明围岩蚀变。

13－6　解释接触交代成矿作用。

13－7　试从母岩、围岩、成矿环境和矿产等方面说明接触交代矿床的特点。

13－8　简述接触交代成矿作用过程。

13－9　何谓热液成矿作用？

13－10　试比较高温热液成矿作用、中温热液成矿作用和低温热液成矿作用三者之间在成矿环境、矿物组合、围岩蚀变和矿产等方面的特点。

13－11　试述火山气液成矿作用的概念。

13－12　火山气液矿床有哪些基本特征？

13－13　火山气热成矿作用形成的矿石主要有哪些类型？并简述每一类型的矿物组合特征。

13－14　详述斑岩铜(钼)矿石的特征。

14　外生成矿作用及其矿石

14.1　概述

14.1.1　外生成矿作用及其矿床分类

外生成矿作用是外力地质作用的一种特殊表现形式。外力地质作用是指由地球外部能量，主要是太阳辐射能、地表重力能和日月引力能而引起的地质作用。外力地质作用按照它的整个进程,可划分为风化作用、剥蚀作用、搬运作用、沉积作用和沉积物成岩作用。

(1)风化作用。露出地表的岩石或者矿床，在温度变化、水、大气和生物等因素的作用下,遭到破坏,发生形态和成分上的变化,形成碎屑、泥砂和一些新矿物,此即称为风化作用。

(2)剥蚀作用。风、地面流水、地下水、湖泊、冰川和海洋等外营力,可对地表的风化残留物和岩石进行破坏，并把破坏产物搬走，这种作用称为剥蚀作用。

(3)搬运作用。各种外营力(风、水和冰川）把风化、剥蚀产物从它们原来的地方搬到另外的地方的作用。

(4)沉积作用。风化剥蚀产物在搬运过程中，当搬运力减弱或物理化学条件改变时，便会沉积下来，这称为沉积作用。

(5)沉积物成岩作用。由于沉积作用堆积下来的物质原来都是松散的，后来在漫长的地质年代中，经过压紧和胶结等作用逐渐成为坚硬的沉积岩，这种使疏松的沉积物固结成为沉积岩的作用，称为沉积物成岩作用。

外生成矿作用是指在外力地质作用下，使有用组分或有用元素富集成矿的过程。从以上不同过程的外力地质作用的特点可看出，真正能使物质发生分异作用的主要是风化作用和沉积作用，因此与之相对应的外生成矿作用也可分成两大类：即风化成矿作用和沉积成矿作用。风化成矿作用是指在风化作用过程中，使有用组分或矿物富集而形成矿床的作用；同样，所谓沉积成矿作用是指在沉积作用过程中使有用组分或矿物富集而成为矿床的作用。

在划分外生矿床时，首先应当考虑到最主要的是成矿作用，同时应当考虑到成矿区域的地质、气候和地形条件以及矿床的矿物和化学成分等。所以上述两大类成矿作用形成两大类矿床。即：

(1)风化矿床。它包括残坡积矿床、残余矿床、淋积矿床、硫化物矿床的表生富集带。

(2)沉积矿床。它包括机械沉积矿床、化学沉积矿床、生物化学沉积矿床。

14.1.2　外生矿床的一般特点

外生矿床是在外力地质作用下通过使外生和内生形成的岩石和矿床受到破坏和改造，而有用组分或矿物得以富集所形成的矿床。由于外生矿床成矿条件跟内生矿床有很大差异,因此,其矿床的特点也不相同,外生矿床一般表现以下几个特点。

(1)在元素和矿物组成上，外生矿床出现的元素是内生条件下不易富集的元素，如 K、Na、Mg、Ca、Al、Mn、Fe、Si 元素等。在矿物组成上也有三类矿物：一是出现一些新矿物，所有各类氧化物、氢氧化物、含氧盐、含水硅酸盐及卤化物等,如赤铁矿、褐铁矿、软锰矿、硬锰矿、

铝土矿、高岭石、埃洛石、蒙脱石、坡缕石、海泡石、伊利石、菱铁矿、菱锰矿、石膏、岩盐等,在岩浆岩中大量存在的矿物如橄榄石、辉石、角闪石、黑云母、长石等矿物较为罕见；二是由生物作用形成的可燃性有机岩，如石油、天然气、煤等；三是残留不易风化的原生矿物。如自然金、铂、金刚石、锡石、黑钨矿、锆英石、钛铁矿、石英、重晶石等。

(2)在矿石的结构构造上,风化矿床表现为土状、松散状、皮壳状、蜂窝状、气孔状、结核状构造,角砾状、砂状、泥质结构,隐晶质结构和胶体结构 沉积矿床表现为层状、块状、鲕状、胶状构造及碎屑、泥质、胶体、生物、结晶结构。

(3)在矿体形态上，风化矿床大多数分布在地表或近地表，呈面状、线状或与基岩呈接触状分布，适合在地表开采。沉积矿床一般为层状，多数产于沉积岩层中，具有稳定层位和产状。外生矿床形成的矿产一般分布较广,储量大(尤其是沉积矿床),便于开采。

14.1.3 工业意义

外生矿形成的矿种丰富，金属矿产、非金属矿产及燃料矿产的种类齐全，产量大，是人类生活和国民经济建设不可缺少的资源。其主要如下：

(1)基本上百分之百的燃料矿产是来自于外生矿床，如煤、石油、天然气等。

(2)绝大部分的无机非金属矿产来自于外生矿床。产量最大的建筑材料产品，如水泥、玻璃、陶瓷、砖石所使用的原料——黏土、石灰石、砂砾石、纯碱和石膏等属于外生矿床,耐火材料要用的铝土矿也属于外生矿床。

(3)不同种类的金属矿产也主要产源于外生矿床,有生产黑色金属的铁、锰、锌、钴、钒等矿产,有色金属及贵金属的铝、铜、锌、铝、金、银等矿产以及稀有金属、稀土金属矿产等在外生矿床中占有很大比重。

近些年在大洋底发现大量锰结核,其中除锰以外,还有铜、镍、钴等元素可达到工业品位要求,此外还有铁、铅、锌、铀、镧等 20 余种元素。据估算，世界大洋底部的锰结核的总产量约有 4×10^{11} t,镍 1.64×10^{10} t,铜 8.8×10^{9} t。如按目前的消耗水平，则锰可用 2.4×10^{4} a,铜可用 600a,镍可用 1.5×10^{4} a,钴可用 1.3×10^{5} a 以上，大大超过了同类矿产的陆地蕴藏量和可用年限。

最后还得指出,大陆 70%为巨厚的沉积层,海洋几乎 100%为沉积物所覆盖,所以外生矿床的作用是不可忽视的。

14.2 风化成矿作用及其矿石

14.2.1 风化成矿作用及其矿床

14.2.1.1 概述

地表或近地表的原岩或原矿床在常温和常压下受水、大气(CO_2、O_2)、各种酸类、生物和温度变化等的作用而发生变化，结果发生物理风化作用、化学风化作用和生物风化作用，最后形成风化矿床。

物理风化作用　这是一种以崩解方式、机械地把原岩或矿床破碎成细块和微粒的作用，一般不改变原岩(矿床)的化学成分。

主要影响因素有温度、水的结冰作用、盐类溶液的结晶作用、植物根系的楔插作用及人

类对它们的破坏作用。

物理风化作用主要发生在温度变化剧烈的干燥沙漠地区、永久积雪山区及严寒的极地。形成的矿产有磁铁矿、钛铁矿、金、铂、金刚石、刚玉、水晶、蓝晶石及锡石等。

化学风化作用　原岩或原矿床由于水、空气和生物与之发生化学反应，使其发生化学分解，这就是化学风化作用。化学风化作用结果使一部分物质成为可溶盐类，在条件许可下淋滤迁移到它处形成矿床，称为淋积矿床；一部分物质则形成难溶的稳定新矿物，这样形成的矿床称为残余矿床。

主要的影响因素有水、空气和生物，而最主要的又是水。因为水有很大的溶解力，使易溶的矿物溶解，同时水中含有 O_2、CO_2、有机酸、无机酸和各种盐类，它们加速了矿物的溶解，不仅仅是溶解，而且还发生化学反应，使旧物质溶解，新物质沉淀。另外水还有很大的迁移能力，把易溶物质带到有利地区沉淀。

化学风化作用主要发生在潮湿地区、降雨量超过蒸发量的地区，即热带、亚热带地区对化学风化作用的进行有利。形成的主要矿产有铁、锰、铝、钴、镍、高岭土及稀土元素。

生物风化作用　生物风化作用属于化学风化作用的一种。生物有机体分布很广，在岩石圈上部、大气圈的下部、水圈的全部几乎到处有生物有机体存在。其作用首先它的生理活动和对有机体的分解，能生成大量的 CO_2。微生物的生理活动和有机体的分解，生成的大量 CO_2、H_2S 和有机酸等，反过来又加速了化学风化作用。比如细菌、藻类以及地衣一起覆盖在岩石的表面上，自身分泌出来的有机酸分解岩石，从中吸取了可溶物质转变为有机化合物，以构成它们的躯体（蛋白质等）。当它们死后，有机质分解，一系列的元素转变为矿物质如 SiO_2、CaO、K_2O、Al_2O_3 等，经分解产生相互作用，结果形成了黏土矿物(如蒙脱石等)。在自然界有许多黏土并非是长石水解产物，而是生物形成的。硝化细菌使氨氧化为硝酸，硫化细菌使硫和硫化物氧化为硫酸。硝酸、硫酸使岩石遭到破坏，进一步风化。铁细菌使铁的低氧盐氧化为氧化物，自然界铁的生物氧化数量远远超过化学氧化数量，所以许多风化作用的铁矿床，包括锰矿床，大部分都是生物成因的。

生物风化作用主要发生在对生物繁殖有利的热带及亚热带地区。形成的主要矿产有铁、锰和黏土。

总之，大气、阳光(太阳能)、水和生物相互作用的结果，使原有的岩石和矿床遭到风化破坏，在有利的条件下形成风化矿床。

14.2.1.2　风化矿床

风化矿床是指地表或接近地表的岩石或矿床由于风化作用破碎分解，其中的成矿物质基本上没有经过搬运，或只有近距离的搬运，它们在原地或原地附近堆积下来形成有用矿物的堆积体。

