

表 8-3 晶体结构中各种滑移面及对称面的国际符号、图示符号,滑移方向及距离

国际符号	图示符号		滑移的方向及距离
	垂直于图面	平行于图面	
m			无
a b			$a/2$ $b/2$
c			④ $c/2$
n			$1/2(a+b); 1/2(b+c); 1/2(a+c)$ $1/2(a+b+c); 1/2(-a+b+c); 1/2(a-b+c)$ $1/2(a+b+c)$; 在六方格子中可为 $1/2(2a+b); 1/2(2a+b+c)$ 等; 在立方体心格子中还可: $1/4(a+2b+c); 1/4(2a+b+c);$ $1/4(a+b+2c)$
⑥ d			$1/4(a \pm b); 1/4(b \pm c); 1/4(\pm a + c);$ $1/4(\pm a \pm b \pm c)$

①图示符号中的箭头指示滑移方向;

②当 c 轴平行于投影面时,可表示 c 滑移面;在平面点阵中还可表示滑移线 g ;

③与②一样,亦可表示 c 滑移面;

④对于三方多面体格子,若按六方格子定向,则沿 c 轴滑移 $1/2c$;若按菱面体格子三轴定向,则滑移方向与距离为 $\frac{1}{2}(a+b+c)$,此时则变成 n 滑移面;

⑤当滑移 $\frac{1}{2}(a+b)$ 时,垂直于图面之 n 滑移面的图示符号相同于 a, b 为“-----”但它们平行于晶胞的对角线方向排布;

⑥ d 滑移面仅见于斜方 F 格子、四方 I 格子;立方 I 和立方 F 格子中。

4_2 或 4_3 。所以属于对称型 4 的晶体,其内部结构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 6 种空间群。

与点群(对称型)类似,空间群一般也用国际符号和申弗利斯符号来表达。

空间群的申弗利斯符号可在其对称型的申弗利斯符号右上角加序号构成。如上述对称型 L^4 的申弗利斯符号为 C_4 ,与它对应的 6 个空间群的申弗利斯符号分别为 $C_4^1, C_4^2, C_4^3, C_4^4, C_4^5, C_4^6$ 。申弗利斯符号的优点是每一符号只与一种空间群相对应(表 8-4),其缺点是不能直观地看出空间格子的类型和相应的对称要素。

空间群的国际符号由格子类型加内部对称要素组合两个部分组成,格子类型用大写英文字母 $P, C(A, B), I, F$ 表示;内部对称要素组合在对称型国际符号基础上,将其中某些宏观对称要素的符号换成相应的内部结构对称要素的符号即可。如上述对称型 4(L^4)的相应的 6 个空间群

表 8-4 230 种空间群

序号	申弗利 斯符号	国际符号	对称型	序号	申弗利 斯符号	国际符号	对称型
1	C_1^1	$P1$	$1C_1$	45	C_{2v}^{21}	$Iba2$	$mm2$
2	C_i^1	$P\bar{1}$	$1C_i$	46	C_{2v}^{22}	$Ima2(Ibm2)$	C_{2v}
3	C_2^1	$P2$		47	D_{2h}^1	$Pmmn$	
4	C_2^2	$P2_1$	2	48	D_{2h}^2	$Pnnn$	
5	C_2^3	$C_2(A2, I2)$	C_2	49	D_{2h}^3	$Pccm(Pbmb, Pmaa)$	
6	C_s^1	Pm		50	D_{2h}^4	$Pban(Pcna, Pncb)$	
7	C_s^2	$Pc(Pa, Pn)$	m	51	D_{2h}^5	$Pmma(Pmmb, Pman, Pmcm, Pbmmb, Pcmn)$	
8	C_s^3	$Cm(Am, Im)$	C_s	52	D_{2h}^6	$Pnna(Pnnb, Pnan, Pnen, Pbnm, Pcnm)$	
9	C_s^4	$Cc(Aa, Ia)$		53	D_{2h}^7	$Pnna(Pnmb, Pman, Pncm, Pbnm, Pcnm)$	
10	C_{2h}^1	$P2/m$		54	CD_{2h}^8	$Pcca(Pccb, Pbab, Pbc b, Pbaa, Pcaa)$	
11	C_{2h}^2	$P2_1/m$		55	D_{2h}^9	$Pbam(Pcma, Pmc b)$	
12	C_{2h}^3	$C2/m(A2/m, I2/m)$	$2/m$	56	D_{2h}^{10}	$Pccn(Pbmb, Pnaa)$	mmm
13	C_{2h}^4	$P2/c(P2/a, P2/n)$	C_{2h}	57	D_{2h}^{11}	$Pbcm(Pcam, Pcmb, Pbma, Pmab, Pmca)$	D_{2h}
14	C_{2h}^5	$P2_1/c(P2_1/a, P2_1/n)$		58	D_{2h}^{12}	$Pnmm(Pnmm, Pmnn)$	
15	C_{2h}^6	$C2/c(A2/a, I2/a)$		59	D_{2h}^{13}	$Pmnm(Pmnm, Pnmn)$	
16	D_2^1	$P222$		60	D_{2h}^{14}	$Pbcm(Pcan, Pbna, Pcnb, Pnab, Pnca)$	
17	D_2^2	$P22_1(P2_122, P22_12)$		61	D_{2h}^{15}	$Pbca(Pcab)$	
18	D_2^3	$P2_12_12(P22_12_1, P2_122)$		62	D_{2h}^{16}	$Pnma(Pmnb, Pnam, Pmcn, Pbnm, Pcmn)$	
19	D_2^4	$P2_12_12_1$		63	D_{2h}^{17}	$Cmcm(Ccmm, Amma, Amam, Bmmb, Bbmm)$	
20	D_2^5	$C22_1(A2_122, B2_12)$	222	64	D_{2h}^{18}	$Cmca(Abma, Ccma, Abam, Bmab, Baam)$	
21	D_2^6	$C222(A222, B222)$	D_2	65	D_{2h}^{19}	$Cmmm(Ammn, Bmmm)$	
22	D_2^7	$F222$		66	D_{2h}^{20}	$Cccm(Amaa, Bbmb)$	
23	D_2^8	$I222$		67	D_{2h}^{21}	$Cmma(Abmm, Bmam)$	
24	D_2^9	$I2_12_12_1$		68	D_{2h}^{22}	$Ccca(Abaa, Bbab)$	
25	C_{2v}^1	$Pmm2$		69	D_{2h}^{23}	Fdd	
26	C_{2v}^2	$Pmc2_1(Pcm2_1)$		70	D_{2h}^{24}	$Fddd$	
27	C_{2v}^3	$Pcc2$		71	D_{2h}^{25}	$Immm$	
28	C_{2v}^4	$Pma2(Pbm2)$		72	D_{2h}^{26}	$Ibam(Ibma, Imaa)$	
29	C_{2v}^5	$Pca2_1(Pbc2_1)$		73	D_{2h}^{27}	$Ibca$	
30	C_{2v}^6	$Pnc2(Pcn2)$		74	D_{2h}^{28}	$Imma(Imam, Ibmm)$	
31	C_{2v}^7	$Pmn2_1(Pnm2_1)$		75	C_4^1	$P4$	
32	C_{2v}^8	$Pba2$		76	C_4^2	$P4_1$	
33	C_{2v}^9	$Pna2_1(Pbn2_1)$		77	C_4^3	$P4_2$	4
34	C_{2v}^{10}	$Pnn2$	$mm2$	78	C_4^4	$P4_3$	C_4
35	C_{2v}^{11}	$Cmm2$	C_{2v}	79	C_4^5	$I4$	
36	C_{2v}^{12}	$Cmc2_1(Ccm2_1)$					
37	C_{2v}^{13}	$Ccc2$					
38	C_{2v}^{14}	$Amn2(Bmm2)$					
39	C_{2v}^{15}	$Abm2(Bma2)$					
40	C_{2v}^{16}	$Ama2(Bbm2)$					
41	C_{2v}^{17}	$Aba2(Bba2)$					
42	C_{2v}^{18}	$Fmm2$					
43	C_{2v}^{19}	$Fdd2$					
44	C_{2v}^{20}	$Imn2$					

续表

序号	申弗利 斯符号	国际符号	对称型	序号	申弗利 斯符号	国际符号	对称型
80	C_4^6	$I4_1$	4 C_4	123	D_{4h}^1	$P4/mmm$	$4/mmm$ D_{4h}
81	S_4^1	$\bar{P}4$	4	124	D_{4h}^2	$P4/mcc$	
82	S_4^2	$\bar{I}4$	S_4	125	D_{4h}^3	$P4/nbm$	
83	C_{4h}^1	$P4/m$	$4/m$ C_{4h}	126	D_{4h}^4	$P4/nnc$	
84	C_{4h}^2	$P4_2/m$		127	D_{4h}^5	$P4/mbm$	
85	C_{4h}^3	$P4/n$		128	D_{4h}^6	$P4/mnc$	
86	C_{4h}^4	$P4_2/n$		129	D_{4h}^7	$P4/nmm$	
87	C_{4h}^5	$I4/m$		130	D_{4h}^8	$P4/ncc$	
88	C_{4h}^6	$I4/a$		131	D_{4h}^9	$P4_2/mmc$	
89	D_4^1	$P422$	422 D_4	132	D_{4h}^{10}	$P4_2/mcm$	
90	D_4^2	$P42_12$		133	D_{4h}^{11}	$P4_2/nbc$	
91	D_4^3	$P4_122$		134	D_{4h}^{12}	$P4_2/nmm$	
92	D_4^4	$P4_12_12$		135	D_{4h}^{13}	$P4_2/mbc$	
93	D_4^5	$P4_222$		136	D_{4h}^{14}	$P4_2/nmm$	
94	D_4^6	$P4_22_12$		137	D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$	
95	D_4^7	$P4_322$		138	D_{4h}^{16}	$P4_2/ncm$	
96	D_4^8	$P4_32_12$		139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$	
97	D_4^9	$I422$		140	D_{4h}^{18}	$I4/mcm$	
98	D_{4h}^{10}	$I4_122$		141	D_{4h}^{19}	$I4_1/amd$	
99	C_{4v}^1	$P4mm$	$4mm$ C_{4v}	142	D_{4h}^{20}	$I4_1acd$	
100	C_{4v}^2	$P4bm$		143	C_3^1	$P3$	3 C_3
101	C_{4v}^3	$P4_2cm$		144	C_3^2	$P3_1$	
102	C_{4v}^4	$P4_2nm$		145	C_3^3	$P3_2$	
103	C_{4v}^5	$P4cc$		146	C_3^4	$R3$	
104	C_{4v}^6	$P4nc$		147	C_{3i}^1	$\bar{P}3$	
105	C_{4v}^7	$P4_2mc$		148	C_{3i}^2	$\bar{R}3$	
106	C_{4v}^8	$P4_2bc$	$42m$ D_{2d}	149	D_3^1	$P312$	32 D_3
107	C_{4v}^9	$I4mm$		150	D_3^2	$P321$	
108	C_{4v}^{10}	$I4cm$		151	D_3^3	$P3_112$	
109	C_{4v}^{11}	$I4_1md$		152	D_3^4	$P3_121$	
110	C_{4v}^{12}	$I4_1md$		153	D_3^5	$P3_212$	
111	D_{2d}^1	$\bar{P}42m$		154	D_3^6	$P3_221$	
112	D_{2d}^2	$\bar{P}42c$	$42m$ D_{2d}	155	D_3^7	$R32$	$3m$ C_{3v}
113	D_{2d}^3	$P42_1m$		156	C_{3v}^1	$P3m1$	
114	D_{2d}^4	$P42_1c$		157	C_{3v}^2	$P31m$	
115	D_{2d}^5	$\bar{P}4m2$		158	C_{3v}^3	$P3c1$	
116	D_{2d}^6	$\bar{P}4c2$		159	C_{3v}^4	$P31c$	
117	D_{2d}^7	$\bar{P}4b2$		160	C_{3v}^5	$R3m$	
118	D_{2d}^8	$P4n2$		161	C_{3v}^6	$R3c$	
119	D_{2d}^9	$I4m2$		162	D_{3d}^1	$\bar{P}31m$	$\bar{3}m$ D_{3d}
120	D_{2d}^{10}	$I4c2$		163	D_{3d}^2	$\bar{P}31c$	
121	D_{2d}^{11}	$I42m$		164	D_{3d}^3	$\bar{P}3m1$	
122	D_{2d}^{12}	$I42d$		165	D_{3d}^4	$\bar{P}3c1$	
				166	D_{2d}^5	$\bar{R}3m$	

续表

序号	申弗利 斯符号	国际符号	对称型	序号	申弗利 斯符号	国际符号	对称型
167	D_{3d}^6	$R\bar{3}c$	$\bar{3}m$ D_{3d}	199	T^6	$I\bar{2}_13$	23 T
168	C_6^1	$P6$	6 C_6	200	T_h^1	$Pm3$	$m3$ T_h
169	C_6^2	$P6_1$		201	T_h^2	$Pn3$	
170	C_6^3	$P6_5$		202	T_h^3	$Fm3$	
171	C_6^4	$P6_2$		203	T_h^4	$Fd3$	
172	C_6^5	$P6_4$		204	T_h^6	$Im3$	
173	C_6^6	$P6_3$		205	T_h^6	$Pa3$	
174	C_{3h}^1	$P\bar{6}$	$\bar{6} C_{3h}$	206	T_h^7	$Ia3$	$m3$ T_h
175	C_{6h}^1	$P6/m$	$6/m$	207	O^1	$P432$	432 O
176	C_{6h}^2	$P6_3/m$	C_{6h}	208	O^2	$P4_232$	
177	D_6^1	$P622$	622 D_6	209	O^3	$F432$	
178	D_6^2	$P6_122$		210	O^4	$F4_132$	
179	D_6^3	$P6_522$		211	O^5	$I432$	
180	D_6^4	$P6_222$		212	O^6	$P4_332$	
181	D_6^5	$P6_422$		213	O^7	$P4_132$	
182	D_6^6	$P6_322$		214	O^8	$I4_132$	
183	C_{6v}^1	$P6mm$	6mm C_{5v}	215	T_d^1	$P43m$	43m T_d
184	C_{6v}^2	$P6cc$		216	T_d^2	$\bar{F}43m$	
185	C_{6v}^3	$P6_3cm$		217	T_d^3	$\bar{I}43m$	
186	C_{6v}^4	$P6_3mc$		218	T_d^4	$\bar{P}43n$	
187	D_{3h}^1	$P\bar{6}m2$	62m D_{3h}	219	T_d^6	$\bar{F}43c$	
188	D_{3h}^2	$P\bar{6}c2$		220	T_d^6	$\bar{I}43d$	
189	D_{3h}^3	$P\bar{6}2m$		221	O_h^1	$Pm3m$	$m3m$ O_h
190	D_{3h}^4	$P\bar{6}2c$		222	O_h^2	$Pn3n$	
191	D_{6h}^1	$P6/mmm$	6/mmm D_{6h}	223	O_h^3	$Pm3n$	
192	D_{6h}^2	$P6/mcc$		224	O_h^4	$Pn3m$	
193	D_{6h}^3	$P6_3/mcm$		225	O_h^5	$Fm3m$	
194	D_{6h}^4	$P6_3/mmc$		226	O_h^6	$Fm3c$	
195	T^1	$P23$	23 T	227	O_h^7	$Fd3m$	
196	T^2	$F23$		228	O_h^8	$Fd3c$	
197	T^3	$I23$		229	O_h^9	$Im3m$	
198	T^4	$P2_13$		230	O_h^{10}	$Ia3d$	

的国际符号分别为 $P4, P4_1, P4_2, P4_3, I4, I4_1$ 。国际符号能直观地表示出空间格子的类型和对称要素组合,但同一种空间群可能由于定向不同以及其他因素可以写成不同的国际符号。如空间群 $D_{2h}^{18}-Cmca$, 它的国际符号可以写成 $Cmca$, 也可以写成 $Abma, Ccma, Abam, Bmab, Bbam$ 等(表 8-4)。

鉴于两种符号各自的上述特点,当表示一个空间群时常将申弗利斯符号和国际符号并用。如金红石(TiO_2)具 $4/mmm$ 对称型(点群),其空间群可表示为 $D_{4h}^{14}-P4_2/mmm$,其晶体结构及空间群中各对称要素的投影见图 8-15。

3. 等效点系

等效点系(equipoints)是指晶体结构中由一原始点经空间群中所有对称要素的作用所推导出来的规则点系。这些点所分布的空间位置称为等效位置。描述等效点系时需说明重复点数(魏科夫符号)、点位置上的对称性和点的坐标等内容。

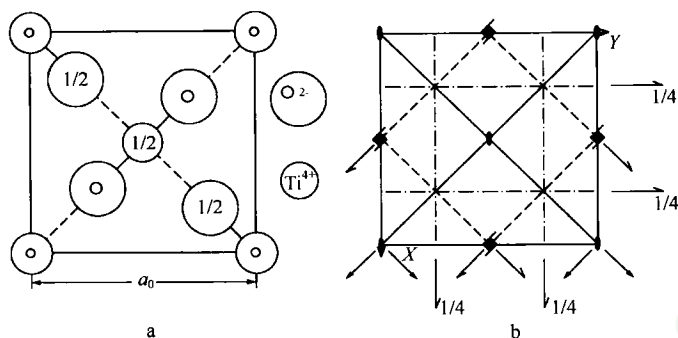


图 8-15 金红石晶体结构(a)及空间群沿 Z 轴的投影(b)
(据潘兆麟等,1993)

重复点数是一套等效点系在一个单位晶胞中所拥有的等效点的数目。对不同的等效点系,分别以 $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, \dots$ 小写英文字母代表,这些代表不同等效点系的符号称为魏科夫 (Wyckoff) 符号。

点位置上的对称性是指一套等效点系中等效点所处位置上环境的对称性(图 8-15 中黑线围成的四边形角顶和中心的等效点位于两个对称面和一个二次轴上)。

等效点的坐标是单位晶胞中等效点位置的数值标度,即指标。它与空间格子中结点的指标表示方法基本相同,其坐标值以轴单位(a, b, c)的分数系数形式给出。对于确定的值以分数、小数,0 或 1 来表示,对不确定者则以 x, y, z 表示。由于对等效点的指标仅局限于一个单位晶胞的范围内,故在坐标值中不可能出现大于 1 的情况(表 8-5,表 8-6)。如原始点处在某个对称要素位置上,则得到的等效点系称为特殊等效点系,处在一般位置上的则称为一般等效点系。一般等效点系对称程度最低(点位置上的对称总是 1),而重复点数总是最多。

表 8-5 空间群 $C_{2v}^1 - Pmm2$ 的等效点系

重复点数	Wyckoff 符号	点位置上的对称	等效点的坐标	重复点数	Wyckoff 符号	点位置上的对称	等效点的坐标
4	i	1	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	1	d	mm	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$
2	h	m	$\frac{1}{2}, y, z; \frac{1}{2}, \bar{y}, z$	1	c	mm	$\frac{1}{2}, 0, z$
2	g	m	$0, y, z; 0, \bar{y}, z$	1	b	mm	$0, \frac{1}{2}, z$
2	f	m	$x, \frac{1}{2}, z; x, \frac{1}{2}, \bar{z}$	1	a	mm	$0, 0, z$
2	e	m	$x, 0, z; x, 0, \bar{z}$				

现以空间群 $C_{2v}^1 - Pmm2$ 为例(表 8-5,图 8-16),说明等效点系的描述方法。

图中斜线标出了一个单位晶胞的范围。每两个对称面(实线)的交线为一个二次轴; $a, b, c, d, e, f, g, h, i$ 等分别表示原始点可能的位置。如原始点 a 位于两个对称面的交线处,通过晶胞中全部对称要素的作用,可推导出位于晶胞平行 Z 轴方向的 4 条棱上的 4 个点,它们组成一套等效点系,其重复点数为 1,点位置上的对称为 mm ,坐标为 $0, 0, z$ 。依此类推, b, c, d, e, f, g, h, i 各原始点各自都可推导出一套等效点系。

表 8-6 空间群 $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$ 的等效点系

重复 点数	Wyckoff 符号	点位置 对称性	等效点的坐标			
16	k	1	x, y, z $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ y, x, z $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	\bar{x}, y, z $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ \bar{x}, y, \bar{z} $\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ \bar{y}, x, z	$\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ x, y, z $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ y, x, z	
8	j	m	x, y, z $x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ x, x, z \bar{x}, x, z	\bar{x}, x, z $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ \bar{x}, x, z \bar{x}, x, z	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ \bar{x}, x, z \bar{x}, x, z	
8	i	m	$x, y, 0$ $y + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $y, x, 0$ $y, x, 0$	$\bar{x}, y, 0$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, y, 0$ $\bar{x}, y, 0$	$\bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\bar{y}, x, 0$ $\bar{y}, x, 0$	
8	h	2	$0, \frac{1}{2}, z$ $0, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$0, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, z + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z}$ $\frac{1}{2}, 0, z$
4	g	$m, 2, m$	$x, x, 0$ $\bar{x}, x, 0$	$\bar{x}, x, 0$ $\bar{x}, x, 0$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4	f	$m, 2, m$	$x, x, 0$ $\bar{x}, x, 0$	$\bar{x}, x, 0$ $\bar{x}, x, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4	e	$2, mm$	$0, 0, z$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \bar{z} + \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, z + \frac{1}{2}$	$0, 0, \bar{z}$ $0, 0, z$
4	d	$\bar{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$
4	c	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
2	b	m, mm	$0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
2	a	m, mm	$0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

230 种空间群的等效点系可在 X 射线结晶学国际表 A 卷 (International Table for X-Ray Crystallography Vol. A) 中查得。

在晶体结构中, 质点 (原子、离子或分子) 只能按等效点的位置分布。一般情况下, 每一种质点各自占据一组或几组等效位置; 不同种的质点不能占据同一套等效位置。当已知一晶体的宏观对称、物理性质及化学成分且已确定其晶胞参数和空间群时, 便可利用等效点系理论作进一步的晶体结构解析 (即确定该晶体中各种质点的占位情况)。例如, 金红石 (TiO_2) 的对称型为 $4/mmm (D_{4h})$, 空间群为 $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$, 晶体结构在 (001) 面上的投影及空间群沿 Z 轴的投影如图 8-16 所示, 其空间群

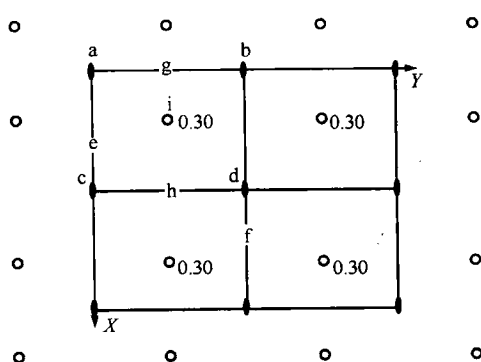


图 8-16 空间群 $C_{2v} - Pmm2$ 的等效点系在 (001) 面上的投影

的等效点系见表8-6。据晶体结构测定结果,金红石单位晶胞中有4个 O^{2-} 和2个 Ti^{4+} 。按等效点系理论, Ti^{4+} 应占据空间群 $P4_2/mnm$ 的等效点系中重复点数为2的某套等效点的位置,而 O^{2-} 则应占据重复点数为4的某套等效点的位置。晶体化学分析和实验证实:金红石(TiO_2)结构中 Ti^{4+} 占据魏科夫符号为a的一套等效点的位置,坐标为:0,0,0;1/2,1/2,1/2; O^{2-} 占据魏科夫符号为f的一套等效点的位置;坐标为: $x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x; x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; (实验测得 $x = 0.33$)。由于在单位晶胞中有2个 Ti^{4+} 和4个 O^{2-} ,即2(TiO_2),故 $Z = 2$ (Z 为单位晶胞中所含的相当于化学式的“分子数”)。

第三节 晶体结构类型与典型结构

1. 晶体结构类型

在晶体化学中,常根据最强化学键在结构空间的分布和原子或配位多面体联结的形式,将晶体结构划分为如下几种类型。

(1) 岛状 (island)

结构中存在原子团,团内的键强远大于团外键强,如橄榄石(Mg, Fe)₂(SiO_4)。

(2) 环状 (cycle)

结构中的配位多面体以角顶联结形成封闭的环,按环节的数目可以有三环、四环、六环等多种,环还可以重叠起来形成双环(如六方双环等),如绿柱石 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 。

(3) 链状 (chain)

最强的键趋向于单向分布。原子或配位多面体联结成链状,链间以弱键或数量较少的强键相联结,如辉石(Mg, Fe)₂(Si_2O_6)、金红石 TiO_2 。

(4) 层状 (sheet)

最强的键沿二度空间分布,原子或配位多面体联结成平面网层,层间以分子键或其他弱键相联结,如石墨(C)。

(5) 架状 (framework)

最强键在三度空间均匀分布,但配位多面体主要以共角顶联结,同一角顶联结的配位多面体不超过两个,因而结构开阔,如 α -石英(SiO_2)。

(6) 配位型 (coordinate)

晶格中只有一种化学键存在,它可以是离子键、共价键或金属键。键在三度空间做均匀分布。按配位多面体的类型不同可分为:四面体配位型、八面体配位型和混合配位型。配位多面体之间可以共面、共棱或共角顶联结,同一角顶所联结的配位多面体不少于3个。如金刚石(C)。

(7) 分子型 (molecular)

晶体中的结构单位为中性分子,分子内部通常以较强的共价键联结,分子间以微弱的分子键即范德华力(the Van Der Waals bond)相联结,如自然硫(S)。

以上结构类型的具体分析,将在矿物各论中结合具体矿物的晶体结构详细描述。

2. 典型结构

不同晶体的结构,若其对应质点的排列方式相同,则称它们的结构是等型的。结构型常以某一种晶体为代表而命名,这些作为代表的晶体结构称之为典型结构。如石盐(NaCl)、方铅矿(PbS)、方镁石(MgO)等晶体的结构等型,我们以其中的NaCl晶体作为代表而命名为NaCl型结构。即“NaCl”结构为一典型结构,而方铅矿、方镁石等晶体具“NaCl型”结构。

在晶体化学中,常将典型结构作为某一类晶体结构的代表,从而使晶体结构分析更为便捷。除上述方铅矿、方镁石等组成元素与作为典型的晶体中相应元素在空间上一一对应,因而其结

构可用典型结构描述外,一些在几何特征上与典型结构近似的晶体结构稍加补充说明后,也可借典型结构来描述,称为某典型结构的“衍生结构”。如黄铁矿(FeS_2)中每2个S与1个Fe相间排列,与石盐中Na和Cl的排布近似,其结构便视为“NaCl型”结构的衍生结构(见“硫化物及其类似化合物矿物大类”有关描述)。

本书将在矿物各论中对常见的一些典型结构加以介绍。这里以金红石(TiO_2)型结构为例,简单说明晶体结构的基本描述方法。

为了直观地展现晶体的结构特征,通常采用3种结构图形,即原子堆积图、球棒图和配位多面体图。原子堆积图是以球体表示晶体中原子彼此接触堆积的图形,通常由阴离子做紧密堆积,阳离子充填其空隙(图8-17a);球棒图是用适当大小的球体代表结构中的原子,其间用细线联结表示成键关系(图8-17b);配位多面体图是以配位多面体的形式表示出结构在三维空间中的联结关系(图8-17c,示出了多个晶胞,配位八面体为 $[\text{TiO}_6]$,按两种方位排列)。

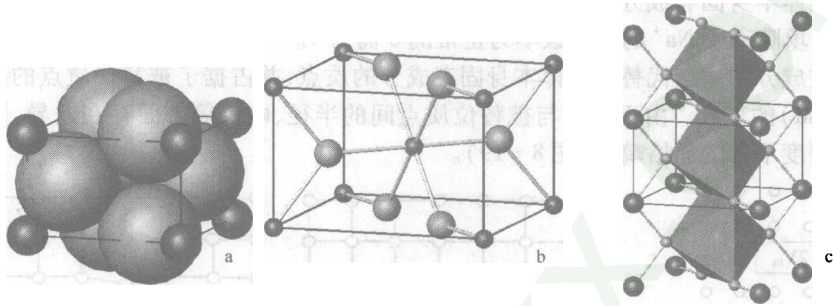


图8-17 表示金红石晶体结构的原子堆积图(a)、球棒图(b)和配位多面体图(c)

大、小球分别代表 O^{2-} 和 Ti^{4+}

晶体结构测定表明,金红石的成分为 TiO_2 ,四方晶系,空间群 $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$, $a_0 = 0.458 \text{ nm}$, $c_0 = 0.295 \text{ nm}$ 。晶体结构和空间群如图8-15和图8-17所示。其结构分析应注意以下内容。

格子类型分析 在金红石的晶体结构中, Ti^{4+} 位于单位晶胞的角顶和体心。由于位于单位晶胞角顶上的 Ti^{4+} 与 O^{2-} 组成的配位八面体的方位与位于晶胞体心处的 Ti^{4+} 与 O^{2-} 组成的配位八面体方位不同(图8-17c),即这两种 Ti^{4+} 周围环境不同,属于两套相当点,画空间格子时,只能以一套相当点来画,所以金红石的空间格子就是原始格子而不是体心格子,即位于晶胞角顶上的一套 Ti^{4+} 组成一套四方原始格子,而位于体心的另一套 Ti^{4+} 组成另一套四方原始格子。

