第二十一章　卤化物矿物大类

本大类矿物为卤素阴离子与金属阳离子结合而成的化合物。

化学组成：

卤化物矿物的阴离子包括 F^-、Cl^-、Br^-、I^-，少数具附加阴离子 $(OH)^-$或 H_2O 分子。阳离子主要为惰性气体型离子 K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}等。某些极少见的卤化物矿物阳离子为铜型离子 Ag^+、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Hg^{2+}。

卤化物的类质同象代替一般很有限。除上述元素间的代换外，其它较常见的代换元素为 Rb^+、Cs^+、Sr^{2+}、Y^{3+}、TR^{3+}等。

结构型：卤化物矿物按其结构内部强键的分布特征，也可分为岛状、链状、层状、架状和配位型等不同结构类型，但自然界常见的少数几种卤化物矿物都属配位型结构。氯化钠型和萤石型为最具代表性的典型配位型结构。许多碱金属(除 Cs 以外)的 AX 型卤化物都具有氯化钠型结构，而较大半径二价阳离子的 AX_2 型卤化物则具有萤石型结构。

表 21-1　卤化物矿物的主要结构型

岛状	钾氯铅矿 $K_2[PbCl_4]$
链状	氯钙石 $CaCl_2$、氟镁石 MgF_2
层状	铁盐 $FeCl_3$、氟铈矿 CeF_3
架状	氟镁钠石 $Na[MgF_3]$
配位型	石盐族（石盐 NaCl、钾盐 KCl）、萤石 CaF_2、氟盐 NaF、角银矿 AgCl、氯铅矿 $PbCl_2$、铜盐 CuCl、碘银矿 AgI、卤砂 NH_4Cl、光卤石 $KMgCl_3 \cdot 6(H_2O)$、

化学键：卤化物矿物的化学键性与阳离子的性质有密切关系，惰性气体型离子的卤化物一般具离子键，铜型离子的卤化物一般具共价键。如，石盐与角银矿同属氯化钠型结构，但前者属典型离子键，后者为共价键。此外，卤化物的键强与阴、阳离子半径有关：半径较小的 F^-与半径较小且电价较高的 Ca^{2+}、Mg^{2+}之间的化学键较强；半径较大的 Cl^-、Br^-、I^-与半径较大且电价较低的 K^+、Na^+之间的化学键较弱。

对称程度：简单的 AX 型和 AX_2 型卤化物为等轴晶系，成分较复杂的卤化物一般对称程度较低，如冰晶石（Cryolite）Na_3AlF_6 为单斜晶系，光卤石 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 为斜方晶系。

形态：由于本大类常见矿物多属氯化钠型或萤石型结构，对称程度高，故常呈三向等长型单晶体，集合体多为粒状或块状。少数矿物为皮壳状集合体，如角银矿。

中国地质大学（北京）岩石矿物教研室

物理性质：由惰性气体型离子组成的离子键卤化物一般无色透明，具玻璃光泽，相对密度小－中等，导电性差。其中，氟化物因化学键较强而硬度较大（氟镁石 MgF_2 为 5，萤石 CaF_2 为 4）、溶点和沸点高、不溶于水，氯化物、溴化物和碘化物硬度小（常见氟化物约为 2），溶点和沸点低，易溶于水。铜型离子的共价键卤化物一般为浅色、透明度下降、金刚光泽、相对密度大、导电性增强，具延展性（如角银矿 AgCl）。

成因产状

卤化物矿物是伟晶作用、热液作用和外生作用的产物。

氟化物矿物广泛形成于伟晶作用和热液作用中，前者如冰晶石 Na_3AlF_6；后者如萤石。

氯化物和其它卤化物因溶解度大而未见于伟晶作用和热液作用产物中。Cl^- 在外生条件下有很强的迁移能力，能与 K^+、Na^+、Mg^{2+} 等形成易溶于水的化合物如石盐、钾盐、光卤石等在干旱的内陆盆地和泻湖海湾中沉积。

铜型离子的卤化物只见于干热地区硫化物矿床的氧化带，为含铜型离子的硫化物氧化后形成易溶的硫酸盐进一步与下渗的含卤素的地下水反应而成。

分类

根据卤化物中阴离子的性质，将卤化物矿物大类分为氟化物、氯化物、溴化物和碘化物等矿物类。各类中再按所出现的结构型进一步划分出相应的岛状、链状、层状、架状和配位型亚类。自然界常见的卤化物均为配位型。

萤石的鉴定特征：晶形、{111}完全解理、硬度 4、荧光性。

石盐的鉴定特征：{100}解理、低硬度、易溶于水、味咸（钾盐味苦）。

中国地质大学（北京）岩石矿物教研室