根据成因，风化矿床分为以下四类。

A　残坡积矿床

含矿的岩石或矿床在出露地表处，由于风化作用，一些化学性质稳定的重矿物残留在原岩或原矿床的上部残积层中相对富集起来，这就形成了残积矿床。当那些残积的有用碎屑物质由于剥蚀作用和重力作用的影响沿山坡移动，并在山坡聚集起来便形成坡积矿床。因此残积矿床和坡积矿床常常呈逐渐过渡的关系（图 14－1）。两者统称为残坡积矿床。

本类矿床的基本特点 残坡积矿床一般在原矿床上部的残积层或坡积层中，由于搬运不

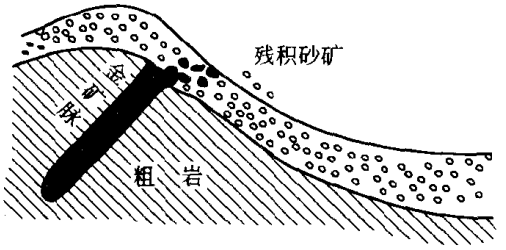


图 14－1　残积坡积砂矿

远，组成砂矿的碎屑物质分选不完全，磨圆度差；除少数贵金属和稀有分散金属具有一定工业意义外，一般规模都比较小；这类矿床规模虽小，但品位高，离地表近，易采易选；残坡积砂矿床一般与冲积砂矿床或原生矿床一起开采；本类矿床的主要矿产有金、锡、铂、铁、锰、独居石、铌钽矿和水晶等。

B　残余矿床

当原生岩石或矿床主要受化学作用而分解时，一些物质被流水带走或向下渗透，其中难溶物质多以胶体形式沉淀，或者沉淀出来形成新矿物停留在原地或附近，如果某种有用物质能聚集达到工业要求时，则形成残余矿床。

化学风化作用分解的产物差不多都在原生岩石的表面形成一个薄壳，也称为风化壳矿床。

本类矿床的基本特点：残余矿床一般呈面型分布，如果受线型构造或岩体接触带控制，则成线型分布。矿床厚度常为几米至十几米，少数情况可达 100～200m，随着深度增加风化作用亦逐渐减弱直至停止。矿体产状平缓，呈似层状，分布面积较大，底部界限不平直，有的矿床规模大；矿床在剖面上往往具有明显的分带现象，并与母岩成过渡关系；本类矿床的主要矿产有铁、锰、铝、镍、稀土元素及高岭土，除锰矿的规模较小外，其他五类矿产均为大型矿床，具有重要的工业价值。

C　淋积矿床

先形成的岩石或矿床经化学风化作用后，成矿物质可呈胶体或真溶液状态随地表水下渗到风化壳下部，因介质条件的改变发生沉淀作用或交代作用而形成的矿床称为淋积矿床。淋积矿床的成矿溶液流动方向是自上而下的，溶液的温度一般较低，故有人称这类矿床为冷液沉积矿床。

本类矿床的特点：淋积矿床的矿体形状多为不规则的层状、囊状、脉状和透镜状。矿石构造多为土状、胶状、钟乳状、结核状、网脉状、浸染状和块状构造。矿石结构为交代结构。矿物成分大多数为氢氧化物(褐铁矿、硬锰矿)，其次为各种碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐、磷酸盐类矿物，如菱镁矿、菱铁矿、菱锶矿、孔雀石、蓝铜矿、石膏、重晶石、硼钾镁石、硼镁石、钠硼解石和磷灰石等，在较少的情况下也有硫化物(辉铜矿、斑铜矿、辉银矿和铜蓝等)和自然元素矿物(自然铜和自然银等)。淋积矿床的主要矿产有铁、锰、铜、钒、铀、磷灰岩、硼酸盐和石膏等。

D　硫化物矿床的表生富集带

所有矿床，不论金属矿床，还是非金属矿床的近地表部分，在风化作用下都要发生变化，尤其是金属硫化物矿床，其表生变化比较强烈。

a　金属硫化物矿床的表生分带

金属硫化物矿床暴露地表之后，长期受富含氧、二氧化碳的地下水及生物有机质强烈作用，在物质成分和构造、结构上发生十分急剧变化，从地表到地下由于所受的化学风化作用不同，而产生分带现象。发育完好的金属硫化物矿床的垂直表生分带(图 14－2)如下：

(1)氧化带，大致相当于地下水渗透带；

(2)次生硫化物富集带，大致相当于停滞水带。

b 金属硫化物矿床的氧化带

此带位于矿床近地表部分，自地下水面以上至地表露头。一般厚几米至几十米,少数氧化带可达九百多米。

在氧化带中，硫化物矿床中的硫化物所引起的化学分解作用是非常剧烈的，当它们氧化时，需要经过硫酸盐化时期，即硫化物中的硫先氧化为硫酸，使矿物转变为硫酸盐,例如：

方铅矿 $PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$

黄铜矿 $CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4$

尽管各种金属硫化物都转变为金属硫酸盐，但各种金属的硫酸盐在水中的溶解度却不相同,如表 14－1 所示。

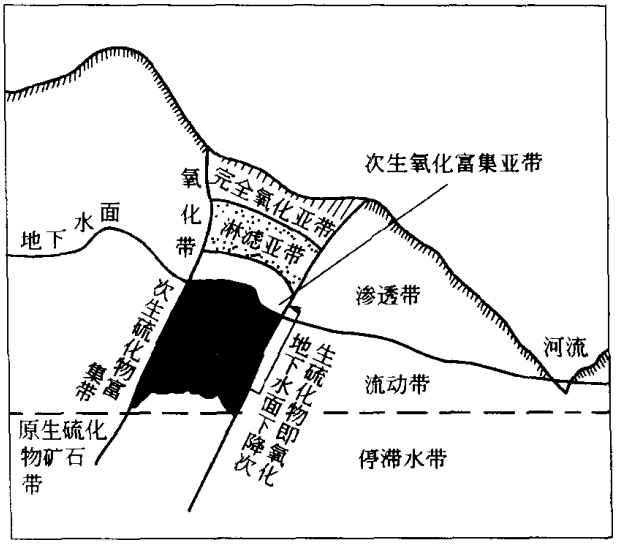


图 14－2 金属硫化物矿床的表生分带示意图

表 14－1 金属硫酸盐在水中的溶解度

硫酸盐	硫酸盐的溶解度/$g \cdot L^{-1}$	硫酸盐溶解度的温度/℃
$ZnSO_4$	531.2	18
$MnSO_4$	393	25
$FeSO_4$	157	0
$CuSO_4$	172	20
$PbSO_4$	0.041	18
$AgSO_4$	7.7	17

由于各种金属硫酸盐的溶解度不一样，$PbSO_4$(铅矾)难溶于水,残留于原地,留在矿床上部，其他金属硫酸盐溶于水被地表下渗水和地下水搬运走。其中 $FeSO_4$ 不稳定,继续氧化成为高价铁的硫酸盐：

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

高价铁的硫酸盐在中性或弱酸性溶液中也不稳定，常发生水解形成氢氧化铁：

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Fe_2(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

氢氧化铁胶体又脱水沉淀下来：

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

形成纤铁矿、针铁矿和含水赤铁矿等,它们与二氧化硅等组成‘铁帽’(硫化物矿体表部的富铁残余体),残留在氧化带。

氧化带根据硫化物的氧化程度，又可分为完全氧化亚带、淋滤亚带和次生氧化富集亚带,后两个亚带若经强烈风化作用,往往转化为完全氧化亚带(图 14－2)。

c 金属硫化物矿床的次生富集带

金属硫化物矿床的次生富集带位于地下水面以下，停滞水面以上，在流动带中。从氧化带中淋滤下来的某些金属硫酸盐交代原生硫化物形成次生硫化物，结果使某些金属的含量(品位)增加几倍到十几倍,这种作用称为次生富集作用,发生这种作用的地带称为次生硫化物富集带。本带一般厚几米至几十米,最厚者到 400m。

金属硫酸盐交代原生硫化物是有一定顺序的，修曼总结了如下经验序列： Hg – Ag – Cu – Bi – Cd – Pb – Zn – Ni – Co – Fe – Mn。按元素亲硫性减小的次序排列，位于前面元素的硫酸盐可以交代位于后面元素的硫化物，如硫酸铜溶液可以与铅、锌、铁等原生硫化物进行交代作用而形成次生硫化铜，但硫酸锌却不与铜的硫化物进行交代作用。因此，位于修曼序列前面的元素容易形成次生硫化物富集带，如铜、银次生硫化物富集带就比较发育，也具有较大的工业意义。

由氧化带淋滤下来的硫酸铜溶液与位于修曼序列中铜以后的各种金属原生硫化物发生置换反应，就沉积出铜的次生硫化物辉铜矿、铜蓝等。这种化学反应如下：

$$14CuSO_4 + 5FeS_2O \rightarrow 7Cu_2S + 5FeSO_4 + 12H_2SO_4$$

黄铜矿　辉铜矿

$$CuSO_4 + CuFeS_2 \rightarrow 2CuS + FeSO_4$$

黄铜矿　铜蓝

$$CuSO_4 + ZnS \rightarrow CuS + ZnSO_4$$

闪锌矿

$$CuSO_4 + Cu_5FeS_4 \rightarrow 2Cu_2S + 2CuS + FeSO_4$$

斑铜矿

由于辉铜矿含 Cu79.83%,铜蓝含 Cu64.44%,比原生黄铜矿(含 Cu34.57%)、斑铜矿(含 Cu63.3%）含铜量高得多。次生硫化物和原生硫化物内铜的含量合起来就大大提高了矿石品位,一般比原生矿石提高 2～3 倍,使氧化带的下面大量金属铜富集起来,形成很有工业价值的次生富集带。