堆积形式及配位数、配位多面体分析 在晶体结构中, O^{2-} 呈近似于六方最紧密堆积,位于以 Ti^{4+} 为角顶组成的平面三角形的中心,配位数 $CN = 3$; Ti^{4+} 位于八面体空隙中,配位数 $CN = 6$; $[\text{TiO}_6]$ 八面体沿C轴以共棱的方式联结成链,链间八面体共角顶相连,因此其结构属链状。这一结构特征可较好地解释金红石沿C轴延伸的柱状、针状晶形和平行C轴的解理。

“Z”值分析 此处“Z”是指单位晶胞中所含的相当于化学式的“分子数”。由于每一角顶上的 Ti^{4+} 为相邻的8个单位晶胞所共有,故该晶胞只占1/8;所以单位晶胞中 Ti^{4+} 的数目为 $\{8(\text{角顶上的Ti}^{4+}) \times 1/8 + 1(\text{体心的Ti}^{4+})\} = 2$ 。 O^{2-} 有4个位于单位晶胞的上、下底面上,另两个 O^{2-} 位于单位晶胞内。由于位于晶胞上、下底面上的 O^{2-} 为两个晶胞所共有,故单位晶胞中 O^{2-} 的数目为 $(4 \times 1/2 + 2) = 4$ 个。这样,单位晶胞中有2个 Ti^{4+} ,4个 O^{2-} ,即为 $2(\text{TiO}_2)$,相当于2倍的化学式,因此 $Z = 2$ 。

第四节 晶格缺陷

在实际晶体中,由于内部质点的热振动以及受到辐射、应力作用等原因,而普遍存在着晶格

缺陷。它是一种在晶体结构中的局部范围内,质点排列偏离了格子构造规律的现象。

晶格缺陷按其晶体结构中分布的几何特点可分为点缺陷、线缺陷、面缺陷、体缺陷 4 种类型。因体缺陷主要是指晶体中的细微包裹体而可在其他有关章节中讨论,故一般情况下晶格缺陷主要指的是前 3 种类型,现分述如下。

1. 点缺陷

点缺陷(point defect)是发生在一个或若干个质点范围内所形成的晶格缺陷。最常见的点缺陷表现形式有下列几种。

空位 晶格中应有质点占据的位置因缺失质点而造成空位。如图 8-18 中的 V_m 和 $2V_m$ 分别为单个质点的空位和两个质点的空位。

填隙 在晶体结构中正常排列的质点之间,存在多余的质点填充晶格空隙的现象(图 8-18 中的 M_i)。这种填隙的质点既可以是晶体自身固有成分中的质点,也可为其杂质成分的质点。当填隙质点为晶体本身固有成分中的质点时,它可与其正常的晶格位置不相符的配位数。如在 NaCl 晶体中,填隙离子 Na^+ 的配位数不为正常的 6 而为 4。

替位 杂质成分的质点代替了晶体本身固有成分的质点,并占据了被替代质点的晶格位置(图 8-18 中的 M)的现象。由于替位与被替位质点间的半径、电价等方面存在差异,因而可造成不同形式和程度不等的晶格畸变(图 8-19)。

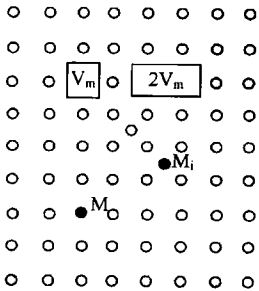


图 8-18 几种点缺陷
(据潘兆麟等,1993)

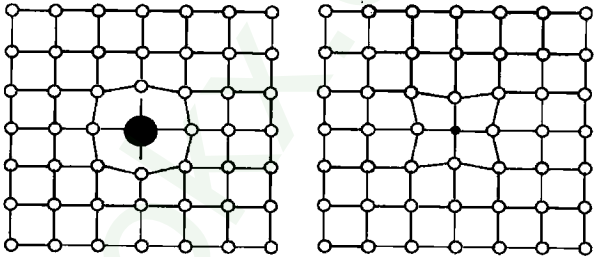


图 8-19 替位缺陷造成的晶格畸变
(据潘兆麟等,1993)

晶体结构中若产生其本身固有成分质点的空位或填隙,都可造成晶体结构的总电价失衡。如 NaCl 晶体中 Cl^- 的空位可造成正电荷过剩; Na^+ 的空位则造成负电荷过剩;而 Cl^- 或 Na^+ 的填隙可分别造成负、正电荷的过剩。为保持晶体结构总的电价平衡,当晶体结构中产生一个(些)点缺陷时,往往会同时伴随另一个(些)点缺陷的产生。

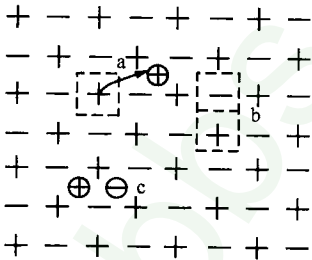


图 8-20 弗伦克尔缺陷(a)、肖特基缺陷(b)及其反型体(c)
(据潘兆麟等,1993)

+代表阳离子;-代表阴离子;□代表空位;
○代表空隙

当晶格中某质点脱离原结构位置而成为填隙质点时,为保持总电价平衡,该质点的原位置形成空位,此时,空位和填隙同时产生且数目相等,这种类型的缺陷首先由弗伦克尔(Frenkel, 1926)提出,故称之为弗伦克尔缺陷(Frenkel defect,如图 8-20a 所示)。当晶体为保持总电价平衡,其本身固有成分中阳、阴离子的空位同时成对出现,这种形式的缺陷称之为肖特基缺陷(Schottky defect,如图 8-20b 所示)。如晶体固有成分中的阳、阴离子填隙同时成对出现,这种现象则称之为肖特基缺陷的反型体(antipode of Schott-

ky defect, 如图 8-20c 中所示)。

热运动和能量的起伏使晶体中点缺陷不断产生,也不断消失。在一定的温度条件下,单位时间内产生、消失的空位或填隙的数量具一定的平衡关系。弗伦克尔和肖特基缺陷及其反型体的最大特点之一是它们的产生主要与热力学条件有关,它们可以在热力学平衡的晶体中存在,是热力学稳定的缺陷,故又可称之为热缺陷。

弗伦克尔缺陷及肖特基缺陷及其反型体不会使晶体的化学成分发生变化,其阴、阳离子数服从严格的化学当量比例关系。但在另一些晶体中,点缺陷的产生则与晶体在成分上不符合化学当量比例有关。这类点缺陷称之为非化学当量比缺陷。如磁黄铁矿(Fe_{1-x}S),由于其中的 Fe 既可呈 Fe^{2+} 也可呈 Fe^{3+} ,为保持电荷平衡,晶格产生空位而形成晶格缺陷。但若将磁黄铁矿中的呈 Fe^{2+} 的 Fe 看作是它本身的固有成分,而将呈 Fe^{3+} 的 Fe 视为代替 Fe^{2+} 的杂质,则所形成的点缺陷可视为以替位的方式所产生的点缺陷。

在离子晶格中,点缺陷还可俘获电子或空穴。当光波入射晶体中时,可使电子发生迁移并与缺陷发生作用、吸收某些波长的光波的能量而呈色。这种能吸收某些光波能量而使晶体呈色的点缺陷又称之为色心。

2. 线缺陷

线缺陷(line defect)是指:在晶体内部结构中沿某条线(行列)方向上的周围局部范围内所产生的晶格缺陷。它的表现形式主要是位错。

位错(dislocation)是指在晶体中的某些区域内,一列或数列质点发生有规律的错乱排列现象。它可视为在应力作用下晶格中的一部分沿一定的面网相对于另一部分的局部滑动而造成的结果。滑动面的终止线,即滑动部分和未滑动部分的分界线称位错线(见图 8-22 中的 AB 线)。虽然位错存在着多种复杂的形式,但最简单的位错线为直线。

由于位错可视为晶格的局部滑动造成的,因此可借用晶格滑动的矢量来表征位错。1939 年柏吉斯(Burgers)提出用晶格滑动的矢量来表示位错的特征,此矢量称柏氏矢量,以符号 b 表示。确定柏氏矢量的方法是:围绕位错线,避开位错畸变区,按逆时针方向作一适当大小的封闭回路即柏氏回路。以结点间距为量步单位,按顺序记录每一方向上的步数。然后在同种无位错的晶格中作同样的回路,即使回路运行的方向和量步单位及同一方向上所量的步数与前述回路成全相同,则后一回路不能闭合。此时自终点向起点所引的矢量即为位错的柏氏矢量。如图 8-21 中 b 和 d 图为两种有位错的晶格;a 和 c 图为分别与 b 和 d 图所对应的同种无位错的晶格。在 b

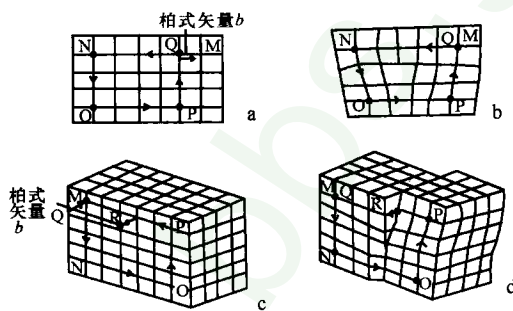


图 8-21 刃位错柏氏矢量的确定(a 和 b)及螺旋位错柏氏矢量的确定(c 和 d)
(据潘兆橐等,1993)

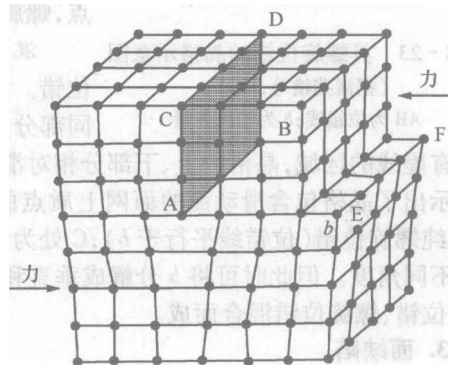


图 8-22 具刃位错的晶格示意图
(据潘兆橐等,1993)
AB 为位错线; b 为柏氏矢量

和d图中以M为起点顺序至N至O至P(至R)最后回到Q(终点)或M(此时Q与M重合)处即构成一柏氏回路。然后在a和c图中作与b和d图中所对应的相同回路(M—M—O—P—(R)—Q)此时终点Q与起点M不能重合,即不能形成封闭回路。其闭合差——自终点Q至起点M所引的矢量 b 即为位错的柏氏矢量。

在实际晶体中的稳定位错的柏氏矢量不是任意的,它大都是晶体的最短平移矢量,这种位错称全位错。如果位错的柏氏矢量不是晶体的平移矢量,位错运动后必在位错扫过的面上留下层错,在层错能不高的情况下,这种位错可能存在,称不全位错或部分位错。在低层错能的立方最紧密堆积(CCP)和六方最紧密堆积(HCP)晶体中常存在部分位错。一个全位错分解为两个部分位错并在两个部分位错之间带着一片层错称扩展位错,位错经扩展后降低它运动的灵便性,所以层错能是衡量晶体力学性质的一个主要参量。对于离子晶体,考虑电性的中和,位错的柏氏矢量不是点阵中最短的矢量,应是等同点之间的矢量。不同晶体结构中的位错结构和性质不同,要根据具体晶体来讨论具体的位错。

柏氏矢量是位错与其他晶格缺陷区分的标志(其他缺陷无柏氏矢量)。据柏氏矢量与位错线的关系,可将位错分为刃位错、螺旋位错及混合位错等类型。

刃位错 是指位错线与柏氏矢量(b)垂直的位错。图8-22为一具刃位错的晶体结构示意图。图中可见该晶格的上半部分相对于下半部分产生局部滑动,结果在晶格的上半部分多挤出了半层面网(ABCD面),它犹如一片刀刃插入晶格中直至滑动面(ABEF面)为止。在“刀刃”周围局部范围内,质点排列做格子构造规律,而在稍远处,质点仍按格子构造规律排列。这个“多余”的半层面网(ABCD面)与滑动面(ABEF面)的交线(AB线段)即为位错线。

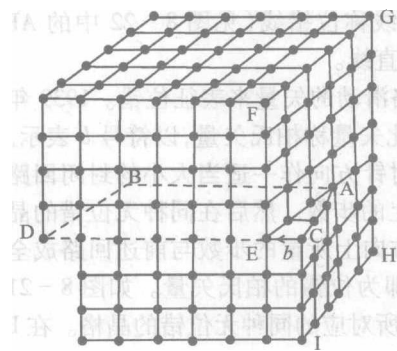


图8-23 具螺旋位错的晶格示意图
(据潘兆椿等,1993)

AB为位错线; b 为柏氏矢量

螺旋位错 指位错线平行于柏氏矢量的位错。图8-23为一具螺旋位错的晶格示意图。晶格前半部分的上、下部分相对滑动。滑动面即为图中的ABCD平面。其滑动面的终止线——AB即为位错线。在AB线段与CD线段之间的区域内,质点的排列偏离格子构造规律,而在其他区域仍规则排列。与刃位错(图8-22)不同,螺旋位错的柏氏矢量 b 与位错线AB平行,且没有挤进一层面网。若以位错线AB为轴线,绕此轴在晶格的右表面绕行一周(E—F—G—H—I—C)则面网增高一结点间距(EC)。这正是一螺旋面的特点,螺旋位错一名即由此而来。

混合位错 为柏氏矢量与位错线既不平行也不垂直的位错。图8-24表示某晶格在一应力 τ 的作用下晶格的不同部分产生局部滑动从而形成混合位错的情况。在图8-24a画有虚线的区域,晶格的上、下部分相对滑动产生一柏氏矢量 b ;曲线ABC即为位错线。图8-24b示出了晶格包含滑动面的面网上质点的排列情况。据位错线与柏氏矢量 b 的关系可知:A处为纯螺旋位错(位错线平行于 b);C处为纯刃位错(位错线垂直于 b);其他区域的位错线则与 b 成不同角度。但此时可将 b 分解成垂直和平行于位错线的两个分矢量。所以混合位错可视为由刃位错、螺旋位错混合而成。

3. 面缺陷

有二维空间的缺陷称面缺陷(plane defect),它们是指沿晶格内或晶粒间某些面的两侧局部范围内所出现的晶格缺陷。面缺陷包括平移表面、堆垛层错、界面(晶界、畴界)、相界面等。

平移界面 晶格中的一部分沿某一面网相对于另一部分滑动。以滑动面为界,格子构造规律被破坏(图8-25)。

堆垛层错 晶体结构中互相平行的堆积层有其固有的重复排列顺序。如果堆垛层偏离了

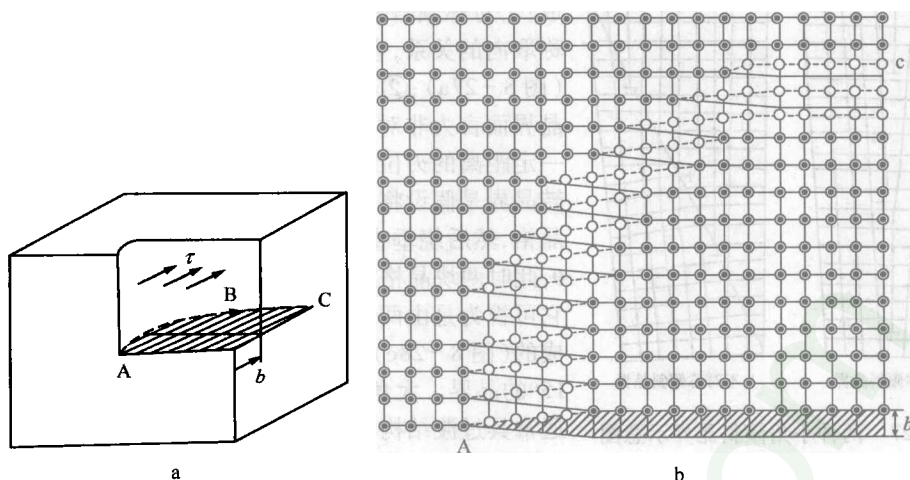


图 8-24 混合位错

(据潘兆麟等,1993)

a—混合位错产生示意图; b—包含滑动面的面网上质点排布情况

原来固有的顺序,则视为产生了堆积层错。图 8-26a 为晶格固有的堆积顺序,即按 ABCABC……周期性重复堆积(积)。图 8-26b 所示的堆积顺序为 ABCAB□ABC……与正常顺序相比,在“□”处少一 C 层,相当于在正常堆积中抽出了一层,故称抽出型层错。图 8-26c 中,其堆积顺序为 ABCAB□CABC……与正常顺序相比,相当于在“□”处多插入一 A 层,故称插入型层错。在产生堆积层错处相应的平面(堆积层)称为层错面。

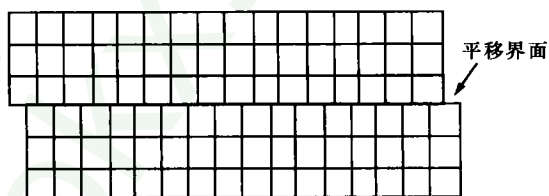


图 8-25 平移界面示意图

(据潘兆麟等,1993)



图 8-26 堆积层错产生示意图

(据潘兆麟等,1993)

晶界 指同种晶体内部结晶方位不同的两晶格间的界面。按结晶方位差异的大小,可将晶界分为小角晶界和大角晶界。小角晶界系两晶格间结晶方位之差小于 15° 的晶界,最常见到的小角晶界是倾斜晶界和扭转晶界。倾斜晶界为两部分晶格间相对倾斜而造成的界面,它又可分

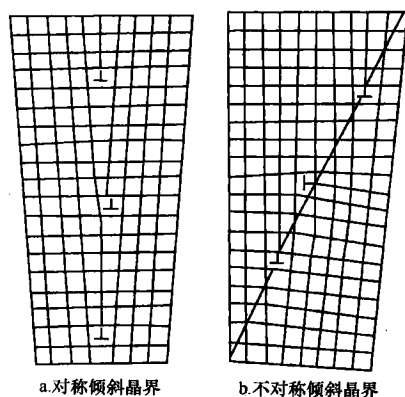


图 8-27 两种小角倾斜晶界示意图
(据潘兆麟等,1993)

成:①对称倾斜晶界,即两部分晶格相对于晶界来说呈对称取向的关系,它可视为由一系列刃位错平行排列而成(图 8-27a);②不对称倾斜晶界,即两部分晶格相对于晶界而言为非对称取向的关系,它可视为由一系列相隔一定距离的刃位错互相垂直排列而成(图 8-27 b)。扭转晶界是假设将一晶体沿某一面同方向切开,分成两块晶格,然后绕垂直切面的一中心轴相对旋转一定的角度 θ ,此时两块晶格之间形成的界面称扭转晶界(图 8-28)。它可视为是由两组互相垂直的螺旋位错组成的网络所构成的(图 8-28c)。大角晶界是晶格间结晶方位之差大于 15° 的晶界。大角晶界的界面附近处晶格中的质点排列通常具过渡结构(一部分质点符合格子规则,另一些则不符合格子规律排列)(图 8-29a)。有时晶界可具共格结构,即界面上的质点恰好为两边晶格的共用结点(图 8-29b)。此外大角晶界可具密集位错的结构(图 8-29c)。所谓晶粒间界(多晶集合集中各单体间的界面)可视为一种大角晶界。一些双晶接合面,可视为有特殊取向关系的具共格结构的大角晶界(图 8-30)。

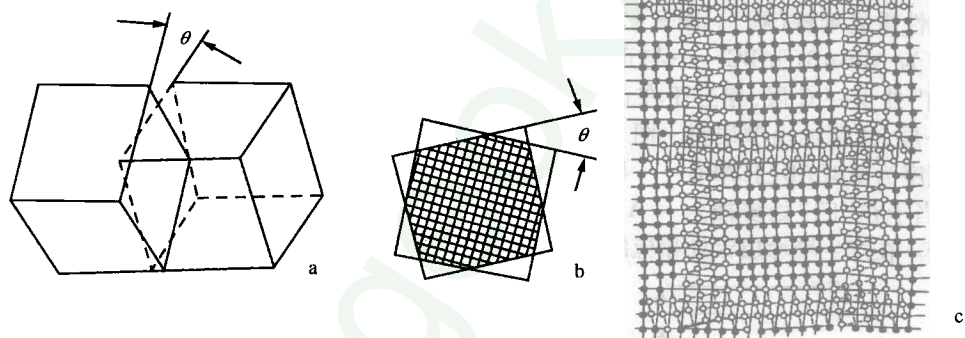


图 8-28 扭转晶界

(据潘兆麟等,1993)

a,b—扭转晶界形成过程;c—扭转晶界的结构

亚晶界 在实际晶体中,其晶格可视为由许多相互间取向并非严格一致,其结晶方位有很小的差异(通常为 $0.5^\circ \sim 2^\circ$)呈镶嵌状的小块晶格所组成。这些小块晶体称为亚晶(亦称亚结构或镶嵌块)。在亚晶中质点的排列是规则的,但整个晶格却违背格子构造规律。所形成的图案也就是所谓的镶嵌构造(图 8-31)。两相邻亚晶的边界称亚晶界。它可视为由一系列刃位错所造成的更小角度的晶界,可看成小角晶界的一种特例,所以亚晶界与晶界有类似的性质。

晶格缺陷对晶体的物理、化学等性质具有重要的影响,它对矿物材料的开发与应用亦具非常重要的意义。

不同类型的晶格缺陷与其形成条件有关,进而反映在晶体物理、化学性质的变化上。因此,对晶格缺陷及矿物的物理、化学性质的研究,可从中提取很重要的成因信息。而对矿物成因的

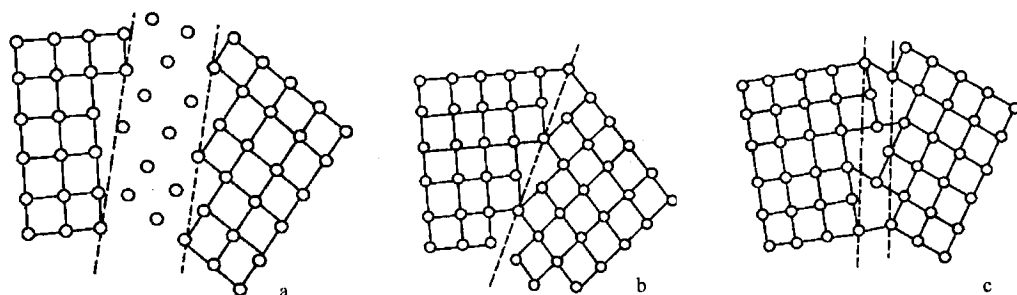


图 8-29 大角度晶界的结构示意图
(据潘兆槽等,1993)

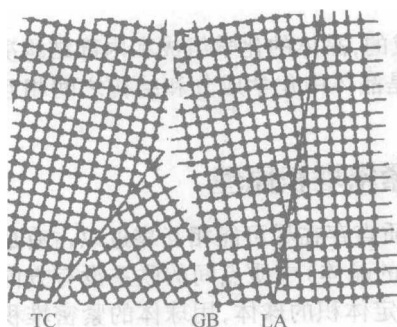


图 8-30 几种面缺陷的示意图
(据潘兆槽等,1993)

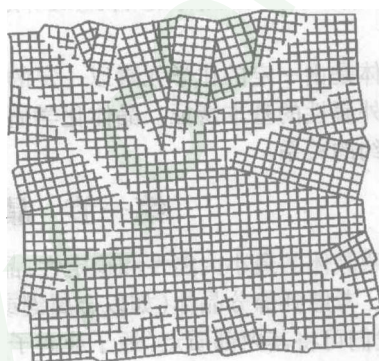


图 8-31 亚晶界(嵌晶结构)示意图
(据潘兆槽等,1993)

研究不仅对揭示岩体、矿体等地质体的形成和演化过程具有理论意义,而且还对找矿勘探、矿床评价、矿石加工技术和综合利用等方面具有现实意义。

思考题及习题

- 1) 空间格子是根据什么原则划分的? 各晶系空间格子有何特征?
- 2) 什么是晶胞,晶胞与空间格子的关系是什么?
- 3) 什么是空间群,空间群与点群的关系是什么? 它们的对称要素有何异同?
- 4) 解释下列空间群符号的含义: $Pm\bar{3}m$, $I4/m\bar{c}m$, $P63/m\bar{m}n$, $R3c$, $Pbnm$ 。
- 5) 坐标、行列、面网分别用什么符号表示?
- 6) 在一个斜方晶胞中画出下列面网与行列 (001) , (011) , (113) , $[110]$, $[201]$, $[101]$ 。
- 7) 什么是等效点系,试推导空间群为 $Pmmm$ 的一般等效点系坐标。
- 8) 晶格缺陷有哪些,它们都有何特点? 如何理解实际晶体和理想晶体的差异?

第九章 晶体化学

本章概要

- 1) 等大球的立方最紧密堆积和四方最紧密堆积;等大球紧密堆积形成的空隙类型及其数目。
- 2) 配位数和配位多面体的概念及其关系;影响配位数的内因和外因。
- 3) 离子键、共价键、金属键、分子键及氢键的基本特征;离子晶格、原子晶格、金属晶格、分子晶格和氢键型晶格的晶体具有的物性特点。
- 4) 类质同象的概念、类型、条件和研究意义。
- 5) 同质多象、多型、有序度的概念及研究意义。

晶体是由一定的化学元素以一定的结构形式组成的,晶体的化学组成和内部结构决定了其各种内外属性的基本特征。晶体化学研究的内容就是晶体中化学成分和结构之间相互依存又相互制约的关系。

第一节 晶体结构的紧密堆积原理

按照晶体的最小内能性和稳定性,晶体结构中的质点存在尽可能相互靠近以占有最小空间的趋势。考虑到部分晶体(如以金属键或离子键为主的晶体)中质点间的联系没有方向性和饱和性,我们可将其内部质点(原子或离子)视为具有一定体积的球体,用球体的紧密堆积原理对其结构进行分析。

1. 等大球体的最紧密堆积

等大球体在一个平面内的最紧密堆积只有1种方式。如图9-1所示,每个球均被另外6个球所围绕,球的位置记为A;球与球之间形成三角形空隙,其半数尖端指向下方,其位置记为B,另半数尖端指向上方,其位置记为C。

第2层球的堆积位置只能选第一层球上的B或C处才是最紧密的。因为只要将置于B或C处的两者之一旋转180°后,结果便完全相同,故两层球作最紧密堆积的方式仍只有1种(图9-2)。

设第2层球的位置为B,它所形成的上、下两个指向的三角形空隙对应位置为A和C。第3层球的堆积有两种位置可供选择:A和C位。如选A位,即重复第1层球的位置,1~3层的结构

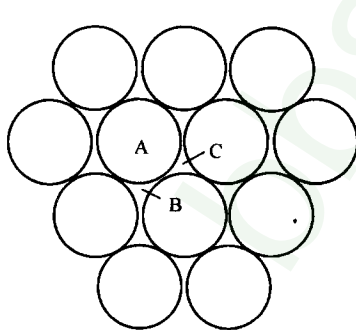


图9-1 一层球的最紧密堆积

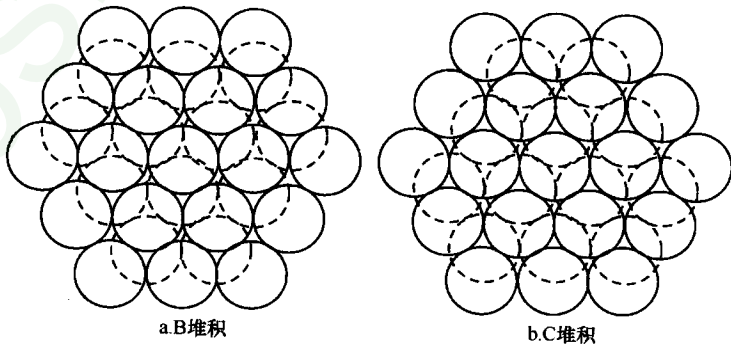


图9-2 两层球的最紧密堆积

便是 ABA;如选 C 位,即不重复第 1 和第 2 层球的位置,其结构便是 ABC(图 9-3)。

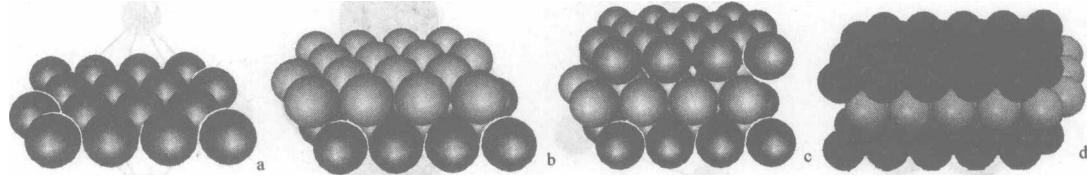


图 9-3 等大球最紧密堆积方式
a——一层球(A 层)紧密堆积;b——两层球(AB 层)紧密堆积;c——三层球(ABC 层)紧密堆积;d——三层球(ABA 层)紧密堆积