当地壳缓慢上升,侵蚀面和地下水面逐渐降低,而铜的次生富集带则随之上升,进入到氧化带（区），这时铜的次生硫化物，特别是辉铜矿受到氧化后则生成更为富含铜的新矿物——赤铜矿(含 Cu88.2%)和自然铜(含 Cu100%)等。其反应式如下：

$$4Cu_2S + 9O_2 \rightarrow 2Cu_2O + 4CuSO_4$$

赤铜矿

$$Cu_2S + 2O_2 \rightarrow Cu + SO_4$$

自然铜

所以当见到矿石中辉铜矿和赤铜矿、自然铜伴生时,即可认定次生硫化物富集带遭到了氧化作用。这一带含铜特别富，所以称为次生氧化富集带。

14.2.2　主要矿石

风化矿床中的主要金属矿产有铁、锰、铝、铜、镍、钛、钴、金、银、铂、锡、铀、钒、稀土元素等;主要非金属矿产有金刚石、高岭土、黏土、磷灰岩、刚玉、蓝晶石、重晶石、水晶等。现将最

重要的几种矿石类型介绍如下：

(1)软锰矿、硬锰矿矿石。产于锰矿床或含锰岩石的氧化带中。矿石的主要矿物为软锰矿和硬锰矿，其次有方锰铁矿、褐锰矿、水硬铝石、重晶石和黑锰矿等。矿石构造为疏松状、土状、网格状、蜂窝状和肾状构造等。含 Mn 富的达 40%，锰矿石质量高，有的锰帽厚几十米，矿床规模为大型，为锰矿产的重要矿石类型之一。

(2) 离子吸附型稀土元素矿石。产于花岗岩、正长岩、火山岩等含有一定数量稀土元素的原岩风化壳中。这些稀土元素在原岩中为独立矿物(如氟碳钙钇矿、砷钇矿、钛钇矿、独居石、磷钇矿、硅铍钇矿、褐钇铌矿等)。当它们遭受风化作用时，分解产物以离子状态进入溶液中，除一部分被地表水带走外，绝大部分则被多水高岭石、高岭石、水云母等黏土矿物吸附，使稀土元素离子在风化壳中富集成矿。矿石呈土块状，稀土元素含量为 0.088%，最高达 0.43%。选矿方法简单，用盐水淋洗含矿黏土，就可将 90%以上的稀土元素转入氯化钠溶液中而得到纯度达 94% 以上的混合稀土氧化物。矿床规模为大型，解决了我国稀土元素的资源，具有很大的工业意义。

(3)黏土矿石。根据黏土矿物的种属和相对含量，可把黏土分为高岭土、膨润土、耐火黏土和坡缕石类黏土。高岭土是花岗岩、伟晶岩和长英岩等酸性侵入岩风化后形成的产物。矿物组成主要是高岭石、埃洛石(>90%)，其次还有多水高岭石及水云母，常混入黄铁矿、菱铁矿、碎屑石英、长石等。膨润土是流纹岩、火山凝灰岩、粗面岩和安山岩等中酸性火山喷出岩风化后形成的产物，这种黏土以蒙脱石矿物（或称微晶高岭石）为主(85% ~ 90%)，此外尚含有极少量的石英、长石、方解石及多水高岭石，因为这种黏土中含有 Ca、Mg、K、Na 说明它是没有充分氧化的产物，所以有的地质学家认为膨润土继续风化可以成为高岭土。耐火黏土是指耐火度 >1580 ℃的黏土，耐火黏土的耐火度随氧化铝含量的增加而增高，其主要矿物是一水硬铝石、三水硬铝石、高岭石、伊利石、石英等。坡缕石黏土又称凹凸棒石，是一种较为少见的镁质黏土矿物、形状呈针状、棒状。黏土矿物呈松散状、土状、斑杂状、微层状构造，下部有时可见母岩的残留构造，泥质或粉砂结构，它是生产陶瓷、水泥、砖石、耐火材料的主要原料，也是造纸、橡胶等工业填料，其用途相当广泛。矿石经洗选后可获得纯净的黏土。矿床规模常为大、中型。

14.3 沉积成矿作用及其矿石

14.3.1 沉积成矿作用及其矿床

地表的岩石或矿床在风化作用下被破碎和分解后的产物、火山喷发物以及其他宇宙物质被一定介质搬运、沉积形成有用矿物的堆积体为沉积矿床。形成这类矿床的地质作用称为沉积成矿作用。

无论沉积物以何种方式进行搬运，它们沉积并非同时，而是依一定顺序先后沉积的，这种按一定规律顺序沉积物质的作用称为沉积分异作用。沉积分异作用可分为机械沉积分异作用、化学沉积分异作用和生物化学沉积分异作用。

14.3.1.1 机械沉积分异作用及其矿床

A 机械沉积分异作用

当砂、砾石、重金属矿物等碎屑物质被水或风等夹带迁移，由于水流或气流的速度逐渐

降低,于是搬运物质的能力也随着减小,这时被搬运的物质将按一定的规律(体积大小,比重大小等）依次沉积，这种作用称为机械沉积分异作用。

沉积物的机械分异取决于其比重、体积大小、形状和耐磨性。当流速减小时，水中的重矿物总是比同样大小体积的轻矿物先沉淀下来(图 14－3)。碎屑或岩屑在水中沉降的快慢也与体积大小及形状有关。同一种矿物或岩屑，总是粗粒的先沉积下来。球形的矿物一般比板状或片状矿物更容易沉淀。由于上述因素，在自然界见到比重大的小矿物同颗粒大的比重较轻的矿物在一起,如含金砾岩矿床中,直径 0.01～0.07mm 的金颗粒同直径约 2.5cm 的石英卵石伴生。流水速度对物质搬运的距离也有影响，即流水搬运物质的能力与其速度的平方成正比例，即水流速度增一倍，水的搬运能力增加四倍。机械沉积分异作用越彻底，分选程度就越高,对成矿越有利。

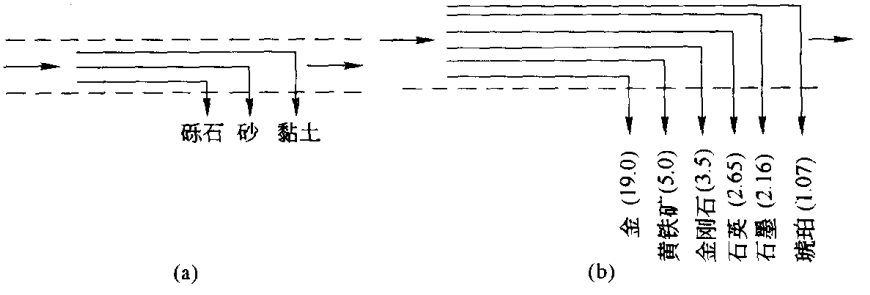


图 14－3 机械分异简图

(a)按碎屑大小的机械分异简图；(b)按比重大小的机械分异简图（当碎屑大小相等时）

B 机械沉积矿床(砂矿床)

由机械沉积分异作用形成的矿床称为机械沉积矿床。其中有用物质为岩屑者（如砾石、砂、黏土等）称为岩屑矿床；有用物质为稳定矿物者称为砂矿床。单纯完全的岩屑或单一的重矿物是不大可能的，而更经常的是岩屑和重矿物混合产出，并表现出一定的配合关系。如金、铂等比重大的矿物与砾石堆积在一起 而钛铁矿、金红石则常与砂粒相伴生。

沉积砂矿床种类很多，根据产状和成因不同，可以分为以下类型：

(1) 洪积砂矿床。洪积砂矿床是间歇性急流所形成的。由于短时期和周期性暴雨发生急流洪水,携带大量疏松堆积物沉积在山麓、山沟盆地和喀斯特的盲谷、溶沟、溶洞、漏斗中。这种砂矿的分选作用差，而有用矿物的分布也不均匀，它们在疏松沉积物之间集中呈透镜体和薄层状。这类矿床规模小,所形成的重要矿产有金、锡、钨和水晶等。

(2) 冲积砂矿床。岩石和矿床的风化碎屑物在被河流搬运过程中，由于流速减慢，搬运能力的降低,在非湍流的适当地段按粒度和比重分别沉积,造成有用矿物的集中,形成了冲积砂矿床。冲积砂矿床按它在河谷中的分布情况和地貌类型,可分为河床砂矿床、河谷砂矿床、阶地砂矿床三个类型。由于冲积砂矿床是河流长期不间断分选的结果,而且分布面积一般较大,长度可达几公里或几十公里,宽约几米、几十米以至数百米,所以工业意义较大。其主要矿产有金、铂、锡石、钨锰铁矿、钙钨矿、磁铁矿、铬铁矿、钛铁矿、锆英石、独居石、金红石、金刚石、铌铁矿、磷钇矿、各类宝石以及石英砂等。

(3)湖泊砂矿床。它是指搬运到湖泊中的碎屑物质通过机械沉积分异作用形成的矿床。当河流注入湖泊时,携带着大量碎屑物质汇集到湖泊中来,由于流速顿减,粗的和重的碎屑

沉积在湖泊河口处，细粒物质则向湖心移动再沉积，泥质悬浮物可长期悬浮于湖水中，最后带到湖心沉积。由于分选好，所以可形成质量优良的耐火黏土和高岭石矿床，此外，还有铝土矿、砾石和砂等矿产。

(4)海滨砂矿床。这是一种分布很广的矿床，它是由于波浪和岸流作用使有用矿物聚集的结果。岸流把物质带到沿岸，轻的物质比重的物质移动得快些和远些，发生了沉积机械分异作用。波浪把物质抛到海滩，回流和底流带走轻的和细的物质，于是产生极好的分选性，使大的重的物质聚集在海滩上形成了海滨砂矿。主要矿产有钛铁矿、金红石、锆英石、独居石、锡石、石英砂，还有磁铁矿、金、金刚石、铬铁矿、磷钇矿、铌铁矿和琥珀等等。

14.3.1.2 化学沉积分异作用及其矿床

A 化学沉积分异作用

许多风化产物呈真溶液或胶体溶液形式被地表水搬运。不同元素或物质在水中迁移的能力是不同的，当物理化学条件(如温度、压力、pH值等)变化时，有的很快从水中沉淀下来，有的则较晚才沉淀，有的则长时间保留在水中，只有在特殊条件下才沉淀下来，这一过程称为化学沉积分异作用，因此而形成的矿床称为化学沉积矿床。

一般来讲，铁、锰、铝的氧化物和二氧化硅是呈胶体溶液形式进行搬运的，它们的沉积主要决定于 pH值。石膏、岩盐、钾盐和镁盐是呈真溶液形式进行搬运的，它们的沉淀则主要是蒸发作用的结果，其沉淀顺序取决于它们的溶解度。根据大量事实的综合，各种元素或物质在水盆地的化学分异的先后顺序大体是由氧化物(氧化铁、氧化锰)开始，然后是铁的硅酸盐(海绿石、鲕绿泥石)，碳酸盐类(如菱铁矿等)，最后沉积硫酸盐和卤化物(石膏、石盐、钾盐等)等(图 14－4) 要注意的是，这只是一个综合性的理想情况。

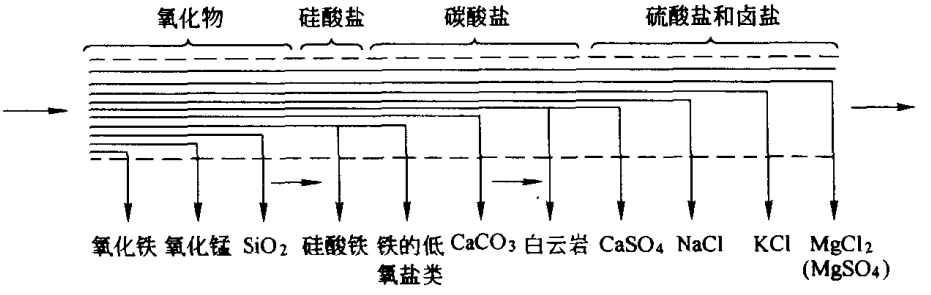


图 14－4 化学沉积分异简图

B 化学沉积矿床

胶体沉积矿床 化学分异作用形成的各类金属矿产中，最重要的是胶体溶液沉积形成的铁矿、锰矿、铝矿和层状金属硫化物矿产。自然界最易形成胶体的元素有 Si、Al、Fe、Mn、P等。胶体质点带有电荷，因而胶体能被长途搬运而不聚沉。当胶体溶液进入到海盆地或湖盆地中，由于受到大量电解质(盐类离子)的影响，便发生凝聚作用，造成胶体沉积矿床。

本类矿床的基本特点 矿床常产于一定地质时代的沉积岩系和火山沉积岩系内，层位稳定，产状与沉积岩岩层一致。矿体呈层状或透镜状，沿海湾边缘或湖盆边缘展布。铝土矿在最靠近岸边的地方沉积下来，铁在陆棚的上部沉积下来，而锰在距海岸更远一些，在陆棚的下部才沉积。矿石成分主要为金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硅酸盐等。矿石常常具有鲕状、豆状和肾状构造，显示胶体结构特征。本类矿床规模大、分布普遍，具有很大的经济意

义。常见胶体沉积矿床有沉积铁矿、沉积锰矿、沉积铝矿等。

蒸发沉积矿床　蒸发沉积矿床，也叫盐类矿床，其物质成分都是易溶于水的无机盐类，主要是钾、钠、镁的氯化物、钾、镁、钙的硫酸盐，钠碳酸盐，钠和钾的硝酸盐，还有少量溴化物、碘化物、硼酸盐等。已知的盐类矿物达一百余种，主要有石盐、钾石盐、石膏、芒硝、水碱、硼砂等。盐类矿床的形成，是由于以真溶液形式存在的盐类物质经过蒸发浓缩产生过饱和而发生沉淀，形成蒸发沉积矿床。由于盐类矿物的溶解度不同，引起了它们沉积顺序也不相同，首先是溶解度小的石灰石和白云岩，其次是石膏和芒硝，再其次是大量石盐，最后为钾、镁的硫酸盐、氯化物和它们的复盐。

14.3.1.3　生物化学沉积分异作用及其矿床

A　生物化学沉积分异作用

由于生物化学作用促使有机的或无机的成矿物质在各种水盆地中有规律的聚集和沉积，从而使不同物质组分分异开来，这一过程称为生物化学沉积分异作用，由此形成的矿床称为生物化学沉积矿床。

生物参与沉积矿床的成矿作用可以是直接的，也可以是间接的。直接参与的成矿作用是指成矿物质来自生物有机体的本身，如磷灰岩、硅藻土、硫、白垩、生物灰岩、煤、石油等矿产的形成。有关文献，也把煤、石油、天然气这种由生物体直接参与成矿所形成的矿床称为生物沉积矿床。间接参与的成矿作用是指在生物活动的产物——CO_2、O_2、H_2、H_2S、NH_3、CH_4、酶、有机酸、腐殖质等的影响下，促使成矿物质的聚集作用，这种作用在自然界非常广泛而且错综复杂。

B　生物化学沉积矿床

生物化学沉积矿床，这类矿床种类比较齐全，据近年来了解发现有许多沉积矿产都与生物化学沉积作用有关。除了有非金属矿产如石灰岩、白云岩、磷灰岩、硅藻土、硫、白垩等和燃料矿产如煤、石油、天然气等都是生物作用的产物外，还有许多金属矿产如某些铁、锰、铀、铜、铅、锌、钴、镍、钼、钙同都与生物的活动影响有关。

本类矿床的基本特点：矿床主要产于陆棚浅海盆地的边缘地带，炎热气候条件提供了生物生长繁殖的环境。所以它们多赋存于海相地层中，有一定的成矿时代和含矿层位。含矿岩系为富含有机质的页岩、砂岩、碳酸盐类岩石。矿层内常含有化石和有机质。常出现几个矿层。矿体形状主要为层状、透镜状、扁豆状；沿走向可以延长很远，但沿倾向延长比较小。矿床规模大、分布广，具有很大的经济意义。

14.3.2　主要矿石

沉积矿产资源十分丰富。能源矿产全部来源于沉积矿床。盐类矿产绝大部分是沉积成因。黑色金属原料(铁、锰等)、化肥原料(磷、钾等)、建筑材料等大部分来自沉积矿床。金和放射性矿产、有色金属(铜、铅、锌等)、稀有和分散金属等由沉积矿床所提供的储量占有很大的比重。现介绍最主要的几种金属和非金属矿石类型。

沉积铁矿石产于砂岩、石英岩、砂页岩或灰岩中。矿石主要矿物为赤铁矿、针铁矿、菱铁矿、鲕绿泥石和石英。还有少量氧化锰和黄铁矿。矿石多具鲕状、肾状、豆状构造和胶状结构。鲕状铁矿的鲕粒中心一般为石英。鲕粒外壳由赤铁矿与菱铁矿互层或赤铁矿与石英互层呈同心环带构造。鲕粒大小一般为 0.83～1.17mm，石英粒为 0.31～0.3mm，赤铁矿鲕粒

之间大部分为菱铁矿胶结。矿石含 Fe 为 20%～50%,一般平均在 40%以上,含 Mn12%,含 V 达 1%,含 P0.2%～0.5%,含硫百分之几至万分之几,含 $SiO_2$15%～20% ,比较高。可综合利用钒。此类型的矿床为大型，铁矿产量占世界铁矿产量的 30%,所以工业意义很大。河北宣龙式铁矿和我国南方宁乡式铁矿均属此类型。

沉积锰矿石产于砂页岩、黑色页岩、黏土岩和碳酸盐岩石中。矿物成分为软锰矿、硬锰矿、水锰矿、菱锰矿、黏土、石英和海绿石等。矿石为鲕状、块状、结核状、土状、多孔状、肾状等构造和胶状或粒状结构。含 Mn一般 37%～45%。矿石类型有氧化锰矿石和碳酸盐锰矿石两种。氧化锰矿石由软锰矿、硬锰矿、水锰矿组成,质量较佳 碳酸盐锰矿石以菱锰矿和锰方解石为主，含锰较低。碳酸盐锰矿石受到氧化后可变为氧化锰矿石。后者含硫、磷等杂质较低。这是锰矿床中工业价值最大的一种类型,矿床数量多、分布广泛,规模巨大,有的矿石储量可达 10^9t,矿石质量也较好。湖南湘潭锰矿、广西下雷锰矿和辽宁瓦房子锰矿均属此种类型。

沉积铝矿石产于石灰岩地层底部。矿石中矿物成分简单，通常古生代铝土矿由一水型铝土矿（一水硬铝石和一水软铝石）组成，中生代铝土矿则由三水铝石组成，并含有铁矿物(如针铁矿、含水针铁矿及鳞绿泥石类等)及高岭石等。矿石以鲕状、豆状及致密块状构造为主,其次为条带状构造。含 $Al_2O_3$48%～70%。矿床规模为巨大型，是铝矿产的重要来源。山东淄博铝土矿矿床属于此类型。

沉积铜矿石又常称为含铜砂(页)岩,它的最大特点是含铜岩系的颜色杂,故称为‘杂色岩系’。主要由紫色层(暗红、褐红、褐、紫色等)或浅色层(灰、青灰、绿色等)组成。因红色占主要地位,故又称为‘红层’。含铜岩石是红层中的浅色砂岩、粉砂岩、页岩、砾岩以及碳酸盐岩等，含矿层也可以是含沥青质的黑色页岩。矿石矿物有黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿以及自然铜等,次生矿物有孔雀石、蓝铜矿等,常伴生有黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等。矿石为浸染状和细脉状构造，呈粒状或胶状结构。一般含 Cu2%～3.6% ,少数富矿含 Cu 达 26.08% ,含 Zn 一般大于 0.3%,最高可达 5%,铅的品位则介于铜和锌之间,有的矿石含 Ag97～182g/t。矿床规模多为大型，铜的储量占世界铜矿总储量的 33% ,具有重要的经济价值。