如果在 3 层球 ABA 或 ACA 结构的基础上,将第 4 层球置于第 2 层球对应的位置,便形成 ABAB 或 ACAC 式结构。若按 ABABAB……或 ACACAC……两层重复 1 次的规律重复堆积,则球体在空间的分布恰好与六方原始格子一致(图 9-4),称为六方最紧密堆积,记为 HCP(hexagonal closest packing)。如果在 3 层球 ABC 或 ACB 结构的基础上,将第 4 层球置于第 1 层球重复的位置上,并进一步按 ABCABCABC……或 ACBACBACB……3 层重复 1 次的规律重复堆积,则球体在空间的分布与立方面心格子一致(图 9-5),称为立方最紧密堆积,记为 CCP(cubic closest packing),其堆积方向平行于立方格子中的[111]方向(即最紧密堆积层平行于{111})。

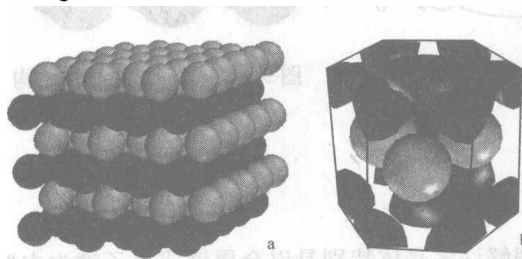


图 9-4 等大球的六方最紧密堆积
a—球堆积方式;b—球中心的分布

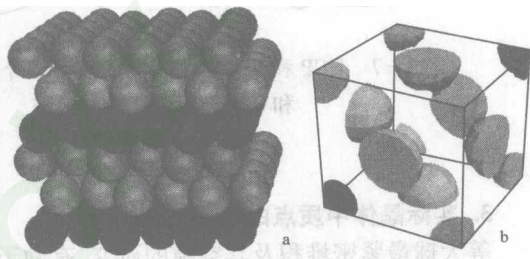


图 9-5 等大球的立方最紧密堆积
a—球堆积方式;b—球中心的分布

按照排列组合规律,球体的紧密堆积还可有 4 层重复 1 次(如 ABACABAC……)、5 层重复 1 次(如 ABABCABABC……)……无穷多种堆积方式,但球体只可能占据 A,B,C 三种位置,任何多层堆积都是 AB 或 AC 和 ABC 或 ACB 两种球层的组合。因此,HCP 和 CCP 是等大球最紧密堆积的两种最基本也是最常见的方式。

2. 等大球紧密堆积的空隙

等大球按上述两种方式作最紧密堆积后,球体之间的空隙仍占据整体堆积空间的 25.95%。若将空隙周围球体中心连线所构成的几何多面体来命名相应空隙,则等大球间只有四面体(T)和八面体(O)两种空隙(图 9-6)。

按 HCP 和 CCP 两种方式堆积的每个球体周围都分布着 6 个八面体空隙和 8 个四面体空隙,考虑 1 个八面体空隙由 6 个球围成而 1 个四面体空隙由 4 个球围成的数值关系,可以计算得出: n 个球无论作 HCP 还是 CCP 最紧密堆积,所形成的八面体空隙数都为 n 个,四面体空隙数为 $2n$ 个。但是,在两种最紧密堆积中的空隙分布规律是不同的,在 HCP 中,同种类型的空隙上下相对,中间存在 1 个对称面;在 CCP 中,同种类型的空隙上下错开,中间不存在对称面(图 9-7)。

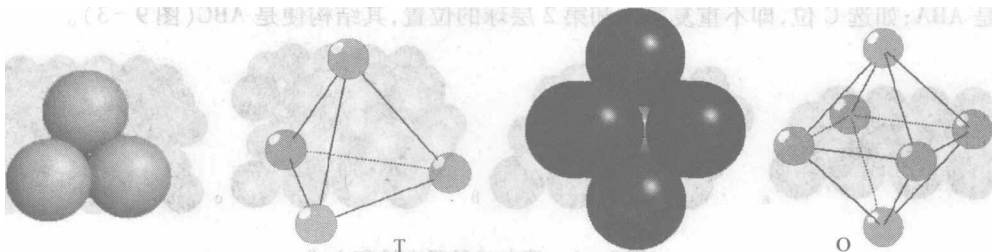


图 9-6 四面体空隙(T)和八面体空隙(O)

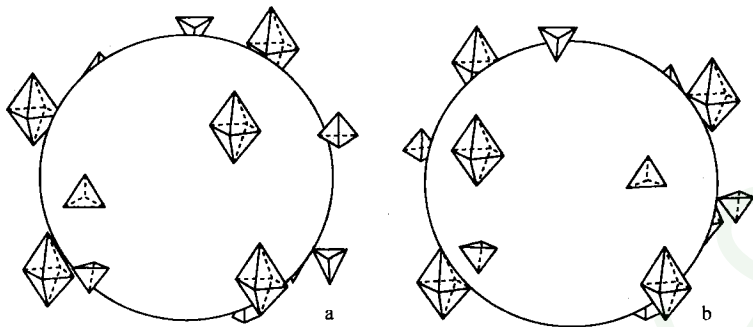


图 9-7 HCP 和 CCP 中任一球体周围 6 个八面体空隙
和 8 个四面体空隙的分布
(据潘兆椿等,1993)

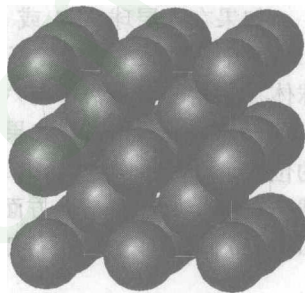


图 9-8 α -Fe 的晶格结构

3. 实际晶体中质点的堆积

等大球最紧密堆积及其空隙的研究,有助于理解许多晶体特别是以金属键或离子键为主要键型的晶体结构。

金属键晶体中金属原子的堆积是较典型的等大球最紧密堆积。但金属原子不呈最紧密堆积的情况也有出现,如 α -Fe 的晶格中,Fe 原子作立方体心式堆积,此时其空隙占整个堆积空间的 31.18%,显然,它不是一种最紧密堆积的形式(图 9-8)。

离子键晶体中阴阳离子半径差异较大,阴离子做近似紧密堆积,阳离子充填其空隙,往往阳离子稍大于空隙而将阴离子略微“撑开”,称为不等大球的紧密堆积。

以共价键为主的原子晶格,由于共价键的方向性和饱和性,其组成原子不能作最紧密堆积。虽然在分子化合物的晶体结构中分子也作紧密堆积,但因分子的形状常为非球形,情况较为复杂。

第二节 配位关系

1. 概念

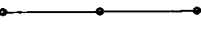
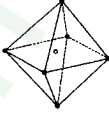
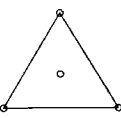
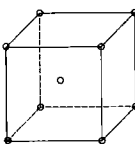
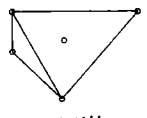
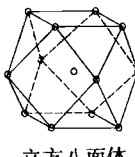
在晶体结构中,原子或离子按照一定的方式与周围的原子或异号离子相结合,这种结合关系称为配位关系(coordination)。每个原子或离子周围与之最为邻近(呈配位关系)的原子或异号离子的数目称为该原子或离子的配位数(coordination number,简记为 CN)。任一原子或离子周围与之呈配位关系的原子或异号离子的中心连线所形成的几何图形称配位多面体(coordination polyhedron)。

2. 决定配位关系的内因

在等大球最紧密堆积中,每个球与周围 12 个半径大小相同的球相邻接,其配位数为 12;这

12 个球中心连线形成的配位多面体在立方最紧密堆积中呈立方八面体,在六方最紧密堆积中呈截切顶底的两个三方双锥聚形。金属晶体中的原子便呈这种配位形式。在离子键晶体中,半径不同的阴、阳离子形成非等大球的堆积。此时,只有当异号离子的大小适配关系使它们相互完全接触时才是稳定的。如果阴、阳离子半径不符合这种适配关系,结构不再稳定,配位数将发生改变(图 9-9)。因此,离子键晶体中阴阳离子的相对大小是决定它们配位数的最基本因素(表 9-1)。图 9-10 表示了一些常见元素的有效离子半径随配位数变化的函数关系。

表 9-1 阳/阴离子半径比 r_c/r_a 所决定的阳离子的配位数和配位多面体

离子半径比值 r_c/r_a	配位数	配位多面体的形状	离子半径比值 r_c/r_a	配位数	配位多面体的形状
0.000 ~ 0.155	3	 哑铃形	0.414 ~ 0.732	6	 八面体
0.155 ~ 0.225	3	 三角形	0.732 ~ 1	8	 立方体
0.225 ~ 0.414	4	 四面体	1	12	 立方八面体

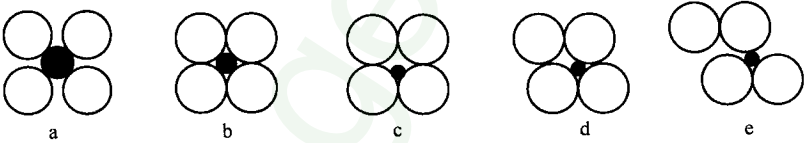


图 9-9 阳离子配位稳定性图解
(据潘兆桢等,1993)

除上述简单几何因素外,极化导致的离子变形和离子间距缩短也能使配位数降低。闪锌矿(ZnS)中的 Zn^{2+} 为 4 次而非 6 次配位就是极化的结果。具有共价键的晶体,配位数和配位多面体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 9-2)。

3. 影响配位关系的外因

就同一元素的离子来说,在不同的温度、压力、介质浓度等外界条件下形成的晶体其配位数也有差异。一般情况下,温度升高使阳离子的配位数减少,而压力加大使配位数增多。介质条件的影响较为复杂,如岩浆中碱金属浓度的增大有利于铝的硅酸盐(Al^{3+} 呈六次配位)向铝硅酸盐(Al^{3+} 呈四次配位)转变。环境条件与元素配位数的关系是成因矿物学的理论基础之一。

4. 配位多面体的连接

在晶体结构中,中心原子或阳(阴)离子的配位多面体通过共用原子或阴(阳)离子,以共角

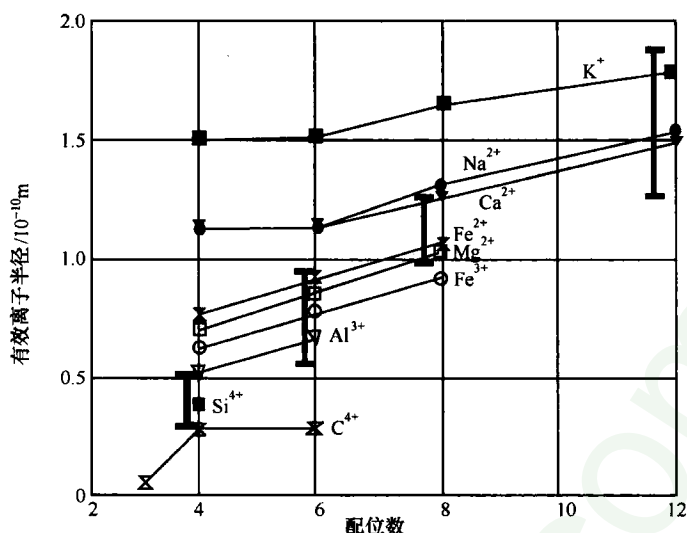


图 9-10 一些常见元素的有效离子半径随配位数变化的函数关系
(据 W. D. Nesse, 2000)
粗黑线表示与 4, 6, 8, 12 个氧呈配位关系的阳离子大小范围

表 9-2 部分具共价键的矿物晶体中原子的配位数与配位多面体

配位数 (CN)	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

顶(共用 1 个原子或离子)、共棱(共用 2 个原子或离子)或共面(共用 3 个以上的原子或离子)3 种方式而连接。晶体结构可视为由配位多面体相互连接而成的体系,如金红石(TiO_2)的晶体结构可视为由 $[TiO_6]$ 八面体以共棱的方式连接成平行 Z 轴延伸的“链”,而这些平行排列的链再以共角顶方式相连接而成的一种配位多面体体系。

第三节 键型与晶格类型

在晶体结构中,质点之间的作用力即化学键对晶体的物理和化学性质具有显著的控制作用。因此,根据晶体中化学键的类型可将晶体结构划分为不同的晶格类型。

1. 离子键与离子晶格

离子键(ionic bond)的本质为静电作用力。晶体结构中的阴阳离子既相互吸引又相互排斥,

当引力和斥力达到平衡时,便形成了稳定的离子键。阴、阳离子可以从任何方向同时与若干异号离子相结合,所以离子键不具方向性和饱和性。为了保持电性中和,晶体中的阴、阳离子须保持一定的数量比例。当晶体结构中的化学键以离子键为主时,则其结构为离子晶格(ionic crystal lattice)。离子键的上述特征使离子晶格中的质点一般能形成紧密堆积,具较高的配位数。

在离子晶格的晶体中,由于其电子均为一定的离子所占有,离子间的电子密度小,可见光照射时对光的吸收不多,因此其物性特征表现为透明或半透明,玻璃或金刚光泽,为电的不良导体,但熔化后导电。离子键的键力通常较强,故晶体的膨胀系数较小;又因其键强与电价的乘积成正比,与半径之和成反比,故晶体的机械稳定性、硬度与熔点等变化很大。大多数氧化物、卤化物、含氧盐及部分硫化物都以离子键为特征。

1928年,波林(L. Pauling)依据离子晶格中质点的几何关系,归纳推引出了关于离子晶格的5条规则,人们称这些规则为波林法则(Pauling's rules)。波林法则对阐明以离子键为主的晶体结构特征具有重要的指导意义。其主要内容如下:

1) 配位法则(coordination rule):以阳离子为中心形成一个阴离子配位体,阴、阳离子的间距取决于它们的半径之和,阳离子的配位数取决于它们的半径之比。本法则在上一节中已有较详尽的阐述。

2) 静电价法则(electrostatic valence rule):在一个稳定的离子晶格中,每一阴离子的电价等于或近似等于与其相邻的阳离子至该阴离子的各静电键强度的总和。所谓阳离子至阴离子的静电键强度(S)是指阳离子的电荷(Z^+)与其配位数(CN)之比,即 $S = Z^+ / CN$ 。这一规则说明了一个阴离子应与几个阳离子相连而使阴、阳离子电价达到平衡。如:对于NaCl晶体, Na^+ 的电价为1,具八面体配位,故 CN 为6。 Na^+ 至 Cl^- 间的静电键强度为 $S_{Na-Cl} = 1/6$ 。而 Cl^- 的电价为1,为使电价平衡,每个 Cl^- 应与6个 Na^+ 相联,即 $6 \times 1/6 = 1$ 。因此, Cl^- 的配位数为6,即每个 Cl^- 应为6个 $[NaCl]$ 八面体的公共角顶。

3) 配位多面体要素共用法则 I (sharing of polyhedral elements I):当配位多面体以共棱、特别是共面的方式连接时,离子晶格的结构稳定性降低。配位多面体要素是指配位多面体的角顶、棱和面等几何要素。考查配位多面体要素共用的几种情况可知,随相邻两配位多面体从共用1个角顶到共用1条棱再到共用1个平面,其中心阳离子之间的距离逐渐变小(如,两个配位多面体共角顶、共棱、共面相连时,其中心阳离子间的距离之比对配位四面体为1:0.58:0.33,对配位八面体则为1:0.71:0.58),库仑斥力迅速增大(图9-11),由此导致结构的稳定性趋于下降。所以,在离子晶格的晶体中,几乎未发现共面的配位四面体,共棱相连的配位八面体也不多见。

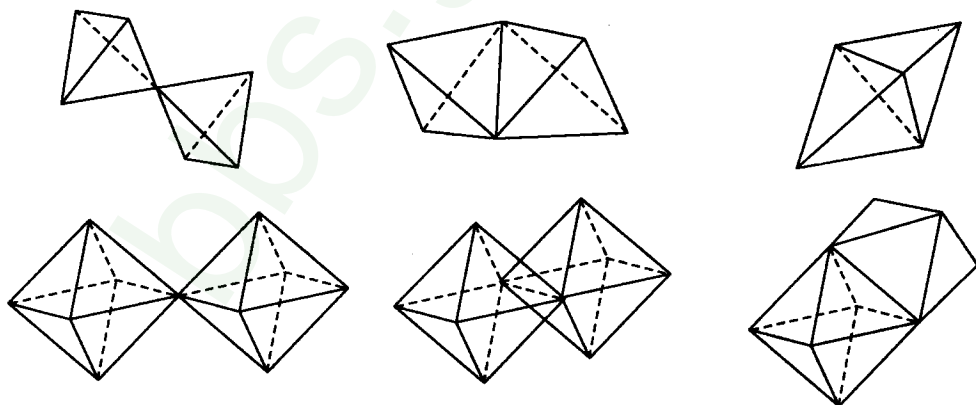


图9-11 四面体共角顶、共棱、共面相连中心阳离子间的距离

4) 配位多面体要素共用法则 II (sharing of polyhedral elements II): 在含有不同阳离子的晶体中, 电价高、配位数低的阳离子倾向于相互不共用其配位多面体的几何要素。这一法则可由法则 3) 推演而来, 因为高电价、低配位数的阳离子靠近时所产生的库仑斥力较大, 因而其配位多面体趋向于尽量互不直接相连, 中间由其他阳离子的配位多面体予以分隔, 至多相互间共用角顶。硅酸盐矿物中高电价的阳离子 Si^{4+} 与 4 个 O^{2-} 形成的配位四面体彼此就不相连或只能共角顶相连。如, 镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间存在着与其共棱相连的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体, 各个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体彼此互不相连而成岛状结构; 顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体彼此共角顶在一个方向延伸, 形成链状结构; 其他结构的硅酸盐矿物中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体也只能彼此以共角顶相连。

5) 结构组元最少法则 (parsimony rule): 晶体中本质不同的结构组元的种数倾向于最少。“本质不同的结构组元”指晶体化学性质上差别很大的结构位置和配位位置。这条法则意味着, 如果晶体中的阴离子具有相似的晶体化学环境, 若按静电价法则其周围可允许多种阳离子配置方式, 但按本法则, 其中可实现的只趋向于以一种配置方式贯穿于整个结构中。例如, 镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构中 O^{2-} 呈六方最紧密堆积, 每个 O^{2-} 周围既有四面体空隙也有八面体空隙; 阳离子 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 既可充填上述两种空隙中的一种, 也可同时充填两种; 但实际上 Si^{4+} 只充填四面体空隙形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, 而 Mg^{2+} 只充填八面体空隙形成 $[\text{MgO}_6]$ 八面体, 两种配位多面体只按特定方式排列且贯穿于整个晶体中。

2. 共价键与原子晶格

共价键 (covalent bond) 是若干原子以共用电子的方式形成的, 由于它受原子中电子壳构型的控制, 因而具有明显的方向性和饱和性。以共价键为主要化学键的晶体结构称为原子晶格 (atomic crystal lattice)。原子晶格通常由电负性接近且较大的同一元素或不同元素, 遵守定比、倍比定律结合而成, 其中的原子难以呈最紧密堆积, 配位数较低。

一般来说, 共价键是相当坚强的, 所以具原子晶格的晶体硬度大, 熔点高, 不导电, 晶体透明至半透明, 呈玻璃至金刚光泽。与键强有关的物理性质的差异取决于原子的化合价及半径的大小。金刚石是典型的具原子晶格的晶体。

3. 金属键与金属晶格

金属键 (metallic bond) 的特点是价电子的“公有化”。以金属键为主要化学键的晶体结构为金属晶格。在金属晶格中, 本来属于各原子的价电子不再束缚在个别原子上, 而是作为“自由电子”弥漫于整个晶体之中。失去了价电子的金属阳离子为这些“自由电子”所联系。在金属晶格中, 由于每个原子的结合力都是呈球形对称分布的, 没有方向性和饱和性, 而且各个原子又具有相同或近于相同的半径, 因而它们通常形成等大球的立方和六方最紧密堆积, 具高配位数。

由于金属晶格中具自由电子, 易吸收可见光, 故金属晶体不透明, 具高反射率, 呈金属光泽, 为电的良导体, 具延展性, 硬度一般较低。同时由于金属的原子量较大且堆积紧密, 因而其晶体多具较高的相对密度。鉴于不同原子的电离能是有差异的, 而原子的电离能愈小, 自由电子密度越大, 原子间的引力愈强, 金属键的强度就越大, 因此不同金属晶体的物性可呈现一定差异。自然金属元素矿物如自然金、自然银、自然铜、自然铂等的晶格均为立方最紧密堆积的金属晶格 ($CN=12$), 自然钨为六方最紧密堆积的金属晶格 ($CN=12$), 自然铁为立方体心堆积的金属晶格 ($CN=8$)。

4. 分子键与分子晶格

在晶体中, 如果结构单位为中性分子, 则它们之间存在微弱的分子键 (亦称范德华键, Van Der Waals bond)。分子晶格 (molecular crystal lattice) 是一个个分子靠范德华键结合而成的结构。

分子晶格中的每个分子虽不存在剩余电荷, 但由于分子的电荷分布不均匀, 能形成偶极距, 从而在分子间形成微弱的电性引力。它有 3 种类型: ①取向力, 也称葛生力, 为极性分子偶极间

互相吸引并使之定向排列的电性引力;②诱导力,也称德秤力,是指非极性分子在极性分子偶极距电场诱导下极化而形成诱导偶极矩构成的电性引力;③色散力,分子具有瞬间的周期变化的偶极矩,伴随这种周期性变化的偶极矩有一同步的(同频率)电场,它使邻近的分子极化,邻近分子的极化又使瞬变偶极矩的变化幅度增加,色散力就是在这样的反复作用下产生的电性引力。范德华力中普遍存在和占主要地位的是色散力。

分子键无方向性和饱和性,所以分子间可以实现最紧密堆积。但由于分子形态复杂,因而堆积的形式比较复杂。

在矿物的分子晶格中,分子内部通常以共价键结合,分子间才存在范德华力。如自然硫(S)中,八个S原子以共价键结合成 S_8 分子,分子间以范德华力相联系,分子作紧密堆积,其晶胞中存在16个 S_8 分子,即 $Z=16$ 。

分子键的作用力是很弱的,所以分子晶格的晶体一般熔点低,可压缩性大,热膨胀率大,热导率小,硬度低,透明,不导电。但某些性质也与分子内的键性有关。具分子晶格的晶体虽然可见于自然非金属元素、硫化物和氧化物等不同类别的矿物中,但其数量并不多见。

5. 氢键与氢键型晶格

氢(H)的原子体积很小,静电场强度大,在晶体结构中可以同时和两个电负性很大而半径较小的原子(如O,N,F等)相结合,从而产生一种特殊的键力——氢键(hydrogen bond)。它是由氢原子参与成键的特殊键型,其结合的形式为 $X-H\cdots Y$ (X和Y通常为O,N,F等),其中“—”通常为共价键,“ \cdots ”为氢键。在一些晶体结构中,氢键起很重要的作用,通常把它们称之为氢键型晶格(hydrogen bonding crystal lattice)。

氢键的性质介于共价键与分子键之间。氢键具有方向性和饱和性;其键强虽比分子键强,但属于同一数量级。氢键型晶格主要存在于一系列有机化合物晶体中。在矿物中只有冰和草酸铵石等个别晶体结构属于氢键型晶格;但含有氢键的矿物晶格却比较普遍,在一些氢氧化物、含水化合物、层状结构硅酸盐等矿物,例如硬水铝石、针铁矿、高岭石等晶格中,均有氢键存在。

氢键的作用力虽不强,但能对物质的性质产生明显影响,分子间形成氢键会使物质的熔点、沸点增高;分子内形成氢键则会使物质的熔点、沸点降低。但一般来说,氢键型晶格的晶体配位数低、熔点低、密度小。

6. 单键、多键与过渡型键及其晶格

在实际晶体中,化学键的表现形式是相当复杂的。某些晶体结构中只存在一种键力,为单键型晶格(homodesmic lattice),如自然金为单纯的金属晶格,金刚石为单纯的原子晶格,石盐为单纯的离子晶格。但是,许多晶体结构中的化学键具过渡性质,称为过渡型键(transitional bond),如金红石(TiO_2)中Ti—O间的键,就是一种以离子键为主而向共价键过渡的过渡型键,表现为电子轨道有一定程度的重叠,因此从键的特点来看,它仍然只是单一的一种键。以过渡型键为特征的晶格类型归属应以占主导地位的键性为准,金红石的晶格便应归属于离子晶格。此外,还有许多晶体其不同质点间的键力不同,这些不同的键在晶体结构中是彼此分开的,这类晶体的结构应属于多键型晶格(heterodesmic lattice)。例如,在方解石 $Ca[CO_3]$ 的结构中,C—O间为以共价键为主的键,而Ca—O间则为以离子键为主的键。这种晶格的类型归属应以晶体的主要性质归因于哪一种键性作为依据。如方解石所表现的一系列物理性质主要是由Ca—O之间的离子键所决定的,故方解石应归属于离子晶格。显然,分子晶格都属于多键型晶格。事实上,在绝大部分的实际晶体中,都不存在纯粹的、典型的一种键性,而是在不同程度上存在着键性的过渡现象。化学键之间的过渡程度,如离子键与共价键所占百分比的多少,可以用元素离子的电负性差值 ΔX 来确定,因为 ΔX 决定了电子移动的情况,从而决定了化学键的性质。

第四节 类质同象

1. 类质同象的概念

晶体形成时,其结构中本应全部由某种原子或离子占有的等效位置部分地被它种类似的质点所代替,晶格常数发生不大的变化而结构型式不变的现象称为类质同象(isomorphism)。

发生类质同象后形成的混合物(即类质同象混晶)是一种固溶体。固溶体(solid solution)是在固态条件下,一种组分溶入另一种组分之中而形成的均匀的固体,它既可通过质点的代替而成(替位固溶体 substitutional solid solution),也可通过某种质点侵入它种质点的晶格空隙而成(填隙固溶体 interstitial solid solution)。不等价或不成对质点的类质同象代替,通常都伴随着第三种质点的“侵入”,因此固溶体又常被视为类质同象混晶的同义词。

类质同象的本质是质点间的相互替代,尽管其英文词 isomorphism 又可译为同晶或同形,但它与两种晶体具有相同的晶形或两种晶体具有等同的结构型式(等型结构)截然不同,不能混为一谈。

2. 类质同象的类型

(1) 按质点替代的程度划分

完全类质同象(complete isomorphism) 在类质同象混晶中,A和B两种质点可以任意比例相互取代,形成一个连续的类质同象系列。例如,在菱镁矿 $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ 和菱铁矿 $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ 之间,由于镁和铁可以相互替代,形成各种 Mg 和 Fe 含量不同的类质同象混晶,从而构成一个镁和铁呈不同比例的连续类质同象系列:菱镁矿 $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ —含铁的菱镁矿 $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)$ —含镁的菱铁矿 $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)$ —菱铁矿 $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ 。在这个系列中矿物的结构型相同,只是晶格常数略有变化,其两端具纯组分的矿物称为端员矿物。

不完全类质同象(incomplete isomorphism) 在类质同象混晶中,A和B两种质点的相互替代局限在一定范围内,不能形成连续的系列。例如,闪锌矿 ZnS 中的锌可被铁所替代,但替代比例一般不超过 26%,此时铁被称为类质同象混入物,富铁的闪锌矿被称为铁闪锌矿。铁代替锌可使闪锌矿的晶胞参数 a_0 值增大。

(2) 按质点的电价是否相等划分

等价类质同象(isovalent isomorphism) 类质同象替代的质点间电价相同。如上述碳酸盐中 Mg^{2+} 与 Fe^{2+} 之间的代换。

异价类质同象(heterovalent isomorphism) 类质同象替代的质点间电价不同。如在钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ —钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 完全类质同象系列(斜长石)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。

(3) 按质点相互代换的数量划分

成对类质同象(coupled isomorphism) 代换和被代换质点数目相同的类质同象。各种等价类质同象都是成对的。某些异价类质同象如斜长石中 Na^+ 与 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 与 Al^{3+} 的同时替代也是成对的。

不成对类质同象(uncoupled isomorphism) 代换和被代换质点数目不同的类质同象。某些不等价类质同象如石英 SiO_2 中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替代,同时 K^+ 或 Li^+ 侵入到结构空隙中,便是不成对的。

3. 影响类质同象的因素

影响类质同象代替的因素有两个方面,一是相互替代的质点及其所形成的晶格本身的性质,如原子或离子的半径、电价、离子类型、化学键性、晶格特征和能量系数等;二是外部环境,如形成代替时的温度、压力、介质浓度等。

(1) 原子和离子半径

从几何角度来考虑,相互取代的原子或离子的半径越接近,相互取代越易发生。若以 r_1 和 r_2 分别代表较大和较小的离子的半径,则:

- 1) 当 $(r_1 - r_2)/r_2 < 10\% \sim 15\%$ 时,一般形成完全类质同象替代;
- 2) 当 $(r_1 - r_2)/r_2 = 10\% \sim (20\% \sim 25\%)$ 时,在高温下形成完全类质同象,温度下降时,固溶体发生离溶;
- 3) 当 $(r_1 - r_2)/r_2 > 25\% \sim 40\%$ 时,即使在高温下也只能形成不完全的类质同象,而在低温下则不能形成类质同象。

对于异价类质同象,质点代替的能力主要取决于电荷的平衡,而质点的大小则退居次要地位。如在斜长石中,同时存在 Na^+ 与 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 与 Si^{4+} 之间的异价类质同象,而 $(r_{\text{Al}^{3+}} - r_{\text{Si}^{4+}})/r_{\text{Si}^{4+}} = (0.039 - 0.026)/0.026$,该值高达 50%。

在元素周期表中,从左上方到右下方对角线方向的离子半径相近,一般右下方的高价离子易代替其左上方的低价离子,称为类质同象的对角线法则(表 9-3)。

表 9-3 类质同象的对角线法则

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li 0.076(6) 0.092(8)						
Na 0.102(6) 0.118(8)	Mg 0.072(6) 0.089(8)	Al 0.039(4) 0.054(6)				
K 0.138(6) 0.151(8)	Ca 0.100(6) 0.122(8)	Sc 0.075(6) 0.087(8)	Ti 0.061(6) 0.074(8)			
Eb 0.152(6) 0.161(8)	Sr 0.118(6) 0.102(8)	Y 0.090(6) 0.102(8)	Zr 0.072(6) 0.084(8)	Nb 0.064(6) 0.074(8)	Mo 0.059(6) 0.073(7)	
Cs 0.167(6) 0.174(8)	Ba 0.135(6) 0.142(8)	La 0.086-0.103(6) 0.098-0.116(8)	Hf 0.071(6) 0.083(8)	Ta 0.064(6) 0.074(8)	W 0.060(6)	Re 0.053(6)

注:表中的数据为离子有效半径,单位为 mm;括号中的数字表示配位数。

(2) 离子电价

类质同象混晶不应出现剩余电荷,因此总电价平衡是类质同象替代的基本前提。如在磷灰石 $(\text{Ca}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+)_5 [\text{PO}_4]_3 \text{F}$ 中的 $\text{Ce}^{3+} + \text{Na}^+$ 与 2Ca^{2+} 之间的代替;独居石 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Ca}) [(\text{P}, \text{Si}, \text{S})\text{O}_4]$ 中 $(\text{Ce}, \text{La})^{3+} + (\text{PO}_4)^{3-}$, $\text{Th}^{4+} + (\text{SiO}_4)^{4-}$ 和 $\text{Ca}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-}$ 之间的代替;萤石 CaF_2 中可出现 Ca^{2+} 与 $\text{Y}^{3+} + \text{F}^-$ 方式的代替;绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 中可出现 $\text{Li}^+ + \text{Cs}^+$ 与 Be^{2+} 间的代替等,都是在总电价平衡的基础上实现的。

(3) 离子类型和化学键

元素的原子或离子外层电子构型对其结构中的化学键有明显的影响,从而也影响到元素之间的类质同象代换。原子或离子外层电子构型及所形成的化学键越接近,相应的类质同象越易实现。金属晶格中的原子只能被大小和性质相近的其他原子代换,如自然金中的 Au 原子只能

被 Ag, Cu, Pt 等原子代换,而不能被某种离子代换(总电价失衡)。外层电子为 2 或 8 的惰性气体型离子通常不与外层电子为 18 或 18 + 2 的铜型离子进行代换,而同种类型离子间的代换却颇常见。例如,六次配位的 Ca^{2+} 和 Hg^{2+} 的半径分别为 0.100 nm 和 0.102 nm,两者电价相同且半径相近,但由于 Ca^{2+} 为惰性气体型离子而 Hg^{2+} 为铜型离子,它们之间一般不出现类质同象替代;相反, Al^{3+} 和 Si^{4+} 均为惰性气体型离子,它们的半径差值比 $[(r_{\text{Al}^{3+}} - r_{\text{Si}^{4+}})/r_{\text{Si}^{4+}}] = (0.039 - 0.026)/0.026 = 50\%$ 很大,但在斜长石中它们分别呈 $\text{Al}^{\downarrow\downarrow+}$ 和 $\text{Si}^{\downarrow\downarrow++}$ (\downarrow 代表不成对电子, + 代表正电荷),状态相似,它们的不成对电子均可与 $\text{O}^{\downarrow-}$ 中的不成对电子配对形成共价键,而它们的正电荷则可与 $\text{O}^{\downarrow-}$ 中的负电荷相互吸引而成离子键,即 Si—O 和 Al—O 间的化学键均为离子键与共价键之间的过渡型键,且 Si—O 与 Al—O 间距分别为 0.161 nm 和 0.176 nm,两者较为接近,因此 Al^{3+} 可占据四面体配位位置而代替 Si^{4+} 。

(4) 晶格

如果晶体的晶格中存在巨大空隙,则大半径阳离子可以充填其中,在不成对类质同象代换时额外加入的离子的大小便不必考虑。架状结构矿物的格架空隙、环状结构矿物的环形孔道以及层状结构矿物的层间域,都是可容纳大离子的空间。绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 中 $\text{Li}^+ + \text{Cs}^+$ 与 Be^{2+} 的代换,大阳离子 Cs^+ 就是充填在其结构孔道中的。

(5) 能量系数

一个离子从自由态结合到晶格中所释放的能量称为该离子的能量系数(EK)。在其他条件相似的情况下,由 EK 大的离子代替 EK 小的离子有利于降低晶体的内能而使之更趋稳定,这样的代换易于发生,反之则不易发生。例如, K^+ 和 Ba^{2+} 半径相近且同属惰性气体型离子,但因为 Ba^{2+} 的 EK 值为 1.35 而 K^+ 的 EK 值为 0.36,故钾的矿物中常见 Ba^{2+} 代替 K^+ 而钡的矿物中很少有 K^+ 代替 Ba^{2+} 的。此外,REE 被 Th、Ti 被 Nb、Ce 族被 Ca 的单向代换,也受能量系数的约束。这种替代关系具有一定方向性的类质同象称为极性类质同象。

(6) 温度

温度是影响类质同象的最主要外因。高温时类质同象易于发生,而低温时类质同象的范围将受到限制。因此,高温时形成的类质同象混晶(固溶体)由于温度降低可分离成两种结晶相,这种作用称为离溶作用(exsolution)。例如,高温下 K^+ 与 Na^+ 相互替代形成碱性长石(K, Na) $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 或 (Na, K) $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, 温度降低时发生离溶形成钾长石(以 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 为主)和钠长石(以 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 为主),两结晶相组成条纹长石(图 9-12);黄铜矿 CuFeS_2 和黝锡矿 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 在 500℃ 以上形成类质同象混晶,低于 500℃ 时发生离溶;赤铁矿 Fe_2O_3 与钛铁矿 FeTiO_3 的固溶体在低于 675℃ 时发生离溶。显然,低温条件下形成的矿物比高温时形成的同种矿物化学成分更为纯净。

(7) 压力

压力对类质同象的影响还研究不够。一般而言,高压下类质同象不易发生,并可能促使相对低压下形成的类质同象混晶离溶。

(8) 组分浓度

晶体的化学组成是具有一定量比关系的。当它结晶时介质中各组分若不能与它应有的量比相适应,即若某种组分不足时,将有与之类似的组分加入晶格予以补偿。例如磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ 从岩浆熔体中形成时,要求熔体中的 CaO 和 P_2O_5 等的浓度符合一定的比例,若 P_2O_5 浓度较大而 CaO 的浓度相对不足,则 Sr 和 Ce 等元素就可以类质同象方式进入磷灰石晶格而补偿 Ca 的不足,这是酸性岩浆岩中的磷灰石常含相当数量稀有分散元素的原因。又如,磁铁矿 $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ 中 $n(\text{Fe}^{2+}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1:2$, 当岩浆中 $n(\text{FeO}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3) > 1:2$, 即 Fe_2O_3 的浓度过小而 V_2O_3 和 Ti_2O_3 的浓度又较大时,则后者可进入晶格形成钒钛磁铁矿 $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{V}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ 。由此

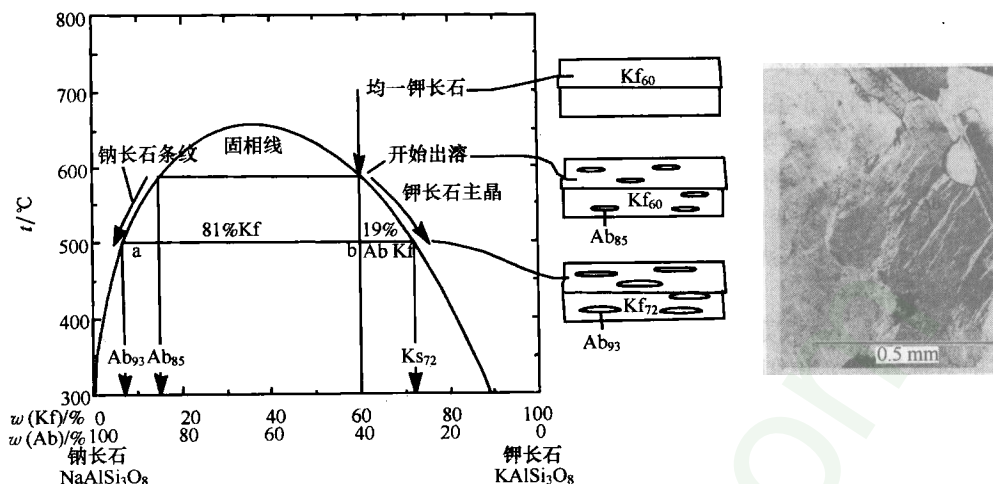


图 9-12 碱性长石出溶图解
(据 Smith and Parsons, 1974)

还可看出,介质的氧化电位在一定程度上也能影响矿物晶体的类质同象。

4. 研究类质同象的意义

研究矿物晶体的类质同象具有多方面的实际意义。

首先,类质同象研究是制定矿物温压计的理论基础。尽管类质同象受到多种内在因素的影响,但对一定的晶体及其有关元素而言,类质同象代换却主要取决于各种外在因素尤其是温度的影响。基于此,成因矿物学家研制了大量矿物温度计、矿物压力计,成为地质过程研究的重要工具。

其次,研究类质同象能够阐明矿物晶体的化学成分与物理性质的相关关系及其变化规律,使基于矿物物性测定结果来确定矿物组分的变化、恢复矿物形成时的物理化学环境乃至找矿预测成为可能。例如,黄铁矿的热电性与其类质同象组分密切相关,P型黄铁矿常含较多低温元素As和Sb,指示较低结晶温度和有利于成金的环境。

再次,类质同象理论是进行多金属矿床综合评价和稀有分散元素赋存状态研究与找矿的指导思想。地壳中许多元素主要以类质同象混入物的形式赋存于一定的矿物晶格中,本身很少形成独立矿物,例如Re经常赋存于辉钼矿中,Cd,In,Ga经常存在于闪锌矿中,为此,寻找Re,Cd,In,Ga等稀有分散元素,就要关注辉钼矿、闪锌矿;反之,对辉钼矿、闪锌矿矿床的评价,就要注意Re,Cd,In,Ga等稀有分散元素的多寡。

此外,类质同象混晶的分解能造成某些有用元素的集中,如铁镁质岩中所含的类质同象混入物氧化分离有时能形成铁、锰、镍、钴的次生矿床,因此研究类质同象混晶的分解还能了解矿床氧化带和原生带的关系,为寻找氧化矿床和原生矿床提供依据。

第五节 同质多象

1. 同质多象的概念

在不同的温度、压力和介质浓度等物理化学条件下,同种化学成分的物质形成不同结构晶体的现象称为同质多象(polymorphism)。这些不同结构的晶体,称为该成分的同质多象变体(polymorph)。

由于每一个同质多象变体的结构彼此都不相同,每一变体都有一定的热力学稳定范围,都具备各自特有的形态和物理性质,因此在矿物学中它们都是独立的矿物种。金刚石和石墨就是碳的两个同质多象变体(同质二象)。

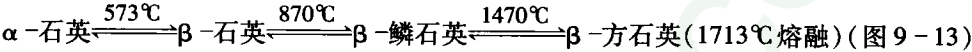
为了区别同质多象各变体,习惯上按形成温度从低到高的在其名称或成分前冠以 α -, β -, γ - 等希腊字母。如 α -石英和 β -石英便分别代表低温和高温石英。

2. 同质多象变体的转变

由于同质多象各变体只在一定的物理化学条件下稳定,当环境条件改变到其稳定范围之外时,在固态下一种变体就可转变为另一种变体。其中温度、压力和介质成分等是同质多象变体转变的主要原因。

在一定压力下,同质多象变体间的转变温度是固定的(表 9-4)。对于同一物质而言,高温变体的对称程度较高,但质点的配位数、有序度(见本章第七节)和相对密度较小(图 9-13)。同质多象转变有的是可逆的而有的则是不可逆的, SiO_2 的部分变体之间的转变中,只有结构差异不大的 α -石英和 β -石英间的转变是可逆的:

常压下, SiO_2 的同质多象转变



低温下鳞石英和方石英的转变

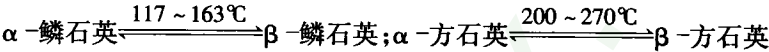


表 9-4 某些矿物在 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力下同质多象转变的温度

矿物同质多象变体	成分	晶系	转变温度	矿物同质多象变体	成分	晶系	转变温度
α -石英	SiO_2	三方	73 $^\circ\text{C}$	闪锌矿	ZnS	等轴	1020 $^\circ\text{C}$
β -石英		六方		纤维锌矿		六方	
β -鳞石英	SiO_2	假六方	1470 $^\circ\text{C}$	辉铜矿	Cu_2S	斜方	91 ~ 105 $^\circ\text{C}$
β -方石英		等轴		等轴辉铜矿		等轴	
硅灰石	$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$	三斜	1190 $^\circ\text{C}$	螺状硫银矿	Ag_2S	斜方	170 $^\circ\text{C}$
假硅灰石		假六方		辉银矿		等轴	

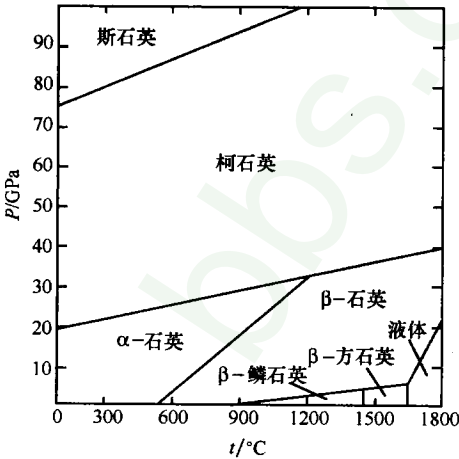


图 9-13 部分 SiO_2 同质多象变体的空间群、Si 的配位数和相对密度与温度和压力的关系

压力对同质多象的转变影响很大。例如,在不同的压力下, α -石英与 β -石英间的转变温度会发生很大变化(表 9-4)。一般说来,压力的增高促使同质多象向配位数和相对密度增大的变体方向转变。在极高的压力下,石墨转变为金刚石,前者配位数为 3,相对密度为 2.23,后者配位数为 4,相对密度为 3.55。

介质的化学成分和酸碱度也可影响同质多象的转变。例如,在相同温压条件下, FeS_2 在碱性介质中生成黄铁矿(等轴晶系),而在酸性介质中生成白铁矿(斜方晶系); HgS 在碱性介质中生成辰砂(三方晶系)而在酸性介质中生成黑辰砂(等轴晶系)。在地表条件下,于基性岩的风化壳上 CaCO_3 易生成文石(斜方晶系),在其他场合 CaCO_3 则生成方解石(三方晶系),而 Sr 的存在有利

于文石结构的保存。此外,杂质的存在还可以影响同质多象转变的温度,如表 9-4 所列 ZnS 成分中若含 Fe 达 17% 时,在 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力下,闪锌矿与纤维锌矿的转变温度便可从 1020°C 降至 880°C 。

表 9-5 不同压力下 α -石英与 β -石英间的转变温度

压力/ 10^5 Pa	1	250	1250	2500	3000	5000	7500	9000
相当于地下深度/km	0	1	5	10	12	20	30	36
α -石英向 β -石英转变温度/ $^\circ\text{C}$	573.0	580.3	601.6	626.2	644.0	681.5	734.5	832.0

(据潘兆椿等,1993)

除上述可逆(enantiotropic transformation)与不可逆(monotropic transformation)同质多象转变外,根据变体的结构特征,还可将同质多象转变分为移位型转变(displacive transformation,质点位置稍有移动,键角有所改变)、重建型转变(reconstructive transformation,结构发生根本性变化)和有序—无序转变(order-disorder transformation,见本章第七节介绍)等不同的转变类型。通常,重建型转变多不易发生且往往是不可逆的,而移位型和有序—无序转变则较易发生。

3. 同质多象的研究意义

晶体在发生同质多象转变时,随着结构的改变,其各项物理性质也相应发生突变,但原来变体的晶形却并不会因此而发生变化,而是被新的变体继承下来。一种同质多象变体继承了另一种变体之晶形的现象,称为副象(paramorphism),它的存在是判断曾发生过同质多象转变的重要证据。

同质多象在矿物界是较为常见的现象,由于它们的出现与形成时的环境密切相关,因此可以用来推测矿物形成时的物理化学条件。上述 C 、 SiO_2 、 HgS 、 ZnS 、 FeS_2 及表 9-4 所列其他物质的同质多象变体,是环境温度、压力、介质组分及酸碱度等物理化学条件及其转换的矿物学依据。地质学家利用 SiO_2 的超高压变体——柯石英和斯石英在地表大陷坑中的出现判断陨石撞击作用曾发生过,利用其在我国苏鲁大别地区的出现判断超高压变质作用曾存在过,都说明矿物学在地质乃至宇宙作用研究中的极端重要性。

第六节 多 型

1. 多型的概念

多型(polytypism)是一种元素或化合物的晶体以两种或两种以上层状结构存在的现象。这些晶体的结构单元层基本相同,但它们的叠置方式不同,从而构成不同的多型变体。多型可视为一种特殊形式的同质多象。

上节所述 ZnS 的两种同质多象变体,即阴离子作立方最紧密堆积的闪锌矿(β -ZnS)和阴离子作六方最紧密堆积的纤维锌矿(α -ZnS)中,阳离子均充填半数的四面体空隙。但纤维锌矿为层状结构,它有多种多型,其部分多型见表 9-6。

纤维锌矿的多型参数表明:多型的各种变体在平行结构单元层的方向上晶胞参数(a_0)相等,在垂直结构单元层的方向上晶胞参数(c_0)则相当于结构单元层厚度的整数倍;不同的多型,其空间群可以是相同的,也可能是不同的。

由于多型是以结构单元层的存在为前提的,因此严格意义上的多型只见于层状结构的晶体中。自然界的层状矿物,如碳硅石、石墨、辉钼矿、云母、绿泥石、高岭石等等,都存在着多型现象。一种晶体的若干多型中,往往只有一种或数种是常见的。如辉钼矿(MoS_2)的多型中,2H 型占 80%,3R 型占 3%,其他为 2H 型和 3R 型的混层连生。

鉴于多型变体间的差别仅在于结构单元层的叠置方式不同,而其质点最邻近的第一级配位

表 9-6 纤维锌矿的部分多型变体

同质多象变体	多型	堆积层的重复周期	空间群	晶胞参数(均按六方晶胞)	
				a_0/nm	c_0/nm
闪锌矿 ^①	3C	ABC	$F\bar{4}3m$	0.381	0.936
	2H	AB	$P6_3mc$	0.381	0.624
	4H	ABCB	$P6_3mc$	0.382	1.248
	6H	ABCACB	$P6_3mc$	0.381	1.872
	8H	ABCABABC	$P6_3mc$	0.382	2.496
纤维锌矿	10H	ABCABCACB	$P6_3mc$	0.382	3.120
	9R	ABCBACAB	$R\bar{3}m$	0.382	2.808
	12R	ABACBCACB	$R\bar{3}m$	0.382	3.744
	15R	ABCACBCABAACBCB	$R\bar{3}m$	0.382	4.680
	21R	ABCACBCABABACBCB	$R\bar{3}m$	0.382	6.552

①正规的立方晶胞 $a_0 = 0.540 \text{ nm}$, 单位层(最紧密堆积层)平行(111)。

是相同的,所以不同多型变体的化学成分相同,内能和物理性质相近,单位晶胞 c_0 存在简单的整数关系。正因如此,多型虽被视为一维的同质多象,但与把同质多象变体视为独立矿物种不同,一般把同一物质的各种多型变体视为同一个晶相,即属于同一矿物种。

2. 多型的符号

多型的符号由前面的一个数字和后面的一个字母(或字母加数字下标)组成,前面的数字代表一个重复周期内结构单元层的层数,后面的字母表示晶系,如 M 为单斜、 O 为斜方、 T 为三方、 R 为三方菱面体格子、 Q 为四方、 H 为六方、 C 为立方。字母加数字下标用于区别重复周期内结构单元层数和晶系都相同的多型变体,如单斜晶系的云母有 $2M_1$ 和 $2M_2$ 等多型。多型符号还有其他一些表示方法,可参阅有关资料。

3. 研究多型的意义

与类质同象相似,温度、压力和杂质的存在都可能影响多型的生成。例如,高压低温条件下形成的白云母 $K\{Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$ 为 $3T$ 型,较低压时为 $2M_1$ 型;辉钼矿 MoS_2 常见 $2H$ 和 $3R$ 多型变体,但介质中富 Re 时易生成 $3R$ 型;在热液矿床中,蚀变形成的绢云母随着远离矿体,其多型也发生有规律的变化。此外,在合成金刚石工艺中,常选择 $3R$ 型石墨为原料,因为 $3R$ 型石墨的原子排列更接近于金刚石,因而更容易向金刚石转变。由此可知,多型的研究不仅对地质成因探讨有一定的意义,在矿床寻找和矿物材料制备等实际应用方面也有重要意义。

第七节 有序度

1. 有序与无序的概念

在晶体结构中,若两种原子或离子占据等同位置且在该种位置任意分布,即它们占据任何一个该等同位置的几率都相同,则这种结构称为无序结构(disorder structure);如果它们的分布是有规律的,即两种原子或离子各自占据特定的位置,则这种结构称为有序结构(order structure),也称超结构(super structure)。晶体具有超结构时所选择的晶胞称为超晶胞(super cell)。

例如,在 550°C 以上,黄铜矿 $CuFeS_2$ 具闪锌矿 ZnS 型结构(图 9-14a),为等轴晶系,Cu 和 Fe 离子在闪锌矿型结构中 Zn 离子所占据的立方晶胞的角顶和面心位置上作任意分布,阴离子 S 呈四次配位,相间地分布于 $1/8$ 晶胞的中心,空间群 $F\bar{4}3m$, $a_0 = 0.529 \text{ nm}$ 。在 550°C 以下,黄铜矿形成时 Cu 和 Fe 离子将规律地相间分布,形成犹如两个闪锌矿晶胞沿 Z 轴重叠而成的四方晶胞,空间群 $I4_2d$, $a_0 = 0.524 \text{ nm}$, $c_0 = 1.030 \text{ nm}$ (图 9-14b)。

一般说来,晶体从无序变为有序结构,可使晶胞扩大,对称性降低,物理性质也发生变化。

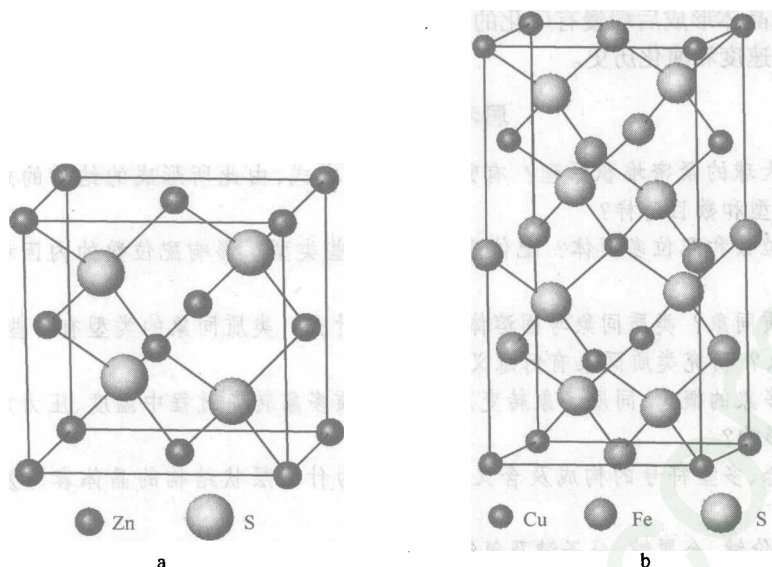


图 9-14 黄铜矿在高温时的闪锌矿型结构(a)和低温时的结构(b)

2. 部分有序与有序度

晶体中的质点并不总是占据完全有序或完全无序的结构位置,相反,一般地,晶体中的部分质点占据特定位置呈有序状态而另一部分则占据任意位置呈无序状态,形成部分有序结构。

如果把质点在完全有序的结构中所占的位置称为正确位置,那么在部分有序的结构中则只有部分质点占据了正确位置,其余质点占据了错误位置。晶体结构中占据正确位置的质点的比率减去占据错误位置的质点的比率称为晶体的有序度(ordering,以 S 表示)。有序度 S 的数值范围为 0(完全无序)—1(完全有序)。

计算有序度的一般公式为

$$S = \frac{p - r}{1 - r}$$

式中: p 为某种质点在正确位置上的百分数, r 为该种质点在整个体系中所占的百分数。

如上所述,呈有序和无序结构的同一种物质的晶体在物理性质上会有所差异。在部分有序状态下,随有序度的变化,晶体的物理性质也会发生连续变化。因此,我们可以通过晶体的 X 射线衍射、红外光谱、电子衍射或透射电子显微镜等手段来测定晶体的有序度。

3. 影响有序度的因素及其研究意义

影响晶体有序度的因素主要有晶体形成时的环境温度、生长速度、晶体的年龄等。有序与无序是可以相互转化的对立统一的两种状态。在结晶过程中,质点倾向于按照能量最低的结合方式进入某种特定的位置,并尽可能地使此种方式贯穿整个晶体中。所以,形成有序结构时放热较多,其晶体能量较低较稳定;无序结构中各处的质点分布不同,能量有高有低,处于相对不太稳定的状态。基于此,温度升高,可促使晶体结构从有序向无序转变,而温度缓慢降低,则有利于无序结构的有序化。从无序到完全有序的“质变”发生在一定的临界温度下,这一临界温度称为“居里点”。另一方面,有序化有一个逐步发展的过程。在合金的制备中,可以从高温到低温缓慢退火,冷却到一定温度便能获得具有一定有序度的结构;也可高温淬火,突然迅速冷却,使无序结构来不及调整而被保存下来。在自然界,矿物晶体的有序化可以在漫长的地质年代缓慢进行。生成于相同环境下的矿物晶体(如深成花岗岩中的钾长石),年龄较老的比年龄较小的有

序度高,就是矿物晶体形成后缓慢有序化的结果。显然,对矿物有序度的研究,有助于了解矿物的形成温度、生长速度和演化历史。

思考题与习题

1)什么是等大球的紧密堆积原理?有哪几种堆积方式,由此所形成的结构的对称有何特点,形成的空隙类型和数目怎样?

2)什么是配位数和配位多面体?配位多面体有哪些类型?影响配位数的内因和外因有哪些?

3)什么是类质同象?类质同象与固溶体的关系是什么?类质同象的类型有哪些,影响类质同象的因素是什么?研究类质同象有何意义?

4)试述同质多象的概念,同质多象转变及类型,同质多象转变过程中温度、压力对同质多象变体的结构有何影响?

5)多型的概念、多型符号的构成及含义是什么?为什么层状结构的晶体容易发生多型现象?

6)离子键、共价键、金属键、分子键及氢键的基本特征是什么?离子晶格、原子晶格、金属晶格、分子晶格和氢键型晶格的晶体都各自具有什么物性特点?