砂锡矿石产于第三系和第四系红土、砂、砾石层中。主要有用矿物是锡石,其次有铌钽铁矿、钛铁矿、独居石、黑钨矿、白钨矿、金,还有锆英石和金红石等。矿石品位变化大,含 Sn0.1～10kg/m^3。伴生有益组分为钨、铌、钽和金,可综合利用。为大型矿床,目前世界 70%的锡产于这种类型，所以砂锡矿的工业意义十分巨大。我国湖南、广西等省均有砂锡矿分布。

砂金矿石产于砂砾层或红土中。金呈自然金赋存于砂砾岩底部,砾石成分多为石英,与自然金伴生,重砂矿物还有磁铁矿、锡石、钛铁矿等。金往往呈极小的鳞片状或细颗粒,有时也可以找到粗大的颗粒，如内蒙某砂金矿最大颗粒重 203.8g,世界上发现的巨大金块最重者达 99.6kg(澳大利亚)。砂金较脉金品位高,含 Au 一般达 30g/t。矿床规模从小型到大型都有。目前此类矿石中的金产量占世界金总产量的 25%～35% 我国砂金的产量约占全国金产量的 15% ,是金的重要来源。

石灰石、白云石矿石。石灰石和白云石都是沉积岩中的岩层,呈层状、厚层状、储量大,层位稳定,易于开采。石灰石矿石主要矿物组成是方解石、少量白云石、菱镁矿以及石髓、蛋白石、黏土、黄铁矿等。根据石灰石沉积成因的不同,可将石灰石称为生物灰岩、化学灰岩、

碎屑灰岩。石灰石是很重要的水泥原料之一，也是石灰及其他建筑材料的原料，冶金工业常用石灰石来做助熔剂。

白云岩矿石是钙镁碳酸盐(其中 $CaCO_3$ 点 54.2%，$MgCO_3$ 占 45.8%)，其矿物组成以白云石矿物为主，还有方解石及其他矿物。白云石矿石主要用来作冶炼黑色金属材料的耐火材料，也可用来作助熔剂材料等。

硅藻土或硅藻石矿石。硅藻土矿石主要产于第三系地层中，硅藻石矿石比较致密，硬度较大，大多产于白垩系地层。矿体呈层状，与泥灰岩、白垩、砂和黏土互层。矿层厚度可达几百米，成分较纯。硅藻土矿石组分中以硅藻土为主，主要由不同形态及不同种属的硅藻组成，化学成分是 SiO_2，其次是黏土矿物——水云母、高岭石、矿物碎屑有石英、长石、黑云母及有机质，矿石呈柔软粉末状或疏松状。硅藻土在建材工业有广泛的应用，用来做保温、隔音、绝缘材料、水泥的混合材料等。在食品及净水工业，用来作吸附剂等。

小　　结

本章介绍了外生成矿作用的类型以及不同类型外生矿床的特点，并对一些重点矿石也作了简单介绍。外生成矿作用主要是在地球外部能量的作用下使地表有用物质富集成矿。根据不同阶段成矿特点的不同，可将外生成矿作用划分为风化成矿作用和沉积成矿作用，相应地形成风化矿床和沉积矿床。由于外生矿产形成的环境跟前面所介绍的内生矿床的形成环境有所不同，使得它在矿石组成、矿石结构及矿体的形态和产状都有自己的特点。

风化成矿作用主要是原矿或原岩在常温常压下受到物理风化作用、化学风化作用或生物风化作用的改造和破坏，使有用组分基本在原地堆积富集起来形成矿床。风化成矿作用形成四类矿床，即残坡积矿床、残余矿床、淋积矿床和硫化物矿床表生富集带。

沉积成矿作用是指有用组分在沉积过程中堆积富集形成矿床的过程。根据物质沉积方式的不同。沉积成矿作用又可分为机械沉积分异作用、化学沉积分异作用和生物化学沉积分异作用三种。机械沉积分异主要是呈砂、砾状的颗粒随水动力条件的改变而发生沉积分异，形成机械沉积矿床或砂矿。化学沉积分异主要是指胶体溶液或真溶液随着 pH－Eh 值的改变或由于过饱和而发生沉积形成胶体沉积矿床或蒸发矿床。生物化学沉积分异是指由于生物活动的原因或生物体体内的物质直接参与富集成矿形成生物化学沉积矿床。

外生矿床种类较齐全，覆盖面很大，储量和产量也很大。包括了绝大部分的非金属矿产和全部的燃料矿产，不同种类的金属矿产也占有相当比例，黑色金属、有色金属、稀有稀土金属及贵金属矿产等一应俱全。因此，掌握好外生矿床的形成、外生矿床的特点以及矿石的组成等方面的内容无疑是很重要的。

在学习本章时，要熟悉掌握不同类型外力地质作用，外力成矿作用及相应矿床的有关定义。对于同一类型不同亚类的成矿作用及其相关矿床之间的异同点善于进行比较，并能深入理解。结合矿石实验课对有关的重点矿石进行鉴定，由于外生矿床中的矿石颗粒一般都很细小(除残坡积矿床和砂矿以外)，用肉眼有时难于看到单矿物颗粒，主要通过对矿石的结构、构造特征及物理、化学性质的鉴定来加以区分。化学沉积分异作用及生物化学沉积分异作用是本章的难点，需要深入了解这方面的情况，还必须参考有关文献。

思 考 题

14－1　名词解释：

物理风化作用 化学风化作用 生物风化作用 机械沉积分异作用 化学沉积分异作用 生物化学沉积分异作用。

14－2　外生矿床跟内生矿床相比有什么特点？

14－3　从成矿作用方式、矿石变化及成矿位置等方面比较残坡积矿床，残余矿床、淋积矿床的差异。

14－4　比较金属硫化物矿床垂直表生分带上矿物组成的递变规律。

14－5　从矿物结构、分选性、形成环境等方面比较沉积矿床，冲积矿床、湖泊砂矿床、海滨砂矿床的特点。

14－6　比较机械沉积矿床、化学沉积矿床、生物化学沉积矿床、在成矿作用、矿石结构、构造及矿体形态等方面的异同点。

14－7　结合外生矿床的矿石实验，对所观察到的矿石矿物组成、矿石结构与构造等进行描述。

15　变质成矿作用及其矿石

15.1　概述

15.1.1　变质作用、变质成矿作用和变质矿床分类

15.1.1.1　变质作用的概念

当由内力地质作用形成了岩浆岩或内生矿产、由外力地质作用形成了沉积岩或外生矿产之后,这些地质体并不是一成不变的,它们还会继续受到破坏和改造,有时还会受到高温、高压以及热水溶液的影响，使岩石和矿石原来的性质发生改变。原来已存在的各种岩石或矿石由于受到后来的高温、高压及热水溶液的影响,它们的矿物成分、化学成分、物理性质以及结构构造等发生了变化，而且这些变化基本是在固态下进行的，引起这种变化的作用称为变质作用。

变质作用本质上属内生作用的范畴。与岩浆作用所不同的是其作用基本上是在固态下进行的，但随着变质作用增强，原来矿物或岩石中所含的结晶水、粒间水和层间水受温度和压力的影响形成变质的气水溶液，以及在深变质作用条件下，由于岩石的部分熔融还可形成一些硅酸盐流相体，从而发生广泛的交代作用及混合岩化作用，在这过程中也可使一部分有用元素发生迁移和富集形成矿床。

变质作用使原岩矿物或原矿矿物发生变化，是由下列方式和过程引起的：

(1)脱水作用。原来的岩石或矿石中经常含有多量的水分，当变质时，由于温度和压力的影响，就会使它们变成少含水或不含水的矿物，如褐铁矿和铁的氢氧化物变为赤铁矿或磁铁矿。

(2)重结晶作用。在高温高压作用下，原来隐晶质矿物便会逐渐结晶，如蛋白石和石髓变为石英。

(3)还原作用。原来高价的离子，在高温缺氧条件下就会还原为低价的离子，致使矿物发生变化。如赤铁矿变为磁铁矿。

(4)重组合作用。原先沉积的物质，在变质过程中，可产生一系列新矿物。如黏土物质，在高温中压条件下可形成红柱石；在高压中温条件下形成蓝晶石；在高温高压条件下形成硅线石和刚玉。

(5)交代作用。在区域变质过程中,往往可产生变质热液,尤其当变质作用强烈时,由于混合岩化作用，可以产生混合岩化热液，它们与原岩常产生广泛的交代作用，促使原岩中的多种组分进行重新组合，并通过溶液进行迁移和富集，从而发生矿化和蚀变。

如果把变质作用与它形成的地质背景及变质程度联系起来,那么变质作用可划分为 接触变质作用、区域变质作用、混合岩化作用和动力变质作用。

15.1.1.2　变质成矿作用的类型

使原岩或原矿床受改造而发生转化成为矿床或被改造的矿床，或使有用组分进一步富集成矿的变质作用称为变质成矿作用。

如果将变质矿床与被变质作用改造前的原岩或原矿相对照，那么变质成矿作用可分为

三种情况：

(1)可使工业意义相对较小的岩石或矿床转变成工业意义较大的矿床。如当泥质页岩受到接触变质时，可形成红柱岩矿物而成为红柱石角岩；受区域变质时可形成红柱石、蓝晶石和矽线石矿物而成为红柱石片岩、蓝晶石片岩和矽线石片岩。当它们达到工业要求时则可作为耐火材料的原料。又如石灰岩经过变质作用后可转变成大理岩，它可直接加工成为建筑石材或化工产品的填料。

(2)可使原矿床变为另一种有工业意义的矿床。如原有的煤层经接触变质后可转变成石墨；原来的层状铝土矿受到变质作用可以转为成刚玉矿床。

(3)原矿床在不同程度的变质作用下，可促使其品位增高，矿石质量得到提高。如原来沉积生成的赤铁矿一蛋白石可变成磁铁矿一赤铁矿一石英，在变质热液的作用下，可使一些有害成分如 P、S 等被带走,可使成矿物质进一步富集,品位得到提高,变质作用还使矿石矿物磁铁矿进一步结晶长大，因此易于加工和分选。