7)试述晶体的型变、有序—无序转变、有序度的概念及研究意义。

第二篇 矿物学

第十章 矿物与矿物学的发展趋势

本章概要

- 1) 矿物学的研究对象;矿物和准矿物的概念。
- 2) 现代矿物学的基本特点。
- 3) 矿物学的主要发展趋势。

第一节 矿物的概念

矿物学 (Mineralogy) 是关于地球和部分宇宙天体物质形态和运动形式各学科的基础, 它以矿物和准矿物为主要研究对象, 也研究人工合成和部分工业产物中在成分和结构上与矿物或准矿物相似的物质。

按照传统的概念, 矿物是地质作用中所形成的单质和化合物, 是地壳中岩石和矿石的基本组成单位。鉴于现代矿物学已将触角延伸到地幔甚至地核层次上各种作用产物的研究, 因此矿物已不仅是地壳岩石和矿石的基本组成, 也是整个固体地球的基本组成; 同时, 现代矿物学的研究对象已从地球系统扩展到宇宙空间, 因此矿物的形成作用应从单纯的地质作用扩展到包括各种天体作用的范畴; 此外, 现代矿物学已开始探讨生物体中固态物质的形貌、成分、结构、性质、成因及其在环境和仿生材料科学中的应用, 因此矿物的形成作用还应包括生物作用等各种自然作用。

自然作用最常见的产物有固态、液态和气态三种形态。有的矿物学者把液态和气态的自然产物如水、石油、自然汞、天然气和火山喷气也称为矿物, 但多数矿物学者认为矿物不应包括液态和气态自然产物 (自然汞除外)。另外, 尽管许多天然固态有机化合物在自然界也不少见, 但有机矿物在绝大多数矿物学教材中都没有作为矿物类予以反映。

根据现代矿物学的发展水平和矿物学不同于其他学科的专属性特征, 我们认为, 矿物的形成作用应当界定为包括整个地球系统和地外天体演化过程中发生的全部自然作用; 由于液态和气态自然产物有其独特的性质和明显不同的研究方法, 矿物不应包括液态和气态自然产物; 由于岩石中常含大量有机晶质固体, 她们也应纳入矿物的范畴; 对于人工合成的成分、结构和性质与天然晶质体相同的物质, 可称为人工矿物 (artificial mineral); 对于一般工业产物中的晶质体因其有专门的学科进行研究而不宜作为矿物, 但运用矿物学原理进行研究则是矿物学的新方向而应予以鼓励。

综上所述, 将矿物 (mineral) 定义为: 矿物是自然作用中形成的天然固态单质和化合物, 它具有一定的化学成分和内部结构, 因而具有一定的化学性质和物理性质, 在一定的物理化学条件下稳定, 是固体地球和地外天体中岩石和矿石的基本组成单位, 也是生物体中骨骼部分的主要组成。准矿物 (mineraloid) 是具有一定化学成分的天然固态非晶质体。矿物和准矿物都是矿物学研究的基本对象。

第二节 矿物学发展简史及其现状

我国春秋战国时代创作的《山海经》,是世界上最早对矿物原料作系统描述的著作,迄今该学科已经历了近 2500 年的发展。根据研究技术方法的不同,可将矿物学发展史划分为 19 世纪中叶前的肉眼描述阶段,19 世纪中叶后的偏、反光显微镜研究阶段,20 世纪初开始的 X 射线结构分析和矿物成因研究阶段,20 世纪 30 年代兴起的高温高压实验研究阶段,60 年代形成的矿物物理学综合研究阶段五个阶段。根据研究的深度和广度,可将矿物学的发展史划分为 20 世纪前的描述矿物学阶段和 20 世纪以来深入矿物本质和矿物成因的研究阶段。

矿物学发展到今天,已成为现今岩石学、矿床学、地球化学、地球物理学、矿物材料学、环境地质学最重要的基础学科,甚至也是地层学、构造地质学及采矿、选矿、冶金学和其他有关学科的基础。

1. 现代化分析测试技术与多学科新理论已被引入矿物学研究

从 2500 年前到 20 世纪初,矿物学研究一直限于简易鉴定、普通光学显微镜下的描述和湿法普通化学分析,只涉及矿物外部形态、宏观物性、主要化学组成、产状、产地、用途和定性分类等基本方面,在整个国际矿物学界,也还处于描述矿物学阶段,或处于 19 世纪中叶前的肉眼描述阶段和 19 世纪中叶至 20 世纪初期的偏、反光显微镜研究阶段。20 世纪初,发达国家已开始将 X 射线分析手段引入矿物研究,进入了矿物 X 射线结构分析和矿物成因研究的崭新阶段。20 世纪 30 年代,国际矿物学界引进高温高压实验技术和热力学理论,开始了矿物学的高温高压实验研究阶段。此后,在较短时期内又陆续引入了气液包裹体实验技术和温压地球化学理论、微束探测技术(电子探针、离子探针、激光探针、扫描电镜、透射电镜、同步辐射 X 荧光等)和晶体化学理论、其他高新技术(激光光谱、拉曼光谱、红外光谱、质谱、穆斯堡尔谱、顺磁共振谱、核磁共振谱等)和谱学理论,以及同位素研究方法和同位素地球化学理论,形成矿物学与多学科交叉融合的综合研究阶段。通过多学科交叉,加以电子计算机技术的配合,矿物学研究已实现了从微粒到微区,从宏观到微观,从现象到本质,从静态到动态,从部分到整体,从零星分散孤立到全面系统互相联系的飞跃。现今对矿物的认识,不仅限于宏观形态性质等外部特征,而且扩展到矿物内部主元素原子或离子的排列,杂质元素的赋存状态,元素不同价态和键性,元素同位素及其比值,矿物色心,矿物中电荷密度的分布,矿物表面性质,矿物的流体包裹体中游离的 H 和 O,矿物的晶格缺陷,矿物的流变特性,矿物对声、光、电、磁、热的相互转换以及矿物与元素之间在吸附、催化、扩散之间的相互作用。此外,矿物形成演化的内外条件的实验、模拟、计算、分析及有关成果在地质理论探讨、矿产资源寻找、宝玉石加工、矿物材料研制、环境监控等多方面的应用研究也逐步得到加强。应当承认,在 20 世纪早期,半封建半殖民地的社会政治形态严重妨碍了我国矿物学的发展,新中国的诞生和生产力的大发展才使得我国矿物学有可能引入现代化的分析测试技术并与多学科新理论相融合,从而使我国矿物学在 20 世纪末期进入与国际矿物学基本同步发展的阶段。

2. 多学科融合与人类生产生活实践推动矿物学分支学科蓬勃发展

唯物主义最核心的观点是存在决定意识。任何科学门类的发生发展都是与人类社会的生产生活相适应的。20 世纪中叶以前,国际社会所面临的一个重要问题是矿产资源匮乏,因此为找矿服务就成为矿物学研究的首要任务。20 世纪后半叶,矿物分析测试技术日渐多样化和现代化,矿物学包容了大量其他学科的新思想和新理论,人们对自身生活质量和生活环境的关注日益加强,矿物学的资源属性发生了明显的分化,最引人注目的是派生了或突出了矿物的环境属性和美学属性。在与多学科融合及人类生产生活实践的推动下,矿物学发展到今天,已形成众多学科分支,其中有些分支是 20 世纪的产物,如成因矿物学、矿物晶体化学、矿物物理学、包裹体矿物学和实验矿物学,而有些则是 19 世纪的继续与发展;有些已形成系统的、理论和研究技

术方法比较完备的学科体系,如矿物形态学、系统矿物学、矿物晶体化学、成因矿物学、矿物物理学、矿床矿物学、包裹体矿物学、找矿矿物学和宝玉石矿物学,而有些则尚无系统的、完备的理论和研究技术方法,但在未来社会发展中将起重大作用,因而具有强劲的生命力,如环境矿物学、表面矿物学、纳米矿物学、矿物材料学、实验矿物学等。因此,当代中国的矿物学是包容众多分支的学科大系,各分支可分属矿物史学、描述矿物学、理论矿物学和应用矿物学四大板块,其中矿物晶体化学、矿物物理学和成因矿物学是现代矿物学的主要理论支柱。

1998年,陈光远先生将俄罗斯学者对矿物与生命起源关系的研究称为生命矿物学。笔者建议将生命物质(包括微生物、宏观动植物、人体)与矿物质相互作用统一纳入生命矿物学的范畴加以研究(1999、2001),因此生命矿物学部分地包括医药矿物学、生物矿物学、农(林)业矿物学和环境矿物学的内容,是国内外很有发展前景的学科。

第三节 人类可持续发展对未来矿物学的要求

前国际矿物学会主席 Naldrett, A. J. (2000) 针对目前一般公众和媒体对诸如遗传工程、计算机网络的兴趣日增,而对仍有巨大重要性的传统学科置于脑后,甚至某些欧洲政治家暗示矿物学已接近完成其使命的现状曾明确指出,这暴露了他们对矿物学的最新进展一无所知。因为矿物学早已不再仅限于研究地球表层天然形成的无机化合物,而对在更宽广的时空中天然形成的无机和有机物质,甚至部分工业产物也开始应用矿物学的理论和方法进行研究。尽管预测某一学科的进展有相当大的困难,但根据存在决定意识的观点,我们认为人类可持续发展的要求将引导未来矿物学的研究方向。

1) 人类对进一步认识自己地球家园的要求促进成因矿物学、深部矿物学和实验矿物学的发展。近年来,地球物理的研究成果在很大程度上修改了原先人们对地球圈层的认识,但未能充分匹配有关的矿物学研究,因而新的认识具有明显的不确定性。除了进一步研究深部来源的矿物外,加强深部条件下的矿物物理化学性质的理论推导和实验研究是使认识明朗化的关键。

2) 人类对地球矿产资源的不断的需求促进海洋矿物学的发展。陆地矿产是人类长期以来从地球获得的最重要的资源类型,今后,尽管二次资源的回收利用可以在一定程度上缓解对寻找新的矿产地的迫切要求,但毕竟人类社会的发展太快,人们寻找新的矿产资源的努力是不会间断的,人们不但将继续在陆地寻找,而且将加速在海洋中寻找。已经较为成熟的陆地矿床矿物学和找矿矿物学将进一步向海洋发展,而不太成熟的海洋矿物学也将趋于成熟。

3) 人类对进一步认识太空的要求和航天技术的进步促进了宇宙矿物学的发展。过去人们只能对陨石和月岩标本进行矿物学研究,今后其他星球的登陆计划将逐步成为现实,新的航天照片也将提供大量矿物学信息,宇宙矿物学的研究广度和深度将大大扩展。

4) 人类对新型低成本材料的要求促进矿物材料学的发展。矿物材料一般成本较低,同时又可为民用、航空航天和国防工业提供多种尖端功能材料,因此在材料学中占有重要地位。目前,新材料的研究在国际上竞争十分激烈,其中纳米材料、微孔材料、金刚石材料 and 环境治理材料是前沿研究领域。我国过去主要从天然矿物出发进行矿物材料的开发,矿物材料的合成将是今后的一个重要方向。

5) 人们对自身生活质量的关注将促进生命矿物学与环境矿物学的发展。自然界的物质一是生物,二是矿物。过去对自然物质的研究主要是分门别类进行的,生物学与矿物学之间的交叉研究不多。目前国外对这一新的研究领域十分重视,有关的成果逐年增多,我国虽然也进行了一些研究,但尚处在起步阶段。环境问题、人体健康问题和动植物生长过程中涉及很多生物与矿物关系问题,在冶金、材料防腐、特殊材料研制、石油开采、煤矿安全等方面,生物与矿物的交互作用研究也非常重要。由于未来社会高度发达,人们对自身生活质量特别关注,而生命矿物学和环境矿物学又与人类生活密切相关,因此这种最能反映人类社会客观要求的应用基础学

科和应用学科必然会得到迅速发展。

思考题及习题

- 1) 矿物与准矿物的概念？二者有何联系和区别？
- 2) 何谓人造矿物？宇宙矿物就是陨石矿物吗？
- 3) 矿物学的研究内容有哪些？
- 4) 现代矿物学的基本特点是什么？
- 5) 如何理解现代矿物学的学科体系？现代矿物学的主要分支有哪些？
- 6) 人类可持续发展与矿物学科的发展有什么关系？矿物学科将如何发展以适应人类社会的客观要求？

第十一章 矿物的形态

本章概要

- 1) 矿物结晶习性的概念;依据结晶习性对矿物单体形态的分类。
- 2) 常见的晶体微形貌及其特征。
- 3) 常见的矿物集合体形态及其特点。

矿物的形态(crystal form of mineral)是指矿物的单晶体与规则连生体以及同种矿物集合体的形态。矿物的形态是矿物最重要的外部特征,是其化学组成与内部结构的外在表现,因而是鉴定矿物的重要依据。矿物生长的动力学过程及介质的物理化学条件对矿物的形态变化有明显的约束,因此矿物的形态隐含了大量的成因信息,是矿物成因的重要标志,也是寻找矿物资源的重要依据。

第一节 矿物单体的结晶习性与表面微形貌

1. 矿物单体的结晶习性

在一定的条件下,矿物晶体趋向于按照自己内部结构的特点自发形成某些特定的形态,这种性质称为矿物的结晶习性(也称晶习, crystal habit)。结晶习性具有三层含义:一是同种矿物单体常见的晶形(习性晶);二是矿物单体在三维空间的延伸比例;三是矿物单体结晶的完好程度。后两者是据以对矿物单体形态进行科学分类或描述的基本准则。

矿物的结晶习性既是矿物成分和结构等内部因素的外在表现,也是矿物形成条件的标志,因此矿物的结晶习性对矿物鉴定和地质体研究有重要意义。例如,磁铁矿常呈八面体 $\{111\}$,萤石常呈立方体 $\{100\}$ 和八面体 $\{111\}$,黑钨矿常在石英脉中呈板状,辉石常呈短柱状而角闪石常呈长柱状。在不同介质条件下,矿物的结晶习性也会发生变化,如在形成富金矿的成矿流体中,黄铁矿的晶形通常不规则,或呈五角十二面体 $\{hk0\}$ 、四角三八面体 $\{hkk\}$ 和以这些单形为主的复杂聚形,黄铁矿的晶形成为指示富金矿断的有效标志。

按照矿物单体在三维空间的发育比例,可将其形态分为如下3种类型:

一向延长型:晶体沿某一个方向特别发育,成为柱状(columnar)、针状(acicular)或纤维状(fibrous)形态。电气石、绿柱石、水晶、角闪石、硅灰石、金红石和辉锑矿等矿物就常呈柱状或针状产出(图11-1)。



图 11-1 一向延长型矿物晶体

图 11-2 两向延展型矿物晶体

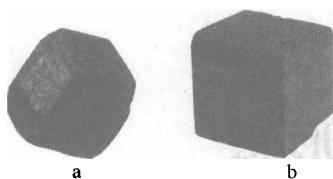


图 11-3 三向等长型矿物晶体
a—四角三八面体粒状石榴子石;
b—立方体粒状黄铁矿

二向延展型:晶体沿两个方向上相对更为发育,形成板状(tabular)、片状(schistic)、鳞片状(sealy)、叶片状(foliated)等形态。石墨、辉钼矿、云母、高岭石和绿泥石等矿物常呈片状或鳞片状,长石族矿物常呈板状(图 11-2)。

三向等长型:晶体沿三维方向的发育基本相同,呈等轴状(isometric)、粒状(granular)等形态。等轴晶系的矿物如自然金、金刚石、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、磁铁矿、石榴子石、石盐和萤石等,其他晶系的矿物如黄铜矿、磁黄铁矿、橄榄石、白榴石、菱镁矿、菱铁矿、白云石等,通常都

形成粒状(图 11-3)。

此外,一些矿物的形态常介于上述三者之间,属于过渡类型。它们的描述常常采用复合词或修饰词进行,如板柱状、板条状、短柱状、厚板状等。

基于矿物晶面发育的完整程度,将矿物的形态分为下面 3 种类型:

自形(euhedral) 在具备充分空间和挥发性组分或很强的结晶力条件下,矿物晶体能够按照自身的习性生长,发育成近乎完美的几何多面体,矿物外部几乎全部被平坦的晶面所包围,此种形态称自形,相应的矿物晶体称自形晶。早期结晶(空间充裕)的矿物、伟晶岩中(富挥发分)的矿物多形成自形晶(图 11-4a)。



图 11-4 黄铁矿的自形晶(a)、半自形晶(b)和他形晶(c)

他形(xenomorphic) 晶体在结晶过程中受到多种物理化学环境的制约,如空间不足、贫挥发分等,其外表主要由不平坦的断面所包围,此种形态称他形,相应的矿物晶体称他形晶(图 11-4c)。花岗岩中较晚晶出的石英便呈他形晶。

半自形(hypautomorphic) 矿物表面部分被平坦的晶面所包围而部分被断面所包围时称半自形(图 11-4b)。其生长条件介于自形与他形的条件之间。

矿物单晶体的形态是其化学成分、内部结构和生长环境的综合反映。一般来说,化学成分简单,结构对称度高的晶体多呈粒状(如前述等轴晶系矿物);化学成分复杂,结构对称度低的晶体易发育成片状(如单斜晶系成分较复杂的云母)、厚板状(如单斜或三斜晶系的长石)或柱状(如三方晶系成分复杂的电气石)。矿物结构中强健的分布(即晶体的结构类型)是决定其形态基本类型的主要因素(低温时强健的生长优势尤为突出),具岛状(橄榄石、黄铁矿)和配位型(尖晶石、黄铜矿)结构的矿物通常呈粒状;具链状(金红石、角闪石)结构的矿物通常呈柱状或针状;具层状(石墨、辉钼矿、云母)结构的矿物通常呈片状或板状;环状结构的矿物既可呈板状又可呈柱状,关键取决于其形成温度和杂质元素。

2. 矿物表面的微形貌

在理想状态下,晶体可生长成面平、棱直、角顶尖锐且符合其固有对称的理想晶,然而在实际的矿物晶体中,其晶形常成歪晶,其晶面常见各种条纹、台阶、突起(生长丘)或凹坑(蚀象)。

矿物晶体表面的这些微观形态统称为矿物的微形貌 (microtopography)。矿物表面的微形貌是矿物在形成过程中介质条件交替变化而使不同单形交替生长,或由于地应力变化而使之发生位错,或形成后溶解的产物而造成的,其形态和分布既受晶体本身固有的结晶规律所制约,又受不同阶段环境变化的影响。因此,矿物表面的微形貌特征,既是矿物鉴定的标志,也是识别单形或其规则连生和真实对称的标志,还是研究矿物发生史中介质和环境条件变化的标志。

晶面条纹 (striation) 有聚形纹和双晶纹之分。聚形纹 (combination striation) 是指不同单形交替生长而使它们的晶面规律性交替出现,进而在晶体的某些晶面上形成的一系列直线状平行条纹。例如,黄铁矿晶面上常见立方体 $a\{100\}$ 与五角十二面体 $e\{hk0\}$ 两种单形的晶面交替生长所成的 3 组相互垂直的条纹 (图 11-5a); 石英柱面上常见由六方柱与菱面体的晶面交替发育而成的横纹 (图 11-5b); 电气石柱面上常见由三方柱和六方柱反复相聚而形成的柱面纵纹 (图 11-5c)。双晶纹 (twin striation) 是双晶结合面的痕迹,其形态取决于双晶面的形态,斜长石晶体中通常都发育由聚片双晶结合面所形成的双晶纹,是斜长石鉴定的重要标志。聚形纹只见于晶面上 (不同单形的内部结构连续一致),双晶纹可见于双晶结合面通过的整个晶体中 (不同单体的结构方位不一致)。

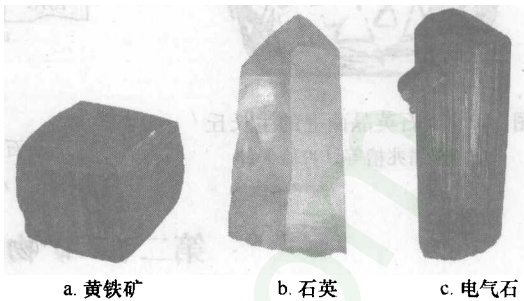


图 11-5 矿物表面的聚形纹

晶面台阶 (step) 和螺旋纹 (screw striation) 分别指晶体按层生长和螺旋生长机制发育时,晶面上保留的一些阶梯状和螺旋状微形貌。两种微形貌都产生阶梯,阶梯的高度和宽窄与生长条件密切相关,可借助光学立体显微镜、扫描电子显微镜或像衬显微镜观察研究 (图 11-6)。



图 11-6 矿物晶面台阶

a—钒铅矿(0001)面($\times 50$,微分干涉);b—石英(1011)面($\times 50$,微分干涉)(据潘兆麟等,1993);
c—闪锌矿(111)面(据王文魁等,2001)
d—迪开石{001}面

生长丘 (growth hillock) 是指晶体生长过程中在晶面上形成的具一定几何形态的小突起。同一晶面上的生长丘具有相同的规则外形。生长丘系由原子 (或离子) 沿晶面上局部晶格缺陷堆积生长而成,其坡面也是由晶面台阶组成的 (图 11-7)。

蚀象 (etch figure) 指晶体受到溶蚀而在晶面上生成的具一定几何形态的凹坑 (亦称蚀坑, etch pit)。由于蚀象受晶面附近质点排列方式的控制和环境条件的影响,不同矿物晶体和同一晶体不同单形晶面上蚀象的形状和取向便不相同,只有同一晶体且同一单形晶面上的蚀象才可能相同。故蚀象常可用来鉴定矿物、判断晶面是否属于同一单形,确定晶体的真实对称,区分晶体的左、右形 (图 11-8)。

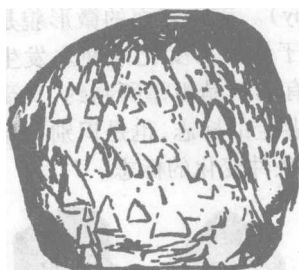


图 11-7 石英晶面上的生长丘
(据潘兆槽等, 1993)

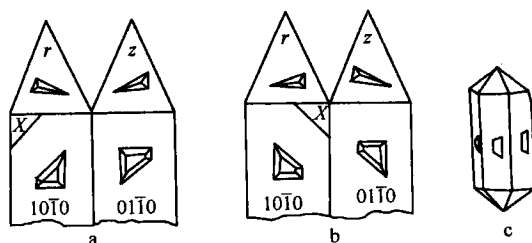


图 11-8 矿物晶面上的蚀象

(据潘兆槽等, 1993)

a— α -石英(左形); b— α -石英(右形); c—磷灰石; 菱面体
 $r\{10\bar{1}1\}$, $z\{01\bar{1}1\}$; 三方偏方面体 $x\{51\bar{6}1\}$

第二节 矿物集合体的形态

矿物集合体(mineral aggregate)是指由同种矿物的多个单体构成的聚集体。矿物集合体的形态是指同种矿物个体的形态及其集合方式。自然界的矿物大多以集合体形式产出。研究矿物集合体的形态对矿物鉴定、成因研究以及分选与加工等均有重要参考价值。

根据单个矿物颗粒的大小,矿物集合体可分为肉眼或放大镜下可以辨认单体的显晶集合体(phanerocrystalline aggregate)、显微镜下才能辨认单体的隐晶集合体(cryptocrystalline aggregate)和在显微镜下也不能辨认单体的胶态集合体(colloidal aggregate)。

1. 显晶集合体的形态

如果单体的分布无明显定向性,可按单体的结晶习性将显晶集合体的形态划分为粒状(图 11-9a)、柱状(图 11-9b)、针状、板状(图 11-9c)、片状(图 11-9d)、鳞片状和叶片状等形态,其描述与相应单体的形态描述十分相似。如果单体的分布有一定方向性,显晶集合体还可划分出以下特殊的形态类型:

纤维状(fibrous) 指一系列细长针状或纤维状的矿物单体平行密集排列。角闪石和蛇纹石石棉、纤维石膏等矿物常以此种集合体产出(图 11-9e)。

放射状(radiated) 指许多长柱状、针状、板状或片状单体围绕某一中心成放射状排列。角岩中的红柱石常呈放射状集合体,称“菊花石”(图 11-9f)。

晶簇状(drusy) 指丛生于岩石空洞或裂隙中同一基底、另一端朝向自由空间发育而具完好晶形的簇状单晶体群的形态(图 11-9g)。石英、方解石、辉锑矿等矿物常有晶簇产出。由于受几何淘汰律的制约,一向延长的单晶体在晶簇中往往发育完善,最终能形成与基底近于垂直的、大致平行排列的梳状(comby)。压电水晶、冰洲石等电子和光学矿物材料多取自晶簇中单晶体的顶端。

此外,显晶集合体还可呈束状(packet)(图 11-9h)、毛发状(capillary)(图 11-9i)和树枝状(dendritic)(图 11-9j)等形态。

2. 隐晶和胶态集合体的形态

隐晶和胶态集合体可以从溶液中直接结晶或在胶体作用中形成。按形成方式及外貌特征,常将隐晶及胶态集合体划分出以下形态类型:

分泌体(secretion) 是真溶液或胶体溶液从岩石空洞的洞壁渗出后将胶体或品质逐层向中心沉淀而成的。分泌体的外形可继承空洞的形状,常呈卵圆形,具同心层状构造,各层成分和颜色多有不同,中心往往留有空腔或有晶簇。分泌体可按其直径大小分为晶腺和杏仁体:直径大于 1 cm 的称晶腺(geode);小于 1 cm 者称杏仁体(amygdaloid)。前者如玛瑙(图 11-10a),后者如充填于熔岩气孔中的方解石、沸石、玉髓等构成的白色扁球状集合体(图 11-10b)。

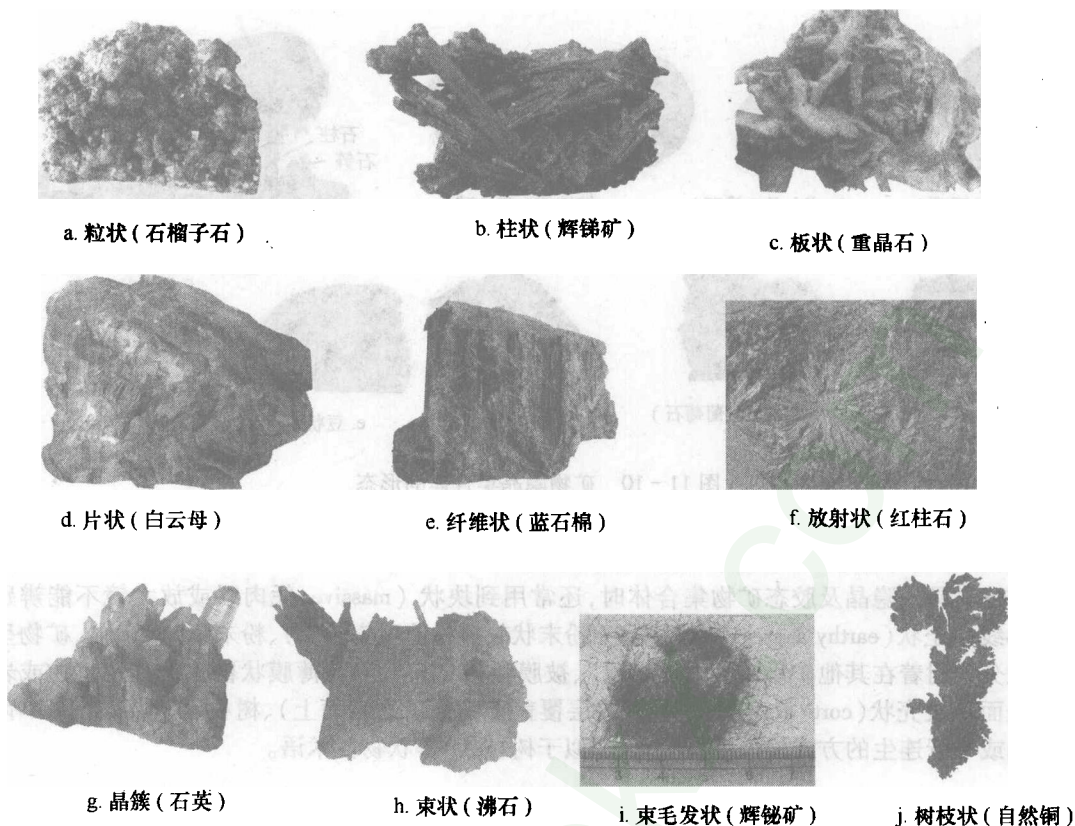


图 11-9 矿物显晶集合体的形态

结核体 (concretion) 由隐晶质或胶凝物质围绕某一中心 (如砂粒、生物碎屑、气泡等) 自内向外沉淀而成。结核多见于海相和湖沼相沉积岩中, 有球状、瘤状、透镜状和不规则状等多种形态; 直径一般在 1 cm 以上, 大者可达几米; 内部常具同心层状、放射纤维状或致密块状构造 (图 11-10c)。外生成因的黄铁矿、磷灰石、方解石、白铁矿、赤铁矿、菱铁矿、褐铁矿等可形成结核。

鲕状及豆状集合体 (oolitic and pisolitic aggregates) 由胶体物质围绕悬浮态的细砂粒、矿物或有机质碎屑及气泡等层层凝聚而成的圆球状或卵圆状的矿物集合体。若半数以上球粒的直径小于 2 mm, 其形状、大小如鱼卵者称为鲕状集合体 (图 11-10d); 如果球粒大小似豌豆, 直径多为数毫米者, 称为豆状集合体 (图 11-10e)。鲕状与豆状集合体内部均具明显的同心层状构造。

钟乳状集合体 (stalactitic aggregate) 在岩洞或裂隙中, 由真溶液蒸发或胶体凝聚而在同一基底上向外逐层堆积形成的集合体之统称 (图 11-10f)。这类集合体内部具同心层状、放射状、致密块状或结晶粒状构造, 外部往往呈圆锥形、圆柱形、圆丘形、半球形和半椭球形等形态。通常, 人们以此类集合体的具体形态与常见物体类比而赋予其不同名称, 如附着于洞穴顶部而下垂的方解石钟乳状体称石钟乳 (stalactite); 溶液下滴至洞底而自下向上生长的称为石笋 (stalagmite); 石钟乳与石笋上下相连即成石柱 (stalactite stalagmite)。此外, 葡萄状 (botryoidal) (图 11-10h)、肾状 (reniform) (图 11-10g) 等也是此类集合体的常见形态。有些钟乳状体表面光滑如镜, 称作玻璃头, 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。

上述胶态集合体借助表面张力的作用而趋于生成球状外貌, 胶体老化后, 常变成隐晶质或

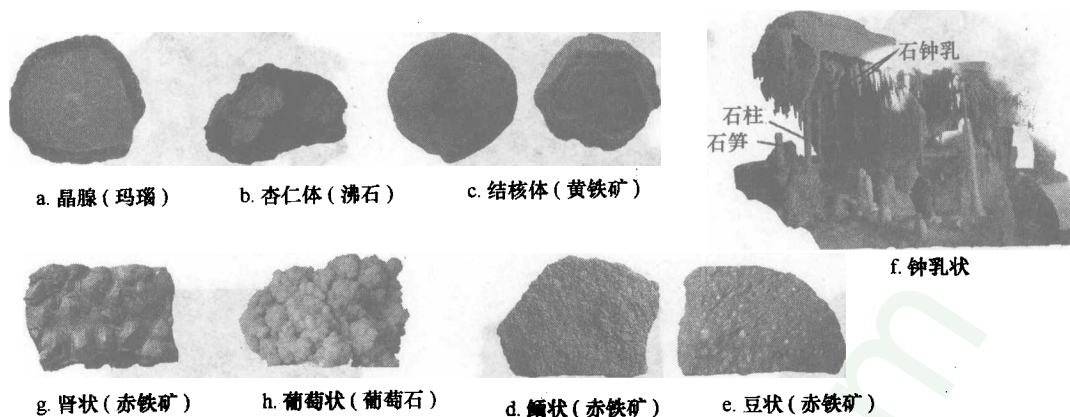


图 11-10 矿物隐晶集合体的形态

显晶质,在球状体内部形成放射纤维状构造(radial fibrous structure)。

描述显晶或隐晶及胶态矿物集合体时,还常用到块状(massive,凭肉眼或放大镜不能辨别颗粒界线)、土状(earthy aggregate,矿物呈细粉末状较疏松地聚集成块)、粉末状(powdery,矿物呈粉末状分散附着在其他矿物或岩石的表面)、被膜状(filmy,矿物成薄膜状覆盖于其他矿物或岩石的表面)、皮壳状(cortical,矿物呈较厚的层覆盖于其他矿物表面上)、树枝状(dendritic,单体呈双晶或平行连生的方式排列生长,形状类似于树枝状)等状物性术语。

思考题与习题

- 1) 什么是矿物结晶习性?它有哪些含义?如何以结晶习性为纲描述矿物单体的形态?
- 2) 影响矿物结晶习性的内因有哪些?矿物成分和晶体结构类型与矿物的结晶习性有什么关系?
- 3) 为什么等轴晶系的晶体一般呈三向等长型晶习,而中级晶族晶体则往往沿 c 轴方向延伸或垂直于 c 轴延展?
- 4) 在不同温度条件下,链状结构矿物的形态呈现什么特点?其原因是什么?试举例说明。
- 5) 同种矿物的实际晶体与理想晶体形态有何异同?
- 6) 常见的晶面微形貌有哪些?为什么矿物晶面上的生长丘和蚀象呈多面体而不是球状?
- 7) 如何描述矿物集合体的形态?
- 8) 分泌体和钟乳状体有何异同?
- 9) 结核和鲕状体、豆状体有何异同?
- 10) 鲕状集合体能否称为粒状集合体?为什么?

第十二章 矿物的物理性质

本章概要

1) 矿物的颜色、条痕、光泽、透明度及其相互联系;矿物光学性质的描述;矿物的发光性;矿物光学性质的本质和机理。

2) 矿物硬度、解理、裂理、断口、弹性与挠性、脆性与延展性等的描述和成因;矿物摩斯硬度计。

3) 矿物的相对密度;磁性及其分类;压电性、焦电性和热电性;其他物理性质。

物理性质是矿物最重要的属性之一,是矿物化学组成和晶体结构的综合表现,因而是矿物鉴定的重要依据。不同成因的同种矿物的化学组成和晶体结构通常存在一定的差异,这种差异反映在矿物的物理性质上,使其成为矿物成因的重要标志。同理,由于成矿作用是一种特殊的地质事件,与成矿有关的矿物物理性质也会表现出一定的特殊性,使其成为矿物学找矿的重要标志。此外,许多矿物因其特殊的物理性质而被广泛地用于传统工业和新技术产业中,例如,重晶石因其密度大而被用于钻井泥浆的加重剂;刚玉因其高硬度被用作研磨材料和精密仪器的轴承;石英因其压电性而被用于电子工业的振荡元件,等等。基于上述原因,掌握并研究矿物的各种物理性质对从不同层次上认识和从不同领域中利用矿物都是十分必要的。

矿物的物理性质涉及许多方面,本书仅介绍矿物基本的光学和力学性质及其他最重要的物理性质。

第一节 矿物的光学性质

矿物的光学性质(optical properties)主要指矿物对可见光的反射、折射、吸收等所表现出来的各种性质,包括颜色、条痕、光泽和透明度;也指矿物受不同能量激发而发出可见光的性质即发光性。

1. 矿物的颜色

颜色(color)是矿物对入射的自然可见光(波长为390~770 nm)中不同波长的光波选择性吸收后,透射和反射出来的各种波长可见光的混合色。

自然可见光是由红、橙、黄、绿、蓝、青、紫7种颜色的光波混合而成的。不同色光的波长不同,彼此存在特定的互补关系。图12-1所示对角扇形区的颜色互为补色。当矿物对自然光中不同波长的光波均匀地全部吸收时,矿物呈现黑色;若基本上都不吸收,则为无色或白色;若各色光被均匀地部分吸收,则呈现不同浓度的灰色。如果矿物选择性地吸收某种波长的色光时,则矿物将呈现出被吸收色光的补色。

矿物呈色有多方面的原因,据此将矿物的颜色分为自色、他色和假色。

(1) 自色

自色(idiochromatic color)是矿物本身固有化学成分和晶体结构决定的对自然光选择性吸收、折射和反射而表现出来的颜色,是光波与晶格中的电子相互作用的结果。对一定的矿物而言,自色通常比较固定,是矿物鉴定的首选标志。

光波与晶格中电子相互作用而致色的机理主要有以下4种:

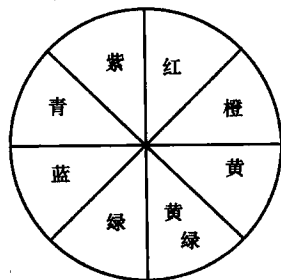


图 12-1 不同色光间的互补关系

离子内部电子跃迁(internal electron transition)致色 这是含过渡型离子矿物呈色的主要方式。过渡型离子具有未填满的 d 或 f 轨道,在配位阴离子作用下,这些轨道发生能级分裂,形成两组或几组不同能级的轨道,各组间的能量差(即晶体场分裂能)与可见光的能量相当。当可见光照射时,位于低能轨道上的电子便能吸收与晶体场分裂能相当的色光,跃迁到较高能级的轨道上(称为 $d-d$ 跃迁或 $f-f$ 跃迁)。由于部分色光被吸收,矿物便呈现出其补色。红宝石(含铬刚玉)就是类质同象的 Cr^{3+} 中 3 个 d 电子吸收绿光并跃迁而呈现红色的。由于矿物中的过渡型离子存在不饱和的 d 或 f 轨道,自然光照射时能实现 $d-d$ 或 $f-f$ 跃迁而使矿物呈色,因而被称为色素离子(chromophoric ion)。这类离子主要有元素周期表中第 4 周期的 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; 其次为 W, Mo, U, Cu 和稀土元素的离子,而最常见的是可分别使矿物致绿色和褐红色的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} (表 12-1)。

表 12-1 常见色素离子使矿物呈色举例

离子	颜色	矿物举例	离子	颜色	矿物举例
Fe^{2+}	绿	阳起石、绿泥石	Mn^{2+}	玫瑰	菱锰矿、蔷薇辉石
Fe^{3+}	红	赤铁矿	Mn^{4+}	黑	软锰矿
	褐	褐铁矿	Cr^{3+}	红	刚玉(红宝石)
	黄绿	绿帘石、绿高岭石		绿	钙铬榴石
Cu^{2+}	蓝	蓝铜矿	$[\text{UO}_2]^{2+}$	黄	钙铀云母
	绿	孔雀石、绿松石			

离子间电荷转移(interionic charge transfer)致色 矿物中一些变价元素的离子在光波作用下可以发生相邻离子间的电子转移,发生光化学氧化-还原反应。由于电子转移过程中部分光波被吸收,矿物便呈现这部分光波的补色。当矿物晶格中相互连接的配位多面体中存在同种元素的不同价离子如 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 或 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 时,这种电子转移极易发生。蓝闪石呈蓝色就是其结构中 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间电荷转移的结果。

能带间电子跃迁(interband transition) 能带理论认为,矿物中原子或离子的外层电子均处于一定的能带。被电子占满的能带能量较低,称满带或价带(valence band),未被电子占满的能带能量较高,为导带(conduction band),能带间的能量间隙为禁带(forbidden band)。若禁带宽度与某种可见色光能量相当,矿物受自然光照射时,处于满带或价带的低能电子便会吸收能量大于禁带的部分色光而跃过禁带到达高能态的导带,从而使矿物呈色。许多自然金属或硫化物矿物的禁带宽度很窄。自然铜等金属的禁带宽度为 0,黄铁矿和方铅矿等具金属光泽的硫化物矿物小于 1.7eV,即小于红光的能量,各种波长的色光均能被大量吸收而使之透明度极差;同时跃迁后处于激发态的电子又极易回到基态而放出大部分能量而表现为很强的反射能力和金属光泽及金属色。辰砂和雄黄等具金刚光泽的硫化物的禁带宽度在 2.0~2.5eV,即橙色光至绿色光之间,因而也能选择性吸收色光而呈鲜明的彩色。许多铜型离子(见矿物的化学成分)的硫化物矿物禁带较窄与晶格中离子的极化有关,这些离子的卤化物和含氧盐矿物晶格中无明显的极化现象,因而多无色透明或呈白色。

色心(color centre) 对于无色透明的晶体,其禁带宽度大于可见光的能量,核外电子不能吸收任何能量的可见光。但是,当矿物晶格中某种离子含量过剩、缺失,或存在杂质离子及机械变形等引起晶体内点电荷不平衡而成缺陷时,缺陷部位的电子跃迁所需能量若减小到与可见光相当的程 度,可见光照射时便能选择性吸收色光而转移并呈色。这种能选择性吸收可见光波的晶格缺陷称为色心。大部分碱金属和碱土金属化合物矿物的呈色主要与色心有关。最常见的色心是晶格中阴离子空位而产生的 F 心,缺陷部位的正电荷过剩,当光线照射时,晶体内的电子选

选择性吸收某种色光获得能量而向阴离子缺失部位移动以平衡电荷,导致矿物呈现被吸收光的补色。萤石(CaF_2)的紫色和石盐(NaCl)的蓝色就分别是因晶格中 F^- 和 Cl^- 空位所引起的F心所致。

按照矿物呈色的机理,还可将自色分为体色(body color)和表面色(surface color)。透明矿物的颜色多为前者,如橄榄石的橄榄绿;金属晶格矿物的颜色多为后者,如黄铁矿的浅铜黄色。体色是透射光的颜色,为被吸收光的补色;表面色是反射光的颜色,是吸收能量后处于激发态的电子回到基态时释放出来的能量,与被吸收色光的颜色一致。

矿物的颜色千变万化,初学描述时常需借助实物进行比较。表12-2中的矿物颜色较稳定,可作为比较的标准。与标准有差异的,可用复合词进行描述,如黄铁矿为淡铜黄色,绿帘石为黄绿色等。另外,还要注意区分金属色(表12-2)和非金属色(表12-2),金属色要加用金属的名称作前缀。

表 12-2 矿物的标准色

非金属色	紫色	蓝色	绿色	黄色	橙色	红色	褐色
标准矿物	紫水晶、紫萤石	蓝铜矿	孔雀石	雌黄	铬酸铅矿	辰砂	褐铁矿
金属色	锡白色	铅灰色	钢灰色	铁黑色	铜红色	铜黄色	金黄色
标准矿物	毒砂	方铅矿	镜铁矿	磁铁矿	自然铜	黄铜矿	自然金

(2)他色

他色(allochromatic color)是指矿物因含外来的带色杂质所形成的颜色,它与矿物本身的成分和结构无关,不是矿物固有的颜色,因此无鉴定意义,但有重要的成因意义。如我国云南金厂金矿区的某些热液石英因含大量微粒铬云母而呈绿色,显示成矿流体与该区的超基性岩有过强烈的水-岩反应,成矿物质部分来自该超基性岩体。

(3)假色

假色(pseudochromatic color)是自然光照射到矿物表面或内部,受到某种物理界面(氧化膜、裂隙、包裹体等)的作用而发生干涉、衍射、散射等所产生的颜色。假色是一种物理光学效应,只对少数矿物有辅助鉴定意义,在宝石学上也有一定意义。矿物中常见的假色主要有:

锈色(tarnish) 某些不透明矿物表面的氧化膜使反射光发生干涉而呈现不均匀的彩色即锈色。锈色只见于矿物表面,剥除氧化膜后锈色消失。斑铜矿表面具有独特的蓝、靛、红、紫等不均匀锈色,是其鉴定特征之一。

晕色(iridescence) 某些透明矿物内部存在一系列平行密集的解理面或裂隙面,它们对光的连续反射引起光的干涉,使矿物解理面和晶面呈现彩虹般的色带,称为晕色。白云母、冰洲石、透石膏等无色透明矿物解理面上可见到晕色。

变彩(play of color) 某些透明矿物内部存在许多微细叶片状或层状结构界面,可引起可见光的衍射干涉作用而出现不均匀色彩,从不同方向观察时,这种不均匀色彩随方向而变换。例如,贵蛋白石具蓝、绿、紫、红等色的变彩;拉长石可出现蓝绿、金黄、红紫等变彩。

乳光(也称蛋白光,opalescence) 某些矿物含有许多远小于可见光波长的其他矿物或胶体微粒,使入射光发生漫反射而生成的一种乳白色浮光。月长石(钾长石和钠长石交互生成显微层片状结构的特殊条纹长石)和乳蛋白石均可见到这种乳光。

2. 矿物的条痕

矿物的条痕(streak)是指其粉末的颜色,通常将矿物在素瓷(白色无釉瓷板)上擦划后获得。矿物粉末表面粗糙,反射力弱,所以条痕多是穿过粉末的透射光的颜色。

一些矿物的条痕与其呈颗粒或块体状态时的颜色不同。因为矿物变成粉末时消除了假色、减弱了他色、突出了自色,所以条痕比矿物颗粒或块体的颜色更为稳定,更有鉴定意义。例如,

不同成因的赤铁矿可呈现钢灰、铁黑、褐红等色调,但其条痕总是呈特征的红棕色(或称樱红色)。

由于具金属晶格的不透明矿物粉末表面反射消失,亦不能透光,故呈现黑色条痕,如黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等许多具金属色的硫化物条痕都为黑色。半透明矿物粉末对光波有明显的吸收,其条痕与大颗粒的颜色基本相同,如辰砂条痕为红色,孔雀石条痕为绿色。透明矿物的粉末几乎不吸收光波,其条痕均为白色或很浅的颜色,如普通辉石和普通角闪石的颜色为黑色,条痕却是白色。

显然,对于不透明矿物和彩色或深色半透明—透明矿物,尤其是硫化物或部分氧化物和自然元素矿物,条痕是重要鉴定特征;而对于白色、无色或浅色的透明矿物,其条痕均为白色,无鉴定意义。

此外,类质同象混入物可使一些矿物的条痕和颜色作有规律的变化。例如,类质同象的铁在闪锌矿中增多时,其颜色从浅黄色变为铁黑色,条痕由黄白色变为褐色。这种变化能够反映矿物中类质同象组分的变化,能够提供介质物理化学条件的信息,具有一定的成因意义。

3. 矿物的光泽

矿物的光泽(luster)是指矿物表面反射光时所表现的特征,是矿物反射可见光能力的度量。矿物的光泽应在新鲜平滑晶面或解理面上进行观察。

一般来说,矿物对可见光的折射或吸收越强,透光量就越少,反光量就越大,光泽就越强。

矿物光泽的精确表征需借助矿物的反射率数值。反射率(R)是平滑表面对垂直入射光反射的百分率。肉眼观察时,将矿物的光泽分为4个等级:

金属光泽(metallic luster) 反射光的能力很强,类似于鲜亮的金属磨光面的光泽, $R > 20\%$,如方铅矿、黄铁矿和自然金等。

半金属光泽(submetallic luster) 反光较强,对光的反射相对暗淡,类似于粗糙金属表面的光泽, R 为 $15\% \sim 20\%$,如赤铁矿、铁闪锌矿和黑钨矿等。

金刚光泽(adamantine luster) 反光略强,呈现金刚石(钻石)般的光泽, R 为 $10\% \sim 15\%$,如浅色闪锌矿、雄黄和金刚石等。

玻璃光泽(vitreous luster) 反光能力弱,类似于玻璃表面的光泽, $R < 10\%$,如方解石、石英和萤石等。

在不平坦的矿物表面或矿物集合体上观察时,矿物常表现出特征的变异光泽。这类变异光泽主要有:

1) **油脂光泽(greasy luster)**:某些具玻璃或金刚光泽而解理不发育的浅色透明矿物,有时其表面如同附有一层油脂,呈油脂光泽,如石英、磷灰石、石榴子石等。

2) **树脂光泽(resinous luster)**:在某些具金刚光泽的黄、褐或棕色透明矿物表面,有时可见到类似于树脂的特征,呈树脂光泽,如浅色闪锌矿和雄黄等。

3) **沥青光泽(pitchy luster)**:某些解理不发育的半透明或不透明黑色矿物表面呈现乌黑光亮的沥青状特征,如沥青铀矿和富含Nb及Ta的锡石等。

4) **珍珠光泽(pearly luster)**:一些具玻璃光泽的浅色透明矿物,有时会呈现出如同珍珠表面或蚌壳内壁那种柔和亮丽的光泽,称作珍珠光泽,如白云母和透石膏等。

5) **丝绢光泽(silky luster)**:具玻璃光泽的浅色透明矿物,当以纤维状或鳞片状集合体产出时,表面常呈现出类似于丝绸织品在阳光下闪烁的光泽特征,称丝绢光泽,如纤维石膏和石棉等。

6) **蜡状光泽(waxy luster)**:某些具玻璃光泽的,浅色透明的隐晶质或非晶质致密状矿物块体上,有时呈现出如蜡烛一样的表面特征,称蜡状光泽,如块状叶蜡石、蛇纹石等。

7) **土状光泽(earthy luster)**:疏松多孔或细粒松散状矿物集合体,表面粗糙如土,暗淡无光,呈土状光泽,如块状高岭石和褐铁矿等。

影响矿物光泽的主要因素是化学键类型。一般具金属晶格的矿物,呈现金属或半金属光

泽;具共价键、离子键或分子键的矿物,一般呈现玻璃光泽,少数呈金刚光泽。

描述矿物的光泽时,任一矿物均可依其对光的反射强弱判属金属光泽、半金属光泽、金刚光泽或玻璃光泽的某一等级;但是如因矿物的产出状态不同而表现出更具特征的变异光泽时,一般采用变异光泽的名称描述,因为矿物光泽的级别是确定的,而变异光泽会随着产出状态和观察面的不同而异,对宝石矿物的评价尤为重要。

4. 矿物的透明度

矿物的透明度(transparency 或 diaphaneity)是指矿物允许可见光透过的程度。矿物的透明度依其透射率或吸收系数精确表达,或依其 0.03 mm 厚的薄片在偏光显微镜下通过的透射光来衡量(分为透明矿物和不透明矿物),肉眼鉴定矿物时,依其碎片边缘的透光程度,结合颜色、条痕和光泽等综合判断。一般将矿物的透明度粗略地划分为 3 级:

透明(transparent 或 diaphanous) 允许绝大部分光透过,矿物条痕常为无色或白色,玻璃光泽,如石英、方解石和普通角闪石等。

半透明(translucent) 允许部分光透过,矿物条痕呈红、褐等各种彩色,金刚或半金属光泽,如辰砂、雄黄和黑钨矿等。

不透明(opaque) 基本不允许光透过,矿物具黑色或金属色条痕,金属光泽,如方铅矿、磁铁矿和石墨等。

矿物的透明度主要取决于矿物对可见光的吸收程度,后者又与矿物的晶格类型和化学组成有关。一般地,金属晶格中存在着自由电子,对光线的吸收较强,因而透明度较低;原子晶格透明度较高;离子晶格中铜型离子对可见光的吸收很强,透明度低,过渡型和惰性气体型离子的吸收能力依次降低,透明度依次增高。

此外,矿物中的裂隙、包裹体及矿物的集合方式、颜色深浅和表面风化程度等均会影响矿物的透明度,因此结合其他光学性质判断矿物的透明度是比较可靠的。上述 4 种光学性质间的关系如表 12-3。

表 12-3 矿物颜色、条痕、光泽和透明度的关系

颜色	非金属色		金属色	
	白色	白—彩色	深彩色	黑色
条痕	白色	白—彩色	深彩色	黑色
光泽	玻璃	金刚	半金属	金属
透明度	透明	半透明		不透明

5. 矿物的发光性

矿物的发光性(luminescence),是指矿物在某种外加能量的激发下发出可见光的性质。能使矿物发光的激发源很多,主要有:紫外线、可见光、电子束、X 射线、γ 射线、高速质子流、加热、加电、摩擦和化学试剂等。依据激发源的不同,可分为光致发光(激发源为紫外线、可见光等光线)、阴极射线发光(激发源为电子束)、高能辐射发光(激发源为 X 射线、γ 射线、高速质子流)、热发光、电发光、摩擦发光和化学发光。

矿物能够在外加能量的激发下发光,可能存在两种机制。其一,当矿物受外加能量的激发时,其晶格中原子或离子的外层电子吸收外加能量,并从较低能级的基态跃迁到较高能级的激发态,这些电子在激发态不能稳定存在,因而将自动回落到基态。高能激发态的电子在向基态回落时会以一定波长的可见光的形式释放部分能量。矿物中以杂质存在的过渡元素的种类和数量常常决定矿物的发光性以及发射光的颜色和强度。其二,矿物中的晶格缺陷在形成后受周围放射性粒子的辐射而储集了一定的能量。当矿物受外加能量的激发时,会诱发存储在缺陷中的能量以一定波长可见光的形式释放出来。不同的矿物,受外加能量激发后发光所持续的时间

各有不同。一般地,当停止激发后,矿物发光的持续时间在 10^{-8} s 以上时,称发出的光为磷光(phosphorescence);发光的持续时间小于 10^{-8} s,称发出的光为荧光(fluorescence)。

目前,热发光技术已广泛应用于地质、陨石、考古、材料、核试验及环境等领域的研究,在矿床成因和找矿预测、地质年龄测定、地层划分对比、岩相古地理分析及地质温度估算等方面已有许多重要成果。阴极发光成像技术在沉积岩石学、矿物发生史、SHRIMP 年代学及宝石鉴定方面也得到成功应用。光致发光是鉴定白钨矿、金刚石、独居石、钙铀云母及其找矿和选矿的有效方法。此外,鉴于多数矿物在不同条件和不同介质中形成时发光性多有差异,开发利用矿物发光性的应用领域还有很大的空间。

第二节 矿物的力学性质

矿物的力学性质(mechanical properties)是指矿物在外力(如敲打、挤压、拉引或刻划等)作用下所表现出来的性质。

1. 矿物的解理、裂理和断口

解理、裂理和断口均为矿物在外力作用下表现出的破裂特性。由于决定破裂特征的主要因素不同,下分述之。

(1) 解理

当矿物晶体遭受超过其弹性极限的外力作用时,矿物晶体便沿着一定结晶学方向破裂成一系列光滑的平面,这种定向破裂的特性称为解理(cleavage),破裂形成的一系列光滑平面称为解理面(cleavage plane)。

解理的发育取决于矿物晶体内化学键类型、化学键的强度和分布等晶体化学因素,是矿物的固有属性。在不同晶格类型矿物中解理的发育具有一定的规律。

在原子晶格的矿物中,各结晶学方向的化学键强度近似相等,产生解理的方向往往平行于面网密度最大(即相应面网间距最大)的面网。例如,金刚石在 $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 结晶学方向的面网间距分别为 0.089 nm,0.126 nm,0.154 nm,其解理即沿着 $\{111\}$ 方向产生。

在离子晶格的矿物中,由于异号离子组成的电性中和面面网内部的静电引力强,而相邻面网之间静电引力较弱,解理往往平行于电性中和面的面网方向发育。例如,石盐晶体结构中存在 $\{100\}$ 方向的电性中和面,所以具有平行 $\{100\}$ 方向的 3 组解理。此外,由于同号离子间存在静电斥力,由同号离子组成的相邻面网间的连接力便较弱,沿着这样的面网方向也易发育解理。如,萤石结构中的 $\{111\}$ 方向由 F^- 离子所组成,故发育平行 $\{111\}$ 面网的 4 组解理。

在金属晶格的矿物中,维系晶体结构稳定存在的自由电子具有极大的可移动性,因此金属键的方向和强度极易发生变化。当受到外力作用时,金属键一般不表现为断裂,而是通过滑移来调整并消耗应力,所以金属晶格的矿物晶体不发育解理而具强延展性。

在具有多键型晶格的矿物中,解理面往往平行于由较强化学键连接的面网方向。如石墨呈层状结构,层内由较强的共价键连接,层间则由较弱的分子键连接,因而其解理方向平行于 $\{0001\}$ 方向。链状矿物则常具平行于链的方向的柱面解理。

尽管解理是矿物晶体固有的性质,但随矿物的不同而有很大差异。根据解理产生的难易程度及其表现形式,一般将其分为 5 个等级:

极完全解理(eminent cleavage) 矿物晶体受力后极易裂成薄片,解理面平整宽大且光滑,如云母的 $\{001\}$ 解理、石墨的 $\{0001\}$ 解理、透石膏的 $\{010\}$ 解理等。

完全解理(perfect cleavage) 矿物受力后易裂成光滑的平面,解理面较宽大,可呈阶梯状发育。方铅矿的 $\{100\}$ 解理、方解石的 $\{10\bar{1}1\}$ 解理都属于完全解理。

中等解理(good or fair cleavage) 矿物晶体受力后破裂而成一系列阶梯状排列的较小且不连续的平面,每个独立的解理面清晰可见。普通辉石和普通角闪石的 $\{110\}$ 解理、蓝晶石的

$\{010\}$ 解理等为中等解理。

不完全解理 (poor or imperfect cleavage) 矿物晶体受力后破裂成由断续小平面组成的近似平整的解理面,如磷灰石的 $\{0001\}$ 解理,橄榄石的 $\{100\}$ 解理等。

极不完全解理 (cleavage in traces) 矿物晶体受力后很难出现平坦面,通常称为无解理。石英、石榴子石、磁铁矿等均无解理。

鉴定矿物晶体时,应对解理的等级、方向、组数及其夹角进行详细观察和记录。解理的方向、组数及夹角通常以与其对应的单形符号表示。例如,石盐、方铅矿的解理一般描述为平行 $\{100\}$ 完全解理。由于石盐和方铅矿都是等轴晶系矿物,因此其 $\{100\}$ 解理包括平行于 (100) 、 (010) 和 (001) 的3个互相垂直的方向,闪锌矿(等轴晶系)的解理平行 $\{110\}$ 完全,表示存在6组完全解理,且分别平行菱形十二面体的6个方向,彼此间的夹角为 120° ;石墨(六方晶系)的解理平行 $\{0001\}$ 极完全,表明只有平行 (0001) 方向的一组极完全解理。

根据所对应单形的特征,解理也可按单形名称或其位置特征来描述,如立方体完全解理、底面解理等(图12-2)。

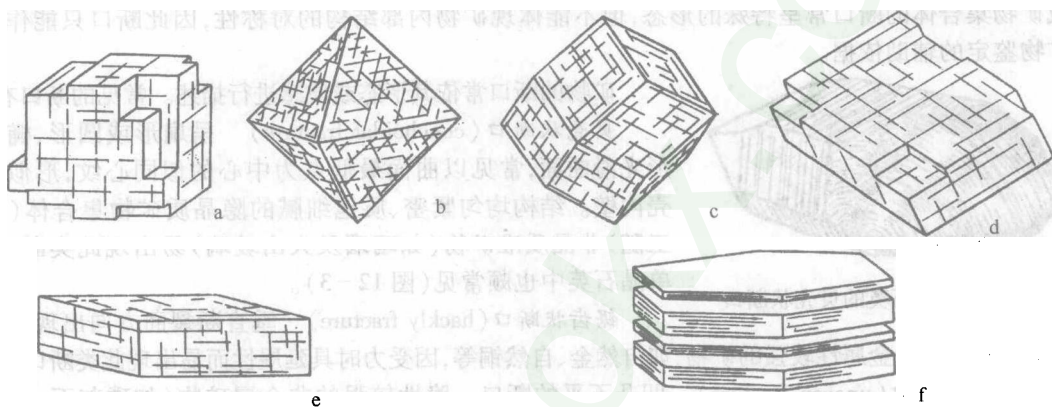


图12-2 几种特征解理

(据潘兆璁等,1993)

a—石盐的立方体解理;b—萤石的八面体解理;c—闪锌矿的菱形十二面体解理;d—方解石的菱面体解理;e—重晶石的三组解理;f—石墨的底面解理

在实际矿物晶体中,不完全和极不完全两个等级的解理常不易观察,可简单描述为“解理不发育”或“无解理”。有时解理等级较高且有多组,但难以确认其组数时,描述为“发育多组解理”即可。