不同地质背景的变质作用，对矿产的形成会造成很大影响。一般来说，接触变质作用、区域变质作用及混合岩化作用，都有可能形成矿床。因此，如果按变质作用的成因类型、变质程度的深浅来考虑，可将变质成矿作用划分为：接触变质成矿作用，区域变质成矿作用和混合岩化成矿作用。

15.1.1.3　变质矿床分类

经变质成矿作用形成的矿床称做变质矿床。对变质矿床的分类目前还没有一个公认的方案，绝大多数地质工作者比较公认的有两种方案：

(1) 根据变质成矿作用前后矿石的工业意义和工艺加工特性分为：

1) 受变质矿床。它是由于变质作用使原有矿石或岩石受到某种程度变化，但未改变其有用矿物的物理化学性质和工艺特性的矿床，如受变质的铁、磷等矿床。

2)变质矿床。强烈的改变了原来的矿石或岩石的组分，使其物理化学性质和工艺特性发生了根本的改变,产生了新的有用矿物的堆积体,如石墨、蓝晶石和石棉等矿床。

(2)根据变质成矿作用的类型把变质矿床划分为三种成因类型：

1)接触变质矿床。由接触变质成矿作用对原岩或原矿改造后所形成的矿床。

2)区域变质矿床。由区域变质成矿作用对原岩或原矿改造后所形成的矿床。

3)混合岩化矿床。经过混合岩化热液交代作用后形成的矿床。

为叙述方便，本书按第二种划分方案介绍。

15.1.2　变质矿床的基本特点

变质矿床的基本特点有以下几方面：

(1)矿物特点。作为在特定变质环境下形成的变质矿石，首先在矿物组成上它保留了岩浆岩和沉积岩的一些共性矿物,如正长石、微斜长石、斜长石、石英、黑云母、普通辉石、紫苏辉石及普通角闪石、方解石、白云石等及副矿物磁铁矿、榍石、磷灰石。其次它还在变质过程中产生了一些新矿物,如红柱石、矽线石、蓝晶石、石榴子石、硅灰石、阳起石、透辉石、蛇纹石、滑石、绿泥石等。

变质矿石中的有用矿物主要有以下几类：自然元素类有石墨、自然金；氧化物类有磁铁矿、赤铁矿、钛铁矿、金红石、刚玉、褐锰矿、黑锰矿等;含氧盐类有磷灰石、菱铁矿、菱镁矿等；

硅酸盐类有红柱石、硅线石、蓝晶石、硅灰石、石榴石、滑石、石棉(纤蛇纹石)、叶蜡石、蛭石和蔷薇辉石等。

(2)矿石构造与结构。矿石一般呈片状、片麻状、眼球状、条带状、块状、浸染状、皱纹状及角砾状等构造。矿物很少有隐晶质，主要是显晶质。矿石结构有斑状变晶结构和针状、鳞片状、粒状变晶结构,也有非变晶的粒状结构,压碎结构和交代结构。

(3)矿体的形状和产状。由地质体原始形状、产状和变质作用深度两个方面来决定。变质作用前的岩石和矿石是多种原因的，如果变质作用较轻，则变质矿床多继承了原来的形状和产状。在变质作用很强的情况下，则原来的产状遭到不同的破坏，尤其是那些由变质作用而产生的新矿床则受变质作用性质所控制，如接触变质形成的石墨矿床，即分布在侵入体接触带。变质矿床的形状主要有凸镜状、似层状、串珠状、囊状等,而脉状则少见。矿体的产状变化较大,不同矿床有不同程度的褶曲和断裂,倾角变化也大。

矿床规模大小不一,变化较大,矿体长度由几十米、几百米到几千米,个别可达几十千米。

15.1.3 变质矿床的工业意义

变质矿床通常分布于变质岩区，据统计变质岩在地壳上的分布，在大陆的硅铝层中占50%以上,组成所有大陆的基底。在整个地壳发展的历史之中,不但在寒武纪以前所形成的岩石大多已成为变质岩，就是在寒武纪以后的地槽活动区，往往也是由变质岩系所组成。由此可见，变质岩不仅分布广，而且时间延续也很长。由于自然界中，成矿作用和成岩作用有着不可分割的联系,因此变质矿床不仅矿产种类多,而且分布广,其中有的矿产储量大、品位高,在国民经济中,占有很重要的地位。

前寒武纪的变质矿床，在全球各大陆均有分布，其铁储量占世界铁矿总储量的 2/3 以上，我国前震旦纪的变质铁矿储量约占我国铁矿总储量的 50%左右，近年来还在这些矿区中发现了成因上与变质作用有关的富矿体，品位可达 60% ~ 70%,是富铁矿石的重要来源。

南非(阿扎尼亚)的维特瓦特斯兰德含金铀砾岩矿床,是世界上最大的金铀矿区。据统计,它的金产量占资本主义国家的 75% ,铀储量占世界储量的 45%。类似的矿床在加拿大、加纳和巴西等国均有发现。

菱镁矿、石墨、大理岩、硅灰石、石英等矿产主要产于变质矿床中,我国辽宁大石桥的菱镁矿不仅质量好,而且规模居世界首位。

变质矿床中的锰、铜、铅、锌、钴、稀有、分散元素和放射性金属以及硼、磷、滑石、石棉、金云母、刚玉、石榴石、蓝晶石、红柱石、硅线石等都有一定的工业价值。

15.2 接触变质成矿作用及其矿石

15.2.1 接触变质成矿作用

在岩浆岩岩体周围，由于温度的升高，而使围岩发生重组合和重结晶作用，称为接触变质作用。由于接触变质作用而形成的矿床称为接触变质矿床。接触变质矿床系围岩在岩浆侵入的热力影响下，成矿物质重结晶或重组合而形成的矿床。这类矿床因赋存在岩浆岩的侵入接触带附近而称为接触变质矿床。

这类矿床的形成主要是由岩浆侵入的热力作用的结果，因而也称为热力变质矿床。例如：煤受热力变质为石墨；石灰岩受热力变质重结晶为大理岩；高铝页岩受热力变质重组合为红柱石等高铝矿物。

由于接触变质矿床主要是由侵入的岩浆热力作用影响下的重组合和重结晶作用形成，因此，在变质成矿过程中几乎没有或者很少有外来物质的加入和原有物质的带出。所以，接触变质作用不包括接触交代作用在内。但是由于接触变质矿床一般都是与富含挥发组分的酸性或中酸性侵入岩有关，因而不可避免地带来了大量高温气化热液。并且在接触变质过程中，围岩中含有少量水分因受热而形成高温气化热液。这些气化热液主要对热能起传导作用。

接触变质矿床一般环绕侵入体呈带状分布，距离侵入体几十到几百米，随距离侵入体的远近使热力作用的影响不同。离侵入体愈远则接受热量愈少，因而热力变质作用也愈弱。因此在围岩中围绕侵入体产生所谓接触变质晕，一般表现为三带，即距侵入体由近而远为：显著重结晶带；过渡带；原岩带。这三带变质程度不同，因而有不同矿物组分或结构和构造上的特征。如广西珊瑚锡矿区和湖北大冶铁矿区，靠近侵入体附近为结晶粗大的大理岩，稍远则为结晶细小的大理岩，更远则为未变质的石灰岩。

15.2.2 主要矿石

接触变质成矿作用所形成的矿产主要是非金属矿，如大理岩、石墨、硅灰石、石棉、红柱石、矽线石等高铝矿物等。在很少的情况下也有铁质沉积岩受接触变质作用而形成磁铁矿矿床。

接触变质型石墨矿石　产于二叠系海陆交互相的含煤砂、页岩层与燕山期花岗岩的接触带位置。在接触带中煤层的接触变质晕明显，离花岗岩体由远而近，原煤层的变化为：无烟煤一石墨化无烟煤一石墨矿。石墨矿物的结构变化特点是：距花岗岩小于 500m 以内的石墨是鳞片状晶质石墨，越近岩体鳞片越大 距 500～800m 范围内为细鳞片状到隐晶质石墨；800～1200m 范围全为隐晶质石墨 大于 1200m 为石墨化无烟煤。矿床规模为大型，湖南鲁塘乐平煤系中的石墨矿床属此类型。

石棉矿石　产于富硅的白云岩或白云质灰岩中，矿床附近常见有较晚期的酸性侵入岩，或者出现有基性岩床、岩脉，接触带附近围岩有广泛蛇纹石化、沿岩层层面或构造裂隙更为明显，并蚀变为蛇纹岩。于蛇纹岩中发育有各种类型的石棉矿，构成石棉脉带。矿石中主要是石棉(纤蛇纹石)、蛇纹石，常见有方解石，有时还残留有透辉石、镁橄榄石。纤蛇纹石呈横纤维(纤维与脉壁垂直)、纤维长度一般几毫米，几厘米者亦可出现。矿石中石棉洁白或淡金黄色，含铁量低、质量较好，但含棉量一般较低，矿床规模不大。矿石的形成和岩浆热液有关，一般认为石棉纤维的形成温度低于 500℃，石棉矿化的控制因素为：(1)含硅的白云岩，提供矿床所需的镁和硅；(2)侵入岩(酸性或基性)的活动，提供热源与热水溶液，促使岩石中镁和硅之间发生化学反应：

$$3CaMg(CO_3) + SiO_2 + 2H_2O = H_4MgSi_2O_9 + 3CaCO_3 + 3CO_2\uparrow$$

含硅白云岩　　纤蛇纹石(石棉)

形成石棉。河北省涞源石棉矿床属于此类型。另一种较常见的石棉矿是超基性岩中的纤蛇

纹石石棉矿床,这类矿床以四川省石棉县的石棉矿床为典型代表。

15.3 区域变质成矿作用及其矿石

15.3.1 区域变质成矿作用

在广大地区内,由于区域性构造运动的影响,在热力、动力、变质气化热液的作用下,使原岩或原矿床(石)发生重结晶、变形、交代等改造作用,称为区域变质作用。由于区域变质作用而产生成矿物质的迁移富集,由此形成的矿床称为区域变质矿床。

区域变质矿床主要是受热力和动力的影响而形成的有用矿物堆积体,因而亦称为热力-动力变质矿床。这类矿床受区域性构造运动的影响,分布范围广大,因而称之为区域变质矿床。

在区域变质成矿作用过程中,原岩(原矿)在温度、压力及 H_2O、CO_2 等挥发组分的作用下,通常表现为下列变化:原来沉积铁矿中的氢氧化铁经脱水和重结晶作用变为磁铁矿或赤铁矿;矿石中蛋白石结晶为石英,使原来致密隐晶质的铁质碧玉变为条带状磁铁(或赤铁)石英岩。矿物粒度增大,特别是磁铁矿的出现,很有利于工业加工利用,有时,原矿受变质之后,铁矿石中的磷和硫等有害杂质也会降低,进一步提高了矿石质量。

沉积锰矿在区域变质过程中,锰的氢氧化物如硬锰矿、水锰矿等经脱水和重结晶变为褐锰矿(Mn_2O_3)和黑锰矿(Mn_3O_4)等,提高了矿石工业价值。但当变质作用很强烈时,锰的氧化物或碳酸盐则与 SiO_2 等组合成为蔷薇辉石($MnSiO_3$)、锰铝石榴石及红帘石等富锰的硅酸盐和铝硅酸盐,使矿石改变了原有的经济价值,可以作为宝石来开采。

含铜、铅、锌等的层状硫化物矿床,经过区域变质作用后,也可以产生很大的变化。例如,原先的金属硫化物经过变质后彼此可以重组合,并可形成广泛的类质同象和固溶体的分解结构;重结晶的现象也很显著,使矿物颗粒变得粗大,胶体构造完全消失;脆性矿物发生破碎;变质过程中在变质气化热液的作用下,可使一部分矿物溶解并重新沉淀,形成一些穿切矿层和围岩的矿脉;变质作用还可使一部分矿物还原,如黄铁矿转变为磁黄铁矿,在高温影响下闪锌矿可变为结晶的红锌矿等。

变质含金铀砾岩矿床有重大工业意义,它产于前寒武系的变质砾岩层内,金呈细小颗粒散布于胶结物中,部分金产于黄铁矿细脉中。原岩是一套河流及三角洲相的沉积物,在厚度最大、分选最好的砾岩层底部,金的品位最高。随远离盆地边缘,矿石品位下降,最后变为不含矿的砾岩及石英岩,说明古地理对当时砂金矿的富集起主要控制作用。但是变质过程中的改造也是明显的,变质热液对金起到迁移富集作用。如金的鳞片状晶体。

沉积磷矿床,特别是品位较低的磷酸盐-碳酸盐矿床,经过区域变质作用重结晶,可使非晶质磷酸盐变为磷灰石晶体,使很难分选的白云石-磷块岩变为易于选矿的磷灰石-透辉石-石英-碳酸盐组合的岩石,从而提高了它们的工业价值。

原来的一些岩石,或者某种矿石,经受变质作用后使之形成了矿石或者成为具有另一种工艺技术特性的矿石。如石墨、金刚石、石棉、刚玉、矽线石、蓝晶石和石榴石等。广义地说,板岩、大理岩等也属这类矿床。

15.3.2 主要矿石

区域变质成矿作用绝大部分是在沉积岩或沉积矿床的基础上进行的。因而区域变质矿床分布广,矿种多、规模大,在国民经济中具有较大的意义。主要的矿产有铁、锰、铜、金、铀、磷、菱镁矿、石墨、滑石、石棉、大理岩和石英岩等。现将最重要的几种金属及非金属矿石类型介绍于后:

区域变质型铁矿石　产于前震旦系片岩、片麻岩、石英岩、大理岩、千枚岩等变质岩系中。矿石的主要矿物是磁铁矿、赤铁矿、假象赤铁矿及石英，角闪石等。次要矿物有针铁矿、褐铁矿、菱铁矿、绿泥石、绢云母和辉石等。矿石以条带状、皱纹状构造为主,部分为块状构造。矿石呈粒状变晶结构。多为贫矿矿石，平均含 Fe25%～40%,一般为 30%～35% ,富矿石含 Fe50%～70% ;含 SiO_2 在 40%～50% ,富矿石含 SiO_2 小于 10%;S、P 的含量一般很低，为万分之几。这类铁矿床在世界上分布很广泛，为世界上最重要的铁矿类型。辽宁鞍山铁矿及海南石碌铁矿均属此类型。

区域变质型含铜铁矿石　产于钠质熔岩、层凝灰岩、凝灰角砾岩等变质火山岩系中。矿石中主要金属矿物为磁铁矿、赤铁矿、菱铁矿和黄铜矿。次要矿物为钛铁矿、斑铜矿、黄铁矿和磁黄铁矿。非金属矿物主要有钠长石、白云石、黑云母、绿泥石和石英等，次要的有石榴石、角闪石、磷灰石和电气石等。矿石呈条带状、条纹状、皱纹状、浸染状和块状构造。矿石结构为粒状结构、粒状变晶结构、固溶体分解结构等。粒度大小不等，磁铁矿一般 0.2～0.5mm,大者达 5mm,赤铁矿一般 0.2～0.4mm,菱铁矿粒度为 0.3～0.7mm,黄铜矿的粒度在 0.03mm左右,贫矿石含 Fe28%左右,富矿石含 Fe50%～60% ,含 Cu0.02%～0.2%。伴生组分有钛和钒,含 TiO_2 高可达 1.4% ,含 V_2O_5 高可达 0.63%,可以综合利用。由于含 SiO_2 为 6%～35% ,故铁矿石为高硅低磷的酸性矿石,以富矿石为主。矿床规模为大型,有一定工业意义。

区域变质型含金铀砾岩矿石　产于前寒武系变质岩系古老底砾层中。砾层中砾石以石英岩卵石为主,形态为椭圆形板状,大小不一,平均直径 3.5mm 左右。胶结物为细粒，其中石英占 70%～80%,已硅化成灰色玻璃状石英岩,其余为绢云母、绿泥石、金红石、电气石、锆英石、方解石等。硫化物呈浸染状分布于充填物及胶结物中，以黄铁矿为主。其次还有镍黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿和毒砂等。自然金呈微粒状,直径大多在0.01～0.06mm 之间,呈浸染状分布于胶结物中,常被磁黄铁矿或石英包裹,金含量可达 10～17g/t. 铀主要呈晶质铀矿、沥青铀矿、碳铀钍矿等，其次有含铀独居石和锆英石。矿石中平均含 $U_3O_8$0.03% 还含 Ag5～10g/t 不等，可以综合利用。本类矿石金产量占世界资本主义国家金总产量的 75%,铀储量占世界铀储量的 45%,工业意义巨大。

区域变质型石墨矿石　产于前寒武系大理岩、斜长片麻岩和石墨片麻岩中。矿石中主要矿物是石墨、黑云母、透闪石、石英和斜长石,其次有白云母、微斜长石和少量斜黝帘石、石榴石、磷灰石、榍石等。矿石构造为片麻状构造,石墨鳞片大致均匀分布和定向排列,有的按不同矿物显示平行细条纹，反映原始的微层理。矿石结构是鳞片状变晶结构、粒状变晶结构。在各种石墨矿石中，石墨含量一般在 5%～10% 左右。矿床规模大,品位较稳定,石墨质量好,易于选矿,是沉积变质成因矿床,这是石墨矿床的最重要类型。山东南墅石墨矿床属于此类型，该矿床经历了区域变质作用，后又经历了混合岩化作用的热液改造。

区域变质型菱镁矿矿石　产于前寒武系条带状菱镁矿、白云质千枚岩中。矿石的主要矿物组成是菱镁矿,其次为白云石、铁菱镁矿、滑石、透闪石、直闪石、方柱石、石英、碳质物及少量黄铁矿。矿石构造可分为块状、条带状、放射状，还经常可见到变余层理构造。矿石结构为粒状变晶结构，因受多次变质作用影响，矿石普遍发生重结晶、菱镁矿结晶颗粒大小不等,最大的颗粒直径可达 150mm,一般为 3～10mm。矿石有益成分为 MgO,有害组分为 CaO、SiO_2。其中 MgO 含量为 35%～47%,CaO 的含量一般为 0.2%～4%,SiO_2 含量在 0.2%～8%之间，其化学组分的平均含量分别为:MgO 47.78%,CaO 0.76%,SiO_2 1.47%。矿床的规模为特大型，该矿床在工业上主要是在耐火材料、建筑制品等方面有广泛利用。辽宁海城一大石桥菱镁矿矿床属于此类型。

区域变质型滑石矿矿石　产于早前寒武系白云石大理岩和菱镁矿中。矿石多是极纯的滑石、少量白云石、菱镁矿、透闪石、阳起石,其次有石英、斜绿泥石。矿石构造为块状和片状构造，结构为鳞片状变晶结构、交代结构、交代残余结构。该矿床一般发育在菱镁矿层与白云石大理岩夹层之间，它是由海相沉积形成镁碳酸盐地层受到区域变质作用的同时，还遭受强应力作用，并伴有含大量 SiO_2 热液的活动，从而使岩石中菱镁矿与白云岩遭受交代形成滑石矿床，滑石矿物的形成可用以下化学反应式来表示：

$$2MgCO_3 + CaMg(CO_3)_2 + 4SiO_2 + H_2O = Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + CaCO_3\text{(带走)} + 3CO_2\uparrow$$

菱镁矿　白云石　滑石

这类矿床的矿石质量较好，规模较大，是滑石矿床的主要类型。辽宁海城滑石矿床属于此类型。

15.4　混合岩化成矿作用及其矿石

15.4.1　混合岩化成矿作用

混合岩化作用是在区域变质作用的基础上进一步发展演化的结果，是由深部上升的流体或由岩石部分熔融所产的“混浆”,与不同类型的原岩经过一系列相互作用和混合(二者包括渗透、注入、交代、结晶和重溶),这种转化作用称为混合岩化作用(在这种作用过程中形成的不同组合和形态的岩石，统称为混合岩）。在混合岩化过程中，由于广泛而强烈的交代作用,使一部分成矿物质发生迁移和富集,从而形成混合岩化矿床。