同一矿物晶体若存在一个方向以上不同等级的解理,应予分别描述。如透石膏具 $\{010\}$ 极完全解理, $\{100\}$ 和 $\{011\}$ 中等解理。

需要说明的是,解理是晶质矿物的物性,非晶态的固体如蛋白石等准矿物不存在解理。隐晶质矿物的解理只有在显微镜下才能观察。

(2) 裂理

裂理(parting)是指矿物晶体遭受外力作用时,有时沿着一定的结晶方向,但并非晶格本身薄弱方向破裂成平面的性质。这种平面称裂开面。

裂理与解理的表现形式非常相似,但成因却完全不同。裂理是杂质、包裹体、固溶体等组分在矿物结晶过程中沿某些结晶学方向上均匀规则排列,致使该方向成为力学薄弱面,当受到外力作用时表现出来的类似于解理的特性。显然,裂理不是矿物晶体固有的性质,如果矿物中不

存在定向缺陷,该矿物就不具裂理。比如,磁铁矿有时出现平行 $\{111\}$ 方向的裂理,是因为在其 $\{111\}$ 面网分布有微细的钛铁矿和钛铁晶石的出溶片晶之故。

由于矿物中的缺陷并不一定对称分布,裂理也不严格遵循晶体的对称性。裂理在少数矿物的晶体中常有出现,可作为鉴定这些矿物的辅助标志(如刚玉常有 $\{0001\}$ 或 $\{1011\}$ 裂理),也可据以推测其形成时的环境条件。

(3) 断口

当矿物遭受超过其弹性极限的外力作用(敲击、挤压等)时,沿任意方向破裂成不平整的断面,这样的破裂面称为断口(fracture)。

一般来说,矿物晶体中的化学键在三维方向强度近等时,受力后可沿任意方向破裂而出现断口,却不易形成解理;如果矿物晶体中的化学键分布明显存在强度和方向上的差异,其受力后容易沿强键方向破裂成解理面,而在垂直强键方向出现断口。显然,解理和断口的出现几率具有一定的消长关系。

与解理不同,断口在晶质矿物和非晶质准矿物及矿物集合体上都可能出现。由于某些矿物或矿物集合体的断口常呈特殊的形态,但不能体现矿物内部结构的对称性,因此断口只能作为矿物鉴定的辅助依据。

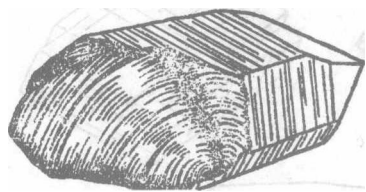


图 12-3 石英的贝壳状断口

矿物的断口常依其形态或质感进行描述。常见的断口有:
贝壳状断口(conchoidal fracture) 呈扇形或圆形、椭圆形光滑曲面,常见以曲面最低点为中心的似同心纹,形似贝壳内壁。结构均匀紧密、质地细腻的隐晶质矿物集合体(如玉髓)非晶质准矿物(如玛瑙及火山玻璃)易出现此类断口,单晶石英中也颇常见(图 12-3)。

锯齿状断口(hackly fracture) 垂直断裂面方向出现具尖锐突起的断口。金属性较强的矿物,如自然金、自然铜等,因受力时具延展性而易出现此类断口。

参差状断口(uneven fracture) 凹凸不平的断口。脆性较强的非金属矿物(如磷灰石、石榴子石、橄榄石等)和一些粒状、块状晶质,非晶质集合体)易出现此类断口。

平坦状断口(even fracture) 断面较平坦的断口。一些细粒致密的块状非金属矿物集合体如高岭石岩或非晶质集合体有时出现此类断口。

土状断口(earthy fracture) 似粘质土块的断面,呈细粉末状,对光线有漫反射效应,有时具疏松感。该类断口多属粘土矿物集合体的特征。

纤维状断口(fibrous fracture) 断面呈纤维丝状,对光线具丝绢效应。专指纤维状矿物集合体(如石棉)的断口。

2. 矿物的硬度

矿物的硬度(hardness)是矿物抵抗刻划、压入、研磨等机械作用能力的度量,通常以 H 表示。

矿物的硬度是矿物晶体化学的反映。它与组成矿物的元素种类及其堆积紧密程度和联系方式密切相关。

对于具原子晶格的矿物,由于原子间以强大的共价键相联系,其硬度通常很高,如金刚石为 10,碳硅石(α -SiC) $H \approx 10$ 。具离子晶格的矿物因其离子间的联系力在不同矿物间变化很大,其硬度随矿物不同也有很大的变化,如方钍石为 6.5,而方解石仅为 3。具金属晶格的矿物通常硬度较小,而具分子晶格和氢键型晶格的矿物硬度最小,如金属晶格的自然金硬度为 2.5~3;分子晶格的自然硫为 1~2;以氢键为主的水镁石为 2.5。

具离子晶格的矿物之所以硬度变化很大,是由离子半径、电价、配位数、结构紧密程度等所决定的。一般地,由小半径、高电价离子组成的化学键强、配位数高、结构紧密的矿物硬度较大。例如,具等型结构的菱镁矿($\text{Mg}[\text{CO}_3]$)和方解石($\text{Ca}[\text{CO}_3]$),因 $r_{\text{Mg}^{2+}}$ 为 0.066 nm, $r_{\text{Ca}^{2+}}$ 为

0.108 nm, 硬度分别为 3.5~4.5 和 3; 离子半径相近的萤石 (CaF_2) 和方钍石 (ThO_2) [$r_{\text{Ca}^{2+}}$ (Ⅷ配位) 为 0.112 nm, $r_{\text{Th}^{4+}}$ (Ⅸ配位) 为 0.105 nm], 因 Ca 为 +2 价而 Th 为 +4 价, 硬度分别为 4 和 6.5; 成分相同的方解石和文石 (同为 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$), 因其相对密度 (反映结构紧密程度) 分别为 2.74 和 2.94, Ca^{2+} 的配位数分别为 6 和 9, 其硬度分别为 3 和 3.5~4。

此外, 含水 (H_2O 或 OH^-) 矿物较不含水矿物硬度偏低, 如石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硬石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ 的硬度分别为 2 和 3~3.5。

矿物硬度的测定方法很多, 主要的有刻划法和压入法, 还有研磨法、弹跳法和摇摆法等。以下介绍前两种方法。

刻划法 是用已知固体刻划未知矿物以确定其硬度相对大小的方法。1812 年, 奥地利矿物学家 Friedrich Mohs 提出选用 10 种矿物作为标准, 用未知矿物与其刻划来确定硬度相对大小。这 10 种标准矿物是滑石、石膏、方解石、萤石、磷灰石、正长石、石英、黄玉、刚玉、金刚石, 它们对应的硬度级别分别为 1 至 10, 称作摩斯硬度计 (Mohs' Hardness)。由此获得的矿物硬度称为摩斯硬度 (简称 H_m)。本教材未加特别说明的硬度均为摩斯硬度。在矿物硬度鉴定时需首先对未知矿物的硬度值作初步估计, 再选取硬度相近的标准矿物在需鉴定矿物新鲜单晶表面逐一刻划以求得其硬度值范围。当硬度计携带不便时, 可利用人手指甲、小钢刀等粗略估计矿物硬度。人手指甲的硬度约为 2.5, 铜针约为 3, 小钢刀约为 5.5, 普通陶瓷约为 6, 玻璃约为 7。

压入法 是用金刚石角锥 (多用四方锥) 作压入头, 在矿物磨光面压入一定深度, 据所施压力与压痕面积之比确定矿物硬度值的方法。该法适合标定脆性较小而延展性较大的矿物硬度。因此法所得压痕较小, 常称作显微硬度法, 所得硬度值称维氏硬度 (Vickers hardness, 简称 H_v , 单位为 kg/mm^2)。维氏硬度值系通过实验计算所得, 其结果较刻划法更为精确。Хрущов, М. М. 提出摩斯硬度 (H_m) 与维氏硬度 (H_v) 之间大致存在以下换算关系 (金刚石不适用): $H_m = 0.675 \sqrt[3]{H_v}$ 。

矿物的硬度也能反映其对称性和异向性, 蓝晶石 {100} 各晶面上沿 c 轴和 b 轴方向的摩氏硬度分别为 4.5 和 6, {010} 和 {001} 各晶面上的硬度也随方向而异, 习称二硬石, 便是其异向性的表现。

3. 矿物的弹性与挠性

矿物在外力作用下发生弯曲变形, 撤除外力后能自行恢复原状的性质称为矿物的弹性 (elasticity); 当外力撤除后不能恢复原状的性质称为挠性 (flexibility)。

弹性和挠性是层状或链状结构矿物易表现出来的力学性质, 矿物所受外力大小和结构层或链间的键力强弱决定其呈弹性抑或挠性。如受外力作用时, 应力较集中的晶格位置上的层或链间弱键被拉长而产生拉伸变形, 若外力导致的晶格应力不足以将化学键拉长, 去除外力后, 凭借化学键本身的回缩力可使形变复原, 矿物即表现出弹性; 若外力导致的晶格应力将化学键拉长至断裂临界值时, 化学键会通过替换或调整键合离子 (称化学键位移) 而释放应力, 新键合的化学键由于没有拉伸变形而不存在回缩力, 外力去除后不能凭借化学键本身的回缩力使形变复原, 矿物便表现出挠性。若结构层或链间的键强稍大如为离子键时, 其强度能保证在一定范围 (弹性极限) 内变形而撤除外力后恢复原状, 从而使矿物呈现弹性; 若层或链间的键强太弱如为分子键时, 矿物变形后将无力恢复而表现为挠性。

片状和纤维状矿物如云母和石棉等具弹性, 石墨、辉钼矿、水镁石、绿泥石、滑石、蛭石等具挠性。鉴定粒度较大的此类矿物时, 弹性和挠性颇为有效。

4. 矿物的脆性与延展性

矿物受外力作用时易发生碎裂的性质称作脆性 (brittleness)。矿物受拉伸成丝或碾压成片的性质, 分别称为延性 (ductility) 和展性 (malleability)。矿物的延性和展性几乎总是并存的, 故合

称为延展性。

矿物显示脆性还是延展性,主要取决于其晶格中的化学键性质与强度。离子和原子晶格的矿物受外力作用强度超过其离子键和共价键的强度时,化学键断裂,显示脆性;金属晶格的矿物受到外力作用时,由自由电子形成的金属键通过及时替换键合离子(晶格滑移)来消耗晶格应力而不发生断裂,外形上变薄或伸长,显示延展性。非金属晶格矿物,如金刚石、自然硫、石英、石榴子石、方解石、萤石、石盐等显示较强的脆性;金属晶格的矿物如自然金、自然铜,金属键性较强的硫化物如辉铜矿等显示较强的延展性。显然,脆性与硬度无特定关系,是与延展性、弹性和挠性相反的性质。

进行矿物肉眼鉴定时,常用小刀刻划的方法判别其脆性和延展性。小刀刻划矿物新鲜面时若易打滑或出现粉末,则矿物具有较强的脆性;若矿物表面留下光亮的沟痕且没有或很少出现粉末,则矿物显示较强的延展性。

第三节 矿物的其他物理性质

1. 矿物的密度和相对密度

矿物单位体积的质量称作矿物的密度(density),也称真密度,量纲为 g/cm^3 。密度值可依据晶胞体积、晶胞内所含原子种类及其数量计算得出。矿物的相对密度(relative density)是指矿物在空气中的质量与 4°C 时同体积水的质量之比,属无量纲。由于 4°C 时水的密度是 1,所以矿物相对密度与真密度数值相等。

实践中相对密度的测定常常忽略水在 4°C 时和室温下的差,其方法是:用极细线将待测矿物样品钩挂于天平钩上,称出其质量(W_1),然后把悬着的样品放入盛满水的容量瓶,求得排出水的质量(W_2)。相对密度 $D = W_1/W_2$ 。

矿物的相对密度分为轻、中、重 3 个级别:

轻级 相对密度小于 2.5。石墨(2.09 ~ 2.23)、石盐(2.1 ~ 2.2)和石膏(2.3)等属轻矿物。

中等 相对密度在 2.5 ~ 4 之间。绝大多数非金属矿物如石英(2.65)、萤石(3.18)和金刚石(3.52)等具中等密度。

重级 相对密度大于 4。自然金属元素和多数硫化物类矿物如自然金(15.6 ~ 19.3)、黄铁矿(4.9 ~ 5.2)等属重矿物。

矿物的相对密度与其组成元素的相对原子质量、原子或离子的半径及结构的紧密程度有关。在等型结构的矿物中,一般来说,组成元素的相对原子质量越大而原子或离子半径越小,矿物的相对密度越大;但通常原子或离子的相对原子质量与半径正相关,矿物的相对密度变化趋势便依优势因素而异。在同质多象各变体间,配位数较高、质点排列紧密者,其相对密度较大。当矿物在较高温结晶时,形成配位数较低的晶体结构,其相对密度较小;而当矿物在较高压力下结晶时,形成配位数较高的晶格,结构堆积较为紧密,其相对密度较大。

矿物肉眼鉴定时,可用掂量比较的方法进行粗略的密度分级。

相对密度是矿物分选、鉴定的主要依据之一,它在地质作用判别和矿物标型找矿以及矿物材料开发应用方面均有重要意义。

2. 矿物的磁性

矿物的磁性(magnetism)是指矿物在外磁场作用下被磁化而表现出被外磁场吸引、排斥或对外界产生磁场的性质。矿物磁性的大小以其单位体积的磁化强度与外磁场强度之比即磁化率来表示。

从本质上讲,矿物的磁性是由其所有原子或离子中核外电子的自旋磁矩和电子绕核旋转形成的电子轨道磁矩的总和所决定的。在外磁场作用下,如果所有小磁场全部定向排列,矿物获得较高的磁化率,表现出强的磁性;如果矿物内只有少数小磁场作定向排列,表明磁化率较低,

显示弱磁性。强磁性包括铁磁性(ferromagnetism)和亚铁磁性(ferrimagnetism),弱磁性包括反铁磁性(antiferromagnetism)、顺磁性(paramagnetism)和抗磁性(亦称逆磁性、反磁性,diamagnetism)。其中,抗磁性矿物(自然银、方铅矿、金刚石、方解石、萤石等)的磁化方向与外磁场方向相反,在外磁场中略被排斥;其他矿物的磁化方向都与外磁场相同,在外磁场中被吸引,而铁磁性矿物(自然铁等)和亚铁磁性矿物(磁铁矿、磁黄铁矿等)在外磁场中既能被吸引,又能吸引铁质,合称为磁性矿物;反铁磁性矿物(自然铂、赤铁矿、方锰矿等)和顺磁性矿物(黑钨矿、普通辉石、普通角闪石、黑云母等)只能被大强度的外磁场如电磁铁所吸引,合称电磁性矿物。磁性和电磁性矿物都含有具不成对电子的过渡型离子,且不成对电子数与矿物磁性强度正相关;由惰性气体型离子和铜型离子组成的矿物都呈抗磁性。

矿物肉眼鉴定时,常用永久磁铁或磁化小刀与矿物相互作用,将矿物粗略地分为以下3级:

强磁性矿物(stronger magnetism mineral) 较大颗粒或块体能被永久磁铁所吸引的矿物,如磁铁矿。

弱磁性矿物(weaker magnetism mineral) 粉末才表现出能被永久磁铁所吸引的矿物,如铬铁矿。

无磁性矿物(non-magnetism mineral) 粉末也不能被永久磁铁吸引的矿物,如黄铁矿。

磁性是矿物十分重要的物理性质参数,它不仅是许多矿物鉴定、分选以及磁法找矿的重要依据,还是古陆和岩石圈演化、交代蚀变作用和地球表层系统环境变化的重要依据。

3. 矿物的电学性质

(1) 导电性和介电性

矿物的导电性(electric conductivity)是表征矿物传导电流能力的性质,以电阻率表征。导电能力的强弱主要取决于化学键类型。一般地说,具有金属键的矿物或多或少会表现出导电性。一些自然元素矿物和金属硫化物矿物,如自然金、自然铜、石墨、辉铜矿、镍黄铁矿等,由于其结构中存在大量自由电子而成为电的良好导体。

矿物的介电性(dielectricity)是指不导电或导电性极弱的矿物,在外电场作用下被极化而产生感应电荷的性质,常用介电常数(即电容率,dielectric constant)来表征。介电常数的大小与组成矿物的阴阳离子类型、半径、被极化的难易程度及内部结构有关。具离子键或共价键的非金属矿物,如多数氧化物、含氧盐和卤化物矿物(石英、石棉、白云母、石膏等)介电常数较大,属非导体(non conductor)或绝缘体(insulator)。

(2) 热电性

有些矿物常温下呈弱导电性,温度升高时导电性增强,为半导体(semiconductor),如黄铁矿、闪锌矿等。对半导体矿物不均匀加热时,其冷、热端产生温差电动势(也称热电动势)。半导体矿物这种由热差而产生电势的性质称为热电性(thermoelectricity),以热电系数(thermoelectric coefficient)(α ,单位 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)表示。

矿物的热电性主要受其结构中杂质元素的种类、赋存状态和晶格缺陷(如空穴、自由电子等)等因素的影响,而后者则与其形成介质的物理化学条件密切相关,因此矿物热电性的研究能够揭示其成因信息,成为许多矿床规模大小、剥蚀程度和深部远景判别的重要依据。

(3) 压电性和焦电性

当矿物受到定向压应力或张应力作用时,垂直于应力的两侧表面产生等量相反电荷,应力方向反转时,两侧表面的电荷易号,这种性质称为矿物的压电性(piezoelectricity)。具有压电性的矿物在定向压应力或张应力交替作用下将产生交变电场,这种现象称压电效应(piezoelectric effect)。若将这类矿物晶体置于交变电场中,它便发生机械伸缩,称电致伸缩(electrostriction),即反压电效应。

矿物的焦电性(pyroelectricity)是指某些电介质矿物晶体被加热或冷却时在特定结晶学方向

的两端表面产生相反电荷的性质。

压电性和焦电性是晶体因应力作用或热胀冷缩,晶格发生变形,导致正、负电荷的中心偏离重合位置,引起晶体极化而荷电的现象。因此,压电性和焦电性都只见于无对称中心而有极轴(两极无对称关系)的极性介电质晶体中。焦电性晶体包括对称型为 $L^1, L^2, L^3, L^4, L^6, P, L^22P, L^44P, L^33P, L^66P$ 的 10 个晶类。除对称型为 $3L^44L^36L^2$ 的晶类外,其他所有无对称心的介电质晶体都具压电性(共 20 个晶类)。显然,具有焦电性的晶体必有压电性,反之则未必。例如,电气石(3 m 点群)、异极矿和方硼石(均为 $mm2$ 点群)既具焦电性,又具压电性;而石英(32 点群)则仅有压电性。

压电性和焦电性除了可用于判断矿物晶体的真实对称外,压电性还广泛用于钟表、无线电、雷达和超声波探测技术,焦电性则广泛用于红外探测和热电摄像。

4. 矿物的放射性等性质

除了上述的物理性质外,矿物的放射性、吸水性、可塑性、膨胀性、挥发性、导热性,以及嗅觉、味觉、触觉、熔点等性质,在矿物鉴定、核工业和材料工业上的利用有极其重要的意义,将在涉及到的矿物中加以介绍。

思考题及习题

- 1) 矿物呈色的机制是什么? 试述矿物致色的四种主要机理。
- 2) 何谓条痕? 一般来说,如何鉴定矿物的条痕色?
- 3) 影响矿物透明度的主要因素有哪些?
- 4) 何谓矿物的光泽? 光泽分几级? 光泽分级的依据是什么? 什么是特殊光泽? 举出四种特殊光泽并予以表述。
- 5) 从本质上讲,某些矿物能够发光的机理是什么? 何谓磷光和荧光? 试述热发光的机制及其意义。
- 6) 什么是矿物的解理? 它是如何分级的? 哪些结晶学方向容易发育解理? 如何正确区分解理面与晶面? 解理和裂开有何不同?
- 7) 什么叫断口? 举出四种常见断口并描述其特征。
- 8) 如何鉴定矿物的硬度? 影响矿物硬度的主要因素是什么? 写出摩斯硬度计十种标准矿物的名称。指甲、小刀、玻璃、陶瓷各相当于几级摩斯硬度?
- 9) 试述矿物脆性和延展性、弹性和挠性的本质。
- 10) 何谓矿物的磁性? 如何鉴定矿物的磁性? 简要阐述矿物导电性、压电性、焦电性和放射性的概念。

第十三章 矿物的化学成分

本章概要

- 1) 元素丰度;地壳元素丰度与矿物的分布。
- 2) 元素的离子类型、特征;各类离子在周期表中的位置。
- 3) 矿物的晶体化学式书写规则及其计算。
- 4) 胶体矿物及其特性。
- 5) 吸附水(胶体水)、层间水、沸石水、结晶水、结构水;各种水在矿物中的赋存状态、位置、逸出条件、对矿物物理性质的影响、在矿物晶体化学式中的表示。

化学成分是一种矿物区别于它种矿物的主要依据之一,是矿物物理和化学性质的内因。许多矿物对人类的有用性和有害性很大程度上源于其化学成分特征。按照矿物的定义,同种矿物的化学成分应当是一定的,但由于形成条件不同又可在一定范围内变化,正是这种变化性能提供重要的成因信息。

第一节 地壳化学元素丰度及其矿物学意义

元素在地壳中的丰度(abundance)是指元素在地壳中的平均百分含量,常以克拉克(clarke)值来表示。目前已知地壳中的元素近 100 种,它们的地壳丰度相差最高达 10^{17} 倍,分布也极不均匀。克拉克值最大的 8 种元素如表 13-1,其总和达到 98.5%。其中,氧和硅离子所占比例极高,若考虑离子半径而把质量百分比换算为体积百分比,则氧离子占地壳总体积的 93.77%。由此可知,地壳总体上看是由其他离子充填其空隙的氧离子堆积体。

表 13-1 地壳中丰度居前八位的元素克拉克值 ($w_B/\%$)

元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg
质量克拉克值	46.6	27.72	8.13	5.00	3.63	2.83	2.59	2.09

(据 Mason, B. and Moore, C. B., 1982)

系统研究显示,地壳中常见矿物的化学组成主要是上述 8 种元素,丰度极低的元素如氦等形成的矿物在地壳很少见到。这说明,地壳元素的丰度直接影响着矿物的种类、含量和分布。

当然,地壳中元素之间彼此结合形成矿物,并非简单地由元素丰度值决定,还与其地球化学性质有关。由于元素的核外电子层数、最外层电子构型及原子半径、电负性等的不同,元素的化学活性也不同。有的丰度虽低,却易和其他元素结合形成矿物,如 Au, Ag, Hg 等,称聚集元素(accumulative element);有的丰度不低,而惰性很大,不易和其他元素结合成矿物,如 Ga, Ge, In, Rb, Cs 等,称分散元素(dispersed element)。

第二节 元素的离子类型

如前所述,地壳中的元素彼此能否结合形成矿物,主要取决于元素核外电子层数和最外层的电子构型。按照最外层电子构型,通常把元素化合后形成的离子划分为如下 3 种类型(表 13-2)。

1. 惰性气体型离子

惰性气体性离子(inert-gastypeion)指最外电子层具 8 个或 2 个电子,构型与惰性气体原

140

族 周期	I A		II A		情性气型离子 亲氧性过渡型的离子 亲硫性过渡型的离子 铜型离子										III A										IV A										V A										VI A										VII A										0		电子层		电子数																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
	1	H 1.007 94(7)	2	Li 6.941(2)	3	Be 9.012 182(3)	4	B 10.811(7)	5	C 12.011(7)	6	N 14.006 74(4)	7	O 15.999 4(3)	8	F 18.998 403 2(5)	9	Ne 20.179 7(6)	10	Na 22.989 770(2)	11	Mg 24.305 0(6)	12	Al 26.981 538(2)	13	Si 28.085 5(3)	14	P 30.973 76(2)	15	S 32.06(6)	16	Cl 35.45(3)	17	Ar 39.948(1)	18	K 39.098 3(1)	19	Ca 40.078(4)	20	Sc 44.955 910(6)	21	Ti 47.867(1)	22	V 50.941 5(1)	23	Cr 51.996 1(6)	24	Mn 54.938 045(3)	25	Fe 55.845(2)	26	Co 58.933 195(5)	27	Ni 58.693 4(2)	28	Cu 63.546(3)	29	Zn 65.38(2)	30	Ga 69.723(1)	31	Ge 72.630(8)	32	As 74.921 6(2)	33	Se 78.96(4)	34	Br 79.904(1)	35	Kr 83.80(1)	36	Rb 85.467 8(3)	37	Sr 87.62(2)	38	Y 88.905 85(2)	39	Zr 91.224(2)	40	Nb 92.906 38(2)	41	Mo 95.94(1)	42	Tc 98.906 2(1)	43	Ru 101.07(2)	44	Rh 102.905 50(2)	45	Pd 106.905 1(2)	46	Ag 107.868 2(1)	47	Cd 112.411(8)	48	In 114.818(1)	49	Sn 117.304(7)	50	Sb 121.757(1)	51	Te 127.60(3)	52	I 126.904 47(3)	53	Xe 131.29(2)	54	Cs 132.905 45(2)	55	Ba 137.327(2)	56	La 138.905 32(2)	57	Ce 140.116(1)	58	Pr 140.907 65(2)	59	Nd 144.24(3)	60	Pm 144.912 8(2)	61	Sm 150.36(2)	62	Eu 151.964(1)	63	Gd 157.25(3)	64	Tb 158.925 34(2)	65	Dy 162.50(3)	66	Ho 164.930 33(2)	67	Er 167.259(1)	68	Tm 168.934 21(2)	69	Yb 173.04(4)	70	Lu 174.967(1)	71	La 175.043(1)	72	Ce 177.043(1)	73	Pr 178.043(1)	74	Nd 179.043(1)	75	Pm 180.947 8(1)	76	Sm 180.947 8(1)	77	Eu 181.934 8(2)	78	Gd 187.941(1)	79	Tb 188.905 8(1)	80	Dy 188.905 8(1)	81	Ho 188.905 8(1)	82	Er 187.941(1)	83	Tm 188.905 8(1)	84	Yb 187.941(1)	85	Lu 174.967(1)	86	Hf 178.49(2)	87	Ta 180.947 8(1)	88	W 183.84(1)	89	Re 186.207(1)	90	Os 190.23(1)	91	Ir 192.22(1)	92	Pt 195.08(2)	93	Au 196.966 57(1)	94	Hg 200.59(2)	95	Tl 204.38(2)	96	Pb 207.2(1)	97	Bi 208.980 4(1)	98	Po 209(1)	99	At 210(1)	100	Rn 222(1)	101	Fr 223(1)	102	Ra 226(1)	103	Ac 227(1)	104	Th 232.037 7(4)	105	Pa 231.036 8(2)	106	U 238.028 91(3)	107	Np 237.048 1(2)	108	Pu 244.064 2(2)	109	Am 243.061 3(2)	110	Cm 247.070 3(2)	111	Bk 247.070 3(2)	112	Cf 251.08(2)	113	Es 252(1)	114	Fm 257(1)	115	Mendelevium 258(1)	116	Nobelium 259(1)	117	Lr 262(1)	118	Uue 262(1)	119	Uub 262(1)	120	Uut 262(1)	121	Uuq 262(1)	122	Uus 262(1)	123	Uuh 262(1)	124	Uuo 262(1)	125	Uuq 262(1)	126	Uus 262(1)	127	Uuh 262(1)	128	Uuo 262(1)	129	Uuq 262(1)	130	Uus 262(1)	131	Uuh 262(1)	132	Uuo 262(1)	133	Uuq 262(1)	134	Uus 262(1)	135	Uuh 262(1)	136	Uuo 262(1)	137	Uuq 262(1)	138	Uus 262(1)	139	Uuh 262(1)	140	Uuo 262(1)	141	Uuq 262(1)	142	Uus 262(1)	143	Uuh 262(1)	144	Uuo 262(1)	145	Uuq 262(1)	146	Uus 262(1)	147	Uuh 262(1)	148	Uuo 262(1)	149	Uuq 262(1)	150	Uus 262(1)	151	Uuh 262(1)	152	Uuo 262(1)	153	Uuq 262(1)	154	Uus 262(1)	155	Uuh 262(1)	156	Uuo 262(1)	157	Uuq 262(1)	158	Uus 262(1)	159	Uuh 262(1)	160	Uuo 262(1)	161	Uuq 262(1)	162	Uus 262(1)	163	Uuh 262(1)	164	Uuo 262(1)	165	Uuq 262(1)	166	Uus 262(1)	167	Uuh 262(1)	168	Uuo 262(1)	169	Uuq 262(1)	170	Uus 262(1)	171	Uuh 262(1)	172	Uuo 262(1)	173	Uuq 262(1)	174	Uus 262(1)	175	Uuh 262(1)	176	Uuo 262(1)	177	Uuq 262(1)	178	Uus 262(1)	179	Uuh 262(1)	180	Uuo 262(1)	181	Uuq 262(1)	182	Uus 262(1)	183	Uuh 262(1)	184	Uuo 262(1)	185	Uuq 262(1)	186	Uus 262(1)	187	Uuh 262(1)	188	Uuo 262(1)	189	Uuq 262(1)	190	Uus 262(1)	191	Uuh 262(1)	192	Uuo 262(1)	193	Uuq 262(1)	194	Uus 262(1)	195	Uuh 262(1)	196	Uuo 262(1)	197	Uuq 262(1)	198	Uus 262(1)	199	Uuh 262(1)	200

子一样的离子。在周期表中,位于第 I A, II A, VII A 各主族和第 2、3 周期元素(除 H 和惰性气体原子外)多属于该类型离子。这类元素电离势较低,离子半径较大,易与氧结合成氧化物或含氧盐矿物,所以也常称作亲氧元素。形成的矿物多为造岩矿物所以也称亲石元素(lithophile element)。