从混合岩化作用的发展过程来看，它们的成矿作用可分为两个主要阶段，即主期交代重结晶阶段和中晚期热液交代阶段：

(1)主期交代重结晶阶段。主要表现为新生的长英质熔浆对原岩组分进行交代反应，并以碱质交代为主(钾化和钠化),同时挥发组分也起重要作用。

在交代作用中，首先表现为变质岩中已有硅酸盐矿物的重结晶，在含矿建造中可导致有用矿物的粒度加大和局部富集,使其具有工业价值。例如形成云母、刚玉、石榴石、石墨和磷灰石等非金属矿产,还可以形成一些稀有和稀土元素矿床(锆英石、独居石、金红石等)。在有些地区,由于长英质熔浆的伟晶岩作用,可形成含白云母、绿柱石、铌钽铁矿、独居石及磷灰石等伟晶岩型矿床。

在混合岩化早期的进一步交代作用过程中，原岩中矿物大量地分解，通过各种交代反应

形成一系列新矿物。硅酸盐矿物往往形成含（OH^-）较多的硅酸盐，如阳起石和透闪石等。同时由于碱质交代形成大量的碱性长石。随着这一过程的进行，原来长英质的熔浆逐渐演变为热液，其中含有经交代作用以后从原岩中带出的各种组分，它们呈氧化物或络合物存在于热液中,进入了中晚期的热液交代阶段。

(2)中晚期热液交代阶段。在中晚期的交代阶段，混合岩化热液既可引起围岩的蚀变，同时也可能成矿。有些情况下，由于早期的铁镁质硅酸盐被交代，使中晚期热液中含有较大量的 Fe、Mg、Ca 等组分,因而产生 Fe、Mg 质交代作用。条带状磁铁石英岩建造中的富铁矿体，有一部分属于这种成因。此外，可能更主要的铁质来源，是这种热液溶解含矿建造中贫铁矿石的结果。变质的钙镁碳酸盐，在这一阶段的热液交代过程中，白云石可分解为菱镁矿、方镁石和水镁石,或与热液中的 SiO_2 等组分交代反应而形成滑石。富硼的含矿建造，经早期交代作用之后，分散于造岩矿物和电气石中的硼，可与部分铁镁一起溶解进入热液。中晚期交代过程中,如硼大量集中,可以交代镁质大理岩而形成各种硼酸盐(硼镁铁矿、硼镁石等)。此外,在这一阶段中同样还可能形成磷、铀、金、铜、锡和某些稀有稀土等矿床。

15.4.2 主要矿石

混合岩化热液交代型铜锌矿石 产于黑云母斜长片麻岩、黑云母变粒岩、角闪质岩石系列中，岩层受到强烈的混合岩化作用，形成混合片麻岩和混合花岗岩。矿石中的矿石矿物有黄铜矿和闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿，有时可见毒砂和辉铜矿。脉石矿物有石英和斜长石。矿石以致密块状构造为主，还有条带状构造、斑杂状构造和角砾状构造，矿石结构有变晶结构和交代结构，矿石中的围岩蚀变类型有硅化、透闪石化、金云母化、堇青石化和绿泥石化。矿石中铜品位为 1%～2%,高者可达 10%,锌品位为 1.5%～2.5%。有用组分除 Cu、Zn 外，还有 Au、Ag、Cd、Se、Co、In 和 Ga 等。辽宁红透山铜锌矿床属于此类型。

混合岩化热液交代型硼矿石 产于前震旦系的电气石变粒岩、含钠变粒岩及其他变粒岩等以富硼为特征的变质岩系中。按矿石中主要矿物成分不同划分为三种类型：

(1)硼镁石矿石。矿石矿物以纤维硼镁石为主或以纤维硼镁石和遂硼镁石为主，两者都含有少量硼镁铁矿、磁铁矿。脉石矿物主要有镁橄榄石、硅镁石、金云母、蛇纹石,其次有透闪石、菱镁矿、白云石、滑石以及少量的硫化物。矿石为片状、条带状、脉状和角砾状构造。此类矿石品位较高,质量较好,矿床规模较大,是镁矿产的重要类型。

(2)硼镁铁矿或硼镁铁矿－稀土元素矿石。矿石矿物以硼镁铁矿为主，次之为磁铁矿、纤维硼镁石、遂硼镁石，脉石矿物与硼镁石矿石相似。有的矿石还含有独居石、铈硼硅石等稀土元素矿物。此类矿石可综合利用铁、硼和稀土元素。

(3)硼镁石－硼镁铁矿矿石和硼镁铁矿矿石的特点相似。矿石中硼镁石的含量较硼镁铁矿为高，以提取硼镁矿为主。

变质硼矿石的矿床规模自大型到小型都有。上述第一种第三种两个类型在工业上能开采、利用,有较大的工业意义,第二种类型因选矿冶炼技术未得到完全解决,目前暂时不能开采利用。此类矿床在我国东北有分布。

小　　结

本章简要地介绍了变质成矿作用及其主要矿石。变质成矿作用有别于内生成矿作用和外生成矿作用，它是由于原岩和原矿基本在固态情况下受到热力、动力和变质热液的影响发生改造，使原岩或原矿的矿物组成、化学组成以及结构、构造发生了改变。由于成矿环境的差异，使得变质矿床在矿物组成、结构、构造以及矿体的形态等方面都与内生矿床及外生矿床之间有所不同。根据变质作用在成因和变质程度上的不同，变质成矿作用还可划分为接触变质成矿作用、区域变质成矿作用和混合岩化成矿作用。接触变质成矿作用主要是受岩浆侵入时温度的影响，使得接触带中的围岩受改造或转化形成矿床，岩浆热液活动对成矿作用也很重要，接触变质成矿所形成的矿床规模相对较小。区域变质成矿作用是由于区域温度和应力的作用所引起的对原岩或原矿的改造，所以区域变质矿床的矿床规模相对较大。混合岩化成矿作用是在变质作用的后期，由于区域温度的升高，使得受变质地区的岩石或矿床进一步与熔浆之间发生了“混合”，尤其是中后期混合岩化的变质热液交代作用对矿床的形成更有利。变质成矿作用产生了很多重要矿床，如变质铁矿、变质金铀砾岩矿床、石墨矿床、菱镁矿矿床、滑石矿床、石棉矿床、硼镁矿床等都与变质成矿作用有关。

在学习本章时，要理解变质作用与内生作用及外生作用之间的差异，理解不同变质成矿作用的概念，比较不同成矿作用产生的矿床的特点及形成机理，结合实验加深对不同变质矿床矿石的认识。

思 考 题

15－1　名词解释：

变质作用 接触变质成矿作用 区域变质成矿作用 混合岩化成矿作用 接触变质矿床 混合岩化矿床。

15－2　比较岩浆作用、外生地质作用及变质作用之间的主要区别。

15－3　变质矿床跟外生矿床与内生矿床相比，有什么特点？

15－4　接触变质矿床、区域变质矿床及混合岩化矿床有什么特点和区别？

15－5　混合岩化作用的不同阶段有什么特点和差别？

15－6　结合变质矿石实验对所观察到的矿石矿物组成、矿石结构与构造等进行描述。

参 考 文 献

1 周乐光.矿石学基础.北京：冶金工业出版社，1990
2 潘兆橹.结晶学及矿物学（上下册）.北京 地质出版社，1984
3 王永华、刘文荣.矿物学北京：地质出版社，1985
4 陈祖荫.矿石学.武汉：武汉工业大学出版社，1987
5 王濮、潘兆橹、翁玲宝.系统矿物学（上中下册）北京：地质出版社，1982
6 罗谷风编.结晶学导论.北京 地质出版社，1985
7 罗谷风.基础结晶学与矿物学.南京：南京大学出版社，1993
8 张克从著近代晶体学基础.北京：科学出版社，1987
9 戈定夷等编矿物学简明教程北京：地质出版社， 1989
10 俞文海.晶体结构的对称群.合肥：中国科学技术大学出版社，1991
11 周公度.晶体结构的周期性和对称性.北京：高等教育出版社，1992
12 肖序刚.晶体结构几何理论.北京：高等教育出版社，1992
13 王英华编著.晶体学导论.北京：清华大学出版社，1989
14 李高山、李英堂量子矿物学概论.北京 地质出版社，1994
15 西北大学地质系矿物教研室.矿物学.北京：地质出版社，1978
16 武汉地质学院矿物教研室.结晶学及矿物学.北京 地质出版社，1979
17 武汉地质学院矿物教研室.结晶学及矿物学实习指导书.北京 地质出版社，1989
18 [美]T.佐尔泰，J.H.斯托特.施倪承、马喆生等译.矿物学原理北京：地质出版社， 1992
19 杨雅秀、张乃娴.中国黏土矿物.北京 地质出版社，1994
20 古阶祥.非金属矿物原料特性与应用.武汉：武汉工业大学出版社，1990
21 陈武.季寿元.矿物学导论.北京：地质出版社，1985
22 袁见齐、朱上庆、翟裕生.矿床学.北京 地质出版社，1985
23 叶俊林等编.地质学概论.北京 地质出版社，1996
24 张志雄等编.矿石学.北京：冶金工业出版社，1981
25 刘宝珺.沉积岩石学.北京 地质出版社，1980
26 南京大学.火成岩岩石学.北京 地质出版社，1980
27 贺同兴等编.变质岩岩石学北京：地质出版社， 1980
28 宋焕斌宝石学导论昆明：云南教育出版社， 1997
29 成都地质学院.矿床学(上册).北京 地质出版社，1978
30 Webster, R. and Anderson, B. W: Gems: Their Sources, Descriptions and Identification 4th ed. Butterworth and Co. ltd, 1983
31 宋焕斌论热液矿床的分类.矿床地质，1992(3)
32 戚长谋.地球化学通论(第 2版).北京 地质出版社，1994
33 赵东甫、冯本智主编非金属矿床.北京 地质出版社，1986
34 陈希廉主编.地质学.北京：冶金工业出版社，1984