2. 铜型离子

铜型离子(chalcophile type ion)指最外层电子有 18 或 $18+2$ 个,构型与 Cu^+ 最外电子层相同的离子。在周期表中,位于第 4、5、6 周期之 IB, II B, III A—VI A 各族元素均属铜型离子。这类元素电离势较高,离子半径较小,极化能力强,易与硫结合成硫化物或其类似化合物矿物,亦称作亲硫元素或造矿元素(ore-forming element)。

3. 过渡型离子

过渡型离子指最外层电子层为 9~17 个电子的不稳定离子。周期表中第 4、5、6 周期 III B—VII B 及 VIII 族,序号 <104 的元素属过渡型元素。这类离子中, Mn 族左侧者常表现出与惰性气体型离子类似的性质,为亲氧性过渡型离子;其右侧者则表现出与铜型离子类似的性质,为亲铜性过渡型离子。

第三节 矿物晶体化学式

一、矿物晶体化学式的书写

矿物的化学成分可以两种化学式表示。其一是只顺序表示组成矿物的元素种类和数量比,称实验式(experimental formula),如白云母的实验式写作 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$;其二是不但表示组成矿物的元素种类和数量比,还以一定的规则表示元素在晶体结构中的配置关系,称结构式(structural formula)或晶体化学式(crystallochemical formula),如白云母的晶体化学式写作 $\text{K} \{ \text{Al}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \}$ (元素在结构中的配置关系见层状硅酸盐部分)。后者是目前矿物学中普遍采用的方式,其一般的书写规则如下:

1) 阳离子在前,阴离子或络阴离子在后。呈类质同象的各阳离子用圆括号括起来,依前多后少次序排列并用逗号隔开;络阴离子用方括号括起来,如橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 [\text{SiO}_4]$;硅灰石 $\text{Ca}_3 [\text{Si}_3\text{O}_9]$ 。

2) 对于复盐矿物,其阳离子按碱性由强至弱顺序书写,若碱性相同时,按离子电价由低至高顺序书写。如白云石 $\text{CaMg} [\text{CO}_3]_2$ (Ca^{2+} 碱性强于 Mg^{2+}),磁铁矿 FeFe_2O_4 (前面的铁离子是 +2 价,后面是 +3 价)。

3) 如存在附加阴离子,将其写在主阴离子或主络阴离子之后,如氟磷灰石 $\text{Ca}_5 [\text{PO}_4]_3 \text{F}$ 。

4) 矿物中的水分子以 H_2O 形式写在最后,并用圆点与前面的组分隔开,水分子前写上水的系数,若含水量不定,系数记为 n 。如石膏 $\text{Ca} [\text{SiO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,方沸石 $\text{Na}_2 [\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,蛋白石 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。若水以 $(\text{OH})^-$ 形式存在时,按一般附加阴离子对待,如黄玉 $\text{Al}_2 [\text{SiO}_4] (\text{F}, \text{OH})_2$ 。

5) 若结构比较复杂,结构较为紧密的成分用括号括在一起,以示结构的层次。如白云母 $\text{K} \{ \text{Al}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \}$, [] 中的成分构成硅氧骨干, { } 中的成分构成结构单元层。类质同象组分用 () 括起来表示,其具体方法见“晶体化学”。

二、矿物晶体化学式的计算

矿物的化学成分是可以在一定范围内变化的。在实际工作中,通常要求根据单矿物的化学成分分析数据(一般以元素或氧化物的质量分数 $w_b/\%$ 给出,允许误差 $\leq 1\%$) 计算矿物的晶体化学式,以获得实际矿物的成分特征,从而对矿物、岩石或矿床的成因进行探讨,对矿床的找矿远景进行分析。

矿物晶体化学式有多种计算方法,均遵循占位离子数最合理、总电价近平衡的原则。阴离

子法和阳离子法是最常用的两种方法,简要介绍如下。

1. 阴离子法

本法是基于已知矿物晶体化学通式,阴离子作最紧密堆积,在单位分子内数目不变而以其为基数进行晶体化学式计算的方法。含氧盐和氧化物矿物的晶体化学式就可以单位分子内氧的数目为基数进行计算,称为氧原子法。现以某单斜辉石(化学通式为 $XY[Z_2O_6]$)为例(表 13-3),说明按氧原子法计算矿物晶体化学式的步骤。

表 13-3 按阴离子法计算某单斜辉石晶体化学式

1	2	3	4	5	6	7	8
组分	质量分数 $w_B/\%$	修正后的质量 分数 $w_B/\%$	分子量	摩尔数	氧原子数	阳离子数	单位分子中 阳离子数
SiO ₂	52.50	52.47	60.08	0.8745	1.7490	0.8745	1.9242
TiO ₂	0.72	0.72	79.90	0.0090	0.0180	0.0090	0.0198
Al ₂ O ₃	2.54	2.54	101.94	0.0249	0.0747	0.0498	0.1096
Fe ₂ O ₃	1.81	1.81	159.70	0.0113	0.0339	0.0228	0.0502
FeO	1.95	1.95	71.85	0.0271	0.0271	0.0271	0.0596
MnO	0.64	0.64	70.94	0.0090	0.0090	0.0090	0.0198
MgO	14.97	14.95	40.30	0.3715	0.3715	0.3715	0.8174
CaO	24.38	24.36	56.08	0.4347	0.4347	0.4347	0.9565
Na ₂ O	0.56	0.56	61.98	0.0090	0.0090	0.0180	0.0396
H ₂ O ⁻	0.11						
总和	100.18	100.00			ΣO = 2.7269		

注:矿物的化学全分析数据据徐登科,1979。

1) 检查化学分析结果是否符合精度要求。如本例第 2 列, H₂O⁻ 为吸附水,不参加计算,其他各组分质量分数总和(Σ w_B)为 100.07%,符合精度要求。必要时进行修正,如本例第 3 列。

2) 查出各组分相对分子质量,如本例第 4 列。

3) 将各组分的质量分数($w_B/\%$)除以该组分的相对分子质量,求各组分的摩尔数,如本例第 5 列。

4) 用各组分的摩尔数乘以其氧原子系数得到各组分的氧原子数,如本例第 6 列。

5) 用各组分的摩尔数乘以其相应的阳离子的系数,得各组分的阳离子数,如本例第 7 列。

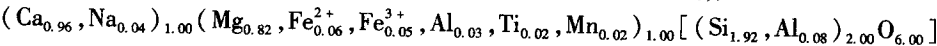
6) 将各组分的氧原子数相加得各组分的氧原子数总和 ΣO。

7) 以矿物单位分子(即通式)中的氧原子理论数 $O_{f.u.}$ (本例为 6)除以氧原子数总和 ΣO,得换算系数(即 $O_{f.u.}/\Sigma O$)。本例为 $6/2.7269 = 2.2003$ 。

8) 以各组分的阳离子数乘以换算系数得单位分子中的阳离子数,如本例第 8 列。

9) 据类质同象理论和矿物化学通式,将各阳离子分配到相应的晶格位置,如本例中的 X、Y、Z 位。此处注意 Al 占据两种晶格位置,分配时一般优先考虑配平替代 Si 的四面体位置,即替代 Si 四面体位置的 Al 为 $2.00 - 1.92 = 0.08$,其余分配到八面体位置。

10) 进行电价平衡检验计算,基本平衡时写出矿物的晶体化学式,如



氧原子法适于不含水的氧化物和含氧盐矿物晶体化学式计算。对含 OH⁻、F⁻、Cl⁻、S²⁻ 等附加阴离子的矿物,可采用阳离子法进行计算。

2. 阳离子法

本法考虑到矿物结构中小空隙晶格位上占据的高电价、小半径、低配位阳离子数目较固定,而以其为基数进行晶体化学式的计算。阳离子法对于成分和结构较复杂的链状、层状硅酸盐矿物的化学式计算较为适用。下面以黑云母(表13-4)为例,说明按阳离子法计算晶体化学式的步骤。

表 13-4 按阳离子法计算某黑云母晶体化学式

1	2	3	4	5	6	7
组分	质量分数/ $w_B/\%$	修正后的质量 分数/ $w_B/\%$	分子量	摩尔数	阳离子数	单位分子中阳 离子数
SiO ₂	38.16	38.13	60.08	0.6347	0.6347	2.9053
Al ₂ O ₃	12.80	12.79	101.96	0.1255	0.2509	1.1485
TiO ₂	3.56	3.56	79.90	0.0445	0.0445	0.2038
Fe ₂ O ₃	2.57	2.57	159.68	0.0161	0.0322	0.1472
FeO	12.17	12.16	71.85	0.1693	0.1693	0.7748
MnO	0.08	0.08	70.94	0.0011	0.0011	0.0052
MgO	16.14	16.13	40.30	0.4002	0.4002	1.8319
CaO	0.28	0.28	56.08	0.0050	0.0050	0.0228
Na ₂ O	0.22	0.22	61.98	0.0035	0.0071	0.0325
K ₂ O	9.56	9.55	94.24	0.1014	0.2027	0.9280
H ₂ O ⁺	2.31	2.31	18.02	0.1281	0.2562	1.1727
F	2.10	2.10	19.00	0.1104		
Cl	0.12	0.12	35.45	0.0034		
总和	100.07	100.00			$\Sigma Me = 1.7477$	

注:矿物化学全分析数据见徐登科,1979。

1) 检查化学分析数据是否符合精度要求,如本例第2列。必要时进行修正,如本例第3列。

2) 查出各组分的相对分子质量,如本例第4列。

3) 用各组分的质量分数($w_B/\%$)除以其相应的分子量,求各组分的摩尔数,如本例第5列。

4) 将各组分的摩尔数乘以其各自的阳离子的系数,得各组分的阳离子数,如本例第6列。

5) 按类质同象理论和矿物化学通式,将各阳离子分配到适当的晶格位置上,求出作为基准的结构位置上各阳离子数之和 ΣMe ,如本例为1.7675。

6) 由矿物化学通式中基准位置上的阳离子理论数(本例为8)除以 ΣMe 得换算系数(即 $8/\Sigma Me$),如本例为4.5262。

7) 将各组分的阳离子数乘以换算系数得矿物单位分子中各阳离子数,如本例第7列。

8) 矿物的阴离子总数采用通式中的理论值[本例($O^{2-} + OH^- + F^- + Cl^-$) = 12]。对于具附加阴离子[本例中($OH^- + F^- + Cl^-$) = 2]的矿物,依据电价平衡原则,分别计算各种阴离子的数目。本例中首先按照阳离子 H^+ 求得 OH^- 数量,再按照阴离子法求得 F^- 和 Cl^- 的数量,计算结果发现附加阴离子($OH^- + F^- + Cl^-$)之和小于理论值2,说明还有少量附加阴离子 O^{2-} 存在。以阴离子总数(本例为2)减去($OH^- + F^- + Cl^-$)之和即得附加阴离子 O^{2-} 的数量。

9) 进行电价平衡检验计算,可以写出矿物的晶体化学式,如($K_{0.926}, Na_{0.032}, Ca_{0.023}$)_{1.00} ($Mg_{1.829}, Fe_{0.773}^{2+}, Mn_{0.005}, Fe_{0.147}^{3+}, Al_{0.045}, Ti_{0.203}$)_{3.00} [($Si_{2.899}, Al_{1.101}$)_{4.00} O_{10}] ($OH_{1.17}, F_{0.491}, Cl_{0.015} O_{0.324}$)_{2.00}

第四节 矿物化学组成的计量特性及其变化

在理想物理化学环境中形成的矿物,其各元素间满足一定的比例关系,这种关系称定比定律或倍比定律。矿物化学成分间满足定比或倍比定律的性质称作矿物的化学计量性(stoichiometry)。

在自然界,只有很少矿物的基本组成成分能严格服从定比或倍比定律。类质同象是使矿物中基本成分的比例关系偏离其计量特性的主要原因。鉴于呈类质同象各元素所处结构位置相同,处于不同结构位的元素比多能服从定比或倍比定律,因此多数矿物仍能认为是化学计量矿物(stoichiometric mineral)。例如,橄榄石($\text{Mg,Fe}_2[\text{SiO}_4]$)中,不论Fe和Mg的含量如何,二者之和与 $[\text{SiO}_4]$ 之间必然满足2:1的关系,为化学计量矿物。

变价元素存在是造成矿物中基本成分偏离计量性的又一原因。由于在矿物形成过程中氧化还原条件发生变化,一些变价元素呈现不同价态,为维持电中性,矿物中便出现空位或填隙等缺陷而使其基本化学组成偏离理想的定比或倍比关系,这种矿物称非化学计量矿物(nonstoichiometric mineral)。如磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)和方铁矿(Fe_{1-x}O)均是典型的非化学计量矿物。

自然界非化学计量的矿物是很少的,但是这些非化学计量特性恰恰记录并反映了矿物形成过程中物理化学条件的变化,利用这些非化学计量特性对物理化学过程的敏感记录可以很好地解析矿物的成因历史。例如,与金矿物共生的黄铁矿(理想化学式为 FeS_2),其基本化学组成(Fe和S)的非化学计量性能指示金的成矿深度和矿床剥蚀深度,当 $n(\text{Fe})/n(\text{S} + \text{As})$ 值明显大于0.5时形成深度小,而 $n(\text{Fe})/n(\text{S} + \text{As})$ 值小于或略大于0.5时成矿深度大(Новгородова, М. И. 等,1980)。磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)和方铁矿(Fe_{1-x}O)中的 x 值越大,其形成时的氧逸度通常越高。

第五节 胶体矿物及其组成

胶体(colloid)是一种或多种物质的微粒(直径约为1~100 nm)分散在另一种物质中构成的细分散体系。前者为分散质,后者为分散媒,它们均可以气、液、固三相存在。若分散质的量远大于分散媒,称胶凝体(gel);反之称胶溶体(sol)。分散媒为水而分散质为固相的胶凝体为水胶凝体。

胶体矿物(colloidal mineral)绝大多数为天然形成的水胶凝体,其中的水称为胶体水(colloidal water),分散质称胶体微粒。在胶体矿物中分散质和胶体水的量比不定。严格说来,胶体矿物并不是真正意义上的矿物,它不是单一相体系而是多相体系,其固相的分散质可以为晶质也可为非晶质。如分散质为晶质时,可将胶体矿物看成纳米矿物与不定量的吸附水构成的混合体系。蛋白石($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)便是典型的胶体矿物,褐铁矿、硬锰矿、铝土矿、胶磷矿、表生菱锌矿等都属胶体矿物或胶体矿物老化的产物。

胶体矿物通常是由胶溶体不断减少分散媒或增加分散质而形成的。胶溶体向胶凝体转化的过程就是胶体中分散质颗粒杂乱堆积的过程,所以,从本质上说,胶体矿物的内部结构不是结晶体,但某些较大的胶体粒子可能是结晶质的。在这种情况下,胶体矿物的形态和诸多物理性质表现为明显非晶质性,但在显微镜观察时,其局部却显示明显的结晶光学特征。

胶体矿物有几个很重要的特点:

1) 由于分散质颗粒极为细小,单位体积的胶体矿物中分散质颗粒数量极大,因而胶体矿物的比表面积大,表面张力也极大,其形态多为球状或半球状。

2) 由于分散质颗粒表面存在大量断键,表面电荷不平衡,表面能很高,有相互整合而平衡电荷的趋向,因而胶体矿物很不稳定,随时间推移很易脱水聚合而转化为隐晶质甚至显晶质矿物。这种转化称为胶体的老化或陈化。

3) 由于胶体微粒表面电荷不平衡,比表面积很大,因而其吸附能力很强。又由于不同胶体微粒性质不同,其表面电性正负也不同,对荷电粒子(并不仅仅是离子)的吸附也具有选择性。但被吸附粒子的半径大小、电价高低等都不影响胶体矿物对它们的吸附,介质中被吸附粒子的多少是决定胶体矿物吸附量的主要因素。

第六节 矿物中水的赋存状态

大多数矿物在形成过程中有水的参与,所以许多矿物中常以某种方式含有一定量的水。不同矿物中水的含量、存在形式不同,对矿物物理化学性质的影响也不同。

依据矿物中水的存在形式及其与晶体结构的关系,常常将矿物中的水划分为吸附水、层间水、沸石水、结晶水和结构水 5 种类型。

1. 吸附水

机械地吸附于矿物颗粒表面或裂隙中的分子水(H_2O)称作吸附水(hygroscopic water)。该类水可呈气态、液态或固态,不进入矿物晶格,不属于矿物的化学组成,不写入晶体化学式。其含量随环境温度和湿度的不同而变化,在常压下被加热到 $100^\circ C$ 以上时则可全部逸出且不破坏矿物晶格。

胶体水是一类特殊的吸附水。由于胶体比表面积大,表面能高,部分胶体水分子有可能极化并与胶体微粒间形成一定的键合关系而有较强的吸附力,需在约 $250^\circ C$ 时才能全部逸出。胶体水含量不定,但却是胶体矿物的必要组成成分,必须写入其化学式。如蛋白石 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 中的胶体水分子的量就是不确定的数值。

2. 层间水

层间水(interlayer water)特指存在于层状硅酸盐结构单元层间的分子水(H_2O)。层状硅酸盐结构单元层间存在较大空隙,有水分子进入并滞留其中的空间条件;此外,上下结构单元层本身电荷未达平衡而显示的过剩负电荷和结构层间其他阳离子的吸附作用(成水合阳离子)是水分子进入和滞留的动力学条件。不同矿物结构层间隙大小和吸引水分子的动力学条件不同,层间水的含量也有明显差异;相同矿物在不同环境条件下其层间水的量也不同,环境温度降低或湿度增大时层间水的量较高。

层间水的逸出温度较低,常压下约 $110^\circ C$ 左右。层间水逸出后结构单元层间距会减小,表现为与结构单元层方向垂直的晶胞参数 c_0 变小。此外,脱除层间水的矿物相对密度和折射率会相应增大。反之,湿度较高时水分子再次进入层间也能引起矿物的反向变化。比如,蒙脱石在常温下可吸取超过自身体积几倍甚至十几倍的水进入结构单元层间,使 c_0 值显著增大,表现出显著的吸水膨胀性;蛭石被加热时,层间水气化,蒸汽压将结构单元层间隙撑开可达 40 倍, c_0 值急剧变大,表现出强烈的热膨胀性。

虽然层间水不是矿物的固定组成成分,但其存在与否对矿物结构有一定影响,故也可写入晶体化学式。如蒙脱石 $(Na, Ca, K)(H_2O)_{0-4}\{(Al_{2-x}, Mgx)_2[(Si, Al)_4O_{10}](H_2O)_2\}$ 和蛭石 $(Mg, Ca)_{0.3-4.5}(H_2O)_n\{(Mg, Fe^{3+}, Al)_3[(Si, Al)_4O_{10}](H_2O)_2\}$ 矿物中的层间水。

3. 沸石水

沸石水(zeolitic water)特指存在于沸石族矿物结构孔道中的分子水(H_2O)。在低温潮湿环境中沸石水的量较高,反之则较低。由于沸石水在矿物中只能占据结构孔道这种特定位置,其含量便有一上限值,且上限值与其他组分的关系符合定比定律。

沸石水与孔道壁离子有弱的静电吸引,但不同孔道或同种孔道不同区域的静电引力有显著不同,因而沸石水的逸出温度有很大差别($80 \sim 400^\circ C$)。一般来说,沸石水逃离或再次吸入时不会引起矿物晶体结构的破坏,但与通道壁关系密切的水分子脱出时可能引起局部晶格的改变。

与层间水相同,沸石水逸离前后矿物的某些物理性质将发生变化,如脱除沸石水后,矿物的透明度和折射率会增大,相对密度将减小。

沸石水虽可自由出入矿物通道,但其上限与矿物其他组分之间有固定的比例关系,故也可写入晶体化学式,如钠沸石的晶体化学式可写作 $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

4. 结晶水

结晶水(crystallization water)指在矿物中占据特定晶格配位位置的分子水(H_2O)。结晶水在矿物中的量是一定的,与其他组分呈固定比例关系。

结晶水因受晶格的束缚,其逸出温度一般为 $200 \sim 600^\circ\text{C}$,但在有些矿物中可低于 100°C ,还可呈分步逸出。结晶水逸出后原矿物将转变为新的矿物,例如,石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 可全部逸出,变为硬石膏,对称从单斜变为斜方;三斜晶系的胆矾 $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 30°C 时脱失 2 个结晶水成为单斜晶系的三水胆矾 $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,在 100°C 时变为单斜晶系的一水硫酸铜 $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$,至 400°C 时则变为斜方晶系的铜靛石 $\text{Cu}[\text{SO}_4]$ 。

由于结晶水不但占据确定的晶格位置,在一定矿物中的量比也确定,其逸出将导致新相形成,属于矿物的固定化学组成,因此必须写入矿物的晶体化学式。其书写规则是,在 H_2O 分子前写上系数,置于分子式最后,以圆点与前面隔开,如上述之石膏、胆矾等。

5. 结构水

结构水(constitution water)指占据矿物晶格中确定配位位置的 $(\text{OH})^-$ 、 H^+ 或 $(\text{H}_3\text{O})^+$ 离子,以 $(\text{OH})^-$ 为最常见。这种水在晶体结构中的作用等同于阴、阳离子,与其他组分有固定的量比关系。

结构水与矿物中其他组分的联系十分紧密,其逸出温度高达 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 。如果结构水逸出,原矿物即完全解体。

结构水是矿物的固有组分,必须写入矿物的晶体化学式。其书写规则等同于其他离子。如 $(\text{OH})^-$ 按一般附加阴离子位置书写, H^+ 或 $(\text{H}_3\text{O})^+$ 则按一般阳离子的位置书写,如高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$,水云母 $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$,天然碱 $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。

从上述 5 种水的性质来看,结构水并非真正的“水”,而层间水和沸石水则是介于吸附水和结晶水之间的过渡型水,因而在晶体化学式中可写可不写。

思考题及习题

1) 什么是元素的丰度?试述元素丰度的矿物学意义。地壳中丰度最高的八种元素是哪些?它们之和约占地壳总质量的多少?

2) 组成矿物的元素离子分几种类型?依据什么?它们的矿物学意义何在?

3) 何谓晶体化学式?简述它的书写规则。实际矿物晶体的化学式是如何计算的?举例说明。

4) 胶体矿物具有哪些特性?举例说明之。

5) 水在矿物中有几种存在方式?它们与晶体结构的关系如何?举例说明。

第十四章 矿物的命名与分类

本章概要

- 1) 矿物命名的原则;矿物中文名称与矿物内外属性、成因及用途的联系。
- 2) 矿物晶体化学分类依据与分类体系。

第一节 矿物的命名

矿物的命名迄今尚无统一原则,或依矿物特征形态、物理性质、化学成分等固有属性命名,或依矿物的发现地或研究者命名。其中,以成分为主,辅以物性和形态等特征的命名能起到顾名思义的作用,是较好的命名依据,在矿物名称中较常见。但是,侧重矿物某方面特征的名称也很普遍(表 14-1)。

表 14-1 矿物命名举例

命名依据	举 例
形态	十字石(十字双晶)、方柱石(柱状)、石榴子石(石榴子形态)
物理性质	橄榄石(橄榄绿色)、孔雀石(孔雀绿色)、方解石(菱面体解理)、重晶石(相对密度较大的透明矿物)
化学成分	自然金、自然铜、自然硫、钛铁矿(FeTiO_3)、铬铁矿(FeCr_2O_4)、三水铝石($\text{Al}(\text{OH})_3$)、水锰矿($\text{MnO}(\text{OH})$)、锆石($\text{Zr}[\text{SiO}_4]$)
物理性质 + 形态	红柱石(浅红色,柱状)、绿柱石(绿色,柱状)
物理性质 + 化学成分	黄铁矿(铜黄色, $\text{Fe}[\text{S}_2]$)、黄铜矿(铜黄色, CuFeS_2)、方铅矿(立方体, PbS)、闪锌矿(半金属光泽, ZnS)、铜蓝(CuS ,蓝色)、白钨矿($\text{Ca}[\text{WO}_4]$)、蓝铜矿($\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$)、菱镁矿(菱面体解理, $\text{Mg}[\text{CO}_3]$)、菱铁矿(菱面体解理, $\text{Fe}[\text{CO}_3]$)
化学成分 + 形态	钙铝榴石($\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$),石榴子形态)
人名	鸿钊石、张衡矿、尤什津矿
地名	香花石、高岭石、包头矿、长城矿

矿物的中文名称中“石”、“矿”、“玉”、“晶”、“砂”、“华”、“矾”等是常见的词缀,它们多能准确反映矿物的一些特征。其中,呈金属光泽或主要用于提炼金属元素的矿物,一般称为××矿,如方铅矿、菱铁矿等;具非金属光泽的矿物大多命名为××石,如方解石、孔雀石等;晶莹剔透洁净无暇的宝石类矿物称××晶,如水晶、黄晶等;一些宝玉石类矿物称作××玉,如刚玉、黄玉、硬玉等;常以细小颗粒产出的矿物称×砂,如辰砂、毒砂等;地表次生的松散状矿物称×华,如钼华、钼华等;易溶于水的硫酸盐矿物常称之为×矾,如胆矾、黄钾铁矾等。

2007 年地质出版社出版、何明跃主编的《新英汉矿物种名称》收录了 2000 年底发表的 3873 种矿物,是目前较全面系统规范的矿物名称工具书。2001 年至今国际新矿物命名委员会公布的新矿物又有 100 余种,我国新矿物与矿物命名专业委员会已陆续在《矿物学报》、《岩石矿物学杂志》等刊物发表。

第二节 矿物的分类

科学分类是认识事物的便捷途径。目前已知的矿物已多达 4000 余种,将成分、结构和性质相近的矿物归并在一起,对于他们的系统学习和研究十分必要。矿物的分类方案很多,其中比较有意义的分类有以矿物中元素的地球化学性质为依据的地球化学分类和以矿物的产状和形成条件为依据的成因分类。鉴于元素性质和矿物成因的认识不易取得共识,属于研究性分类,不宜作为系统矿物的分类方案。另一方面,由于矿物化学成分与晶体结构能够决定矿物的性质并在某种程度上反映其形成条件和自然界元素结合规律,且易于取得共识,以晶体化学为依据的分类便成为目前矿物学界广泛采用的矿物分类方案。

矿物的晶体化学分类体系包括大类、类、族、种 4 个基本层次,依据各类别中矿物种的多少和晶体化学变化情况,还常分出亚类、亚族、亚种及变种或异种等亚层次(表 14-2)。

表 14-2 矿物的晶体化学分类体系

级序	划分依据	举例
大类	单质和化合物类型	含氧盐矿物
类	阴离子或络阴离子种类	硅酸盐矿物
亚类	强键分布和络阴离子结构	岛状硅酸盐矿物
族	晶体结构型和阳离子性质	辉石
(亚族)	阳离子种类和结构对称性	单斜辉石
种	一定的晶体结构和化学成分	普通辉石
(亚种)	完全类质同象系列中的端员组分比例	
(变种或异种)	形态、物性、成分微小差异	钛辉石

本书在矿物分类方面做了较多的改革尝试。在大类划分方面,本书未沿用以往教材划分自然元素、硫化物及其类似化合物、氧化物与氢氧化物、含氧盐、卤化物等 5 个矿物大类的方案,而是充分考虑地球生物学和生命矿物学发展的新趋势,增加了“有机矿物大类”,以便于相关研究有据可依,使初学者建立有机矿物的概念;另外,考虑到以往教材中归属于“自然元素矿物”大类的氮化物、碳化物、硅化物等矿物与本大类作为单质矿物的名称不符,且在地幔和宇宙其他天体研究中占有突出地位,本书将这些所谓自然元素的“类似物”剥离出来增设了“合金矿物大类”,以便反应这些矿物在成分和结构上的特殊性,反映矿物学向地球深部和宇宙空间拓展的趋势。在类的划分中充分考虑阴离子种类,将传统教材中硫化物及其类似化合物大类下划分简单硫化物、复硫化物和硫盐的方案改分为“硫化物”和“硫化物的类似化合物”两类。此外,在类下按强键的分布和络阴离子的多面体骨架结构划分了亚类,突出了晶体结构对矿物各种外部属性如形态、硬度、解理、相对密度等的约束,使学习者从矿物所属亚类便能够较容易地推想到其有关重要特征。本书的矿物详细分类请见目录。

思考题及习题

- 1) 按照不同命名原则,在下文各大类中归纳总结相关原则下的矿物名称。
- 2) 熟记矿物的大类、类的划分方案;在后文的学习中熟记重要矿物所属的大类、类和亚类。思考为什么将这些矿物归入相关类别中。

第十五章 自然元素矿物大类

本章概要

- 1) 自然金属元素矿物的晶体化学与物理性质特征及其关系。
- 2) 铜型结构,自然硫的分子型结构,金刚石型结构,石墨的层状结构。
- 3) 自然金,自然硫,金刚石,石墨的成分、结构和主要鉴定特征。

第一节 概 述

自然元素矿物(native elements)包括仅由 1 种元素构成的单质和由两种或两种以上金属元素构成的类质同象混晶(miscicrystal)矿物。在自然界构成本大类的元素约为 30 余种,已发现本大类矿物逾 50 种,其中多数为自然金属元素及其混晶矿物,同质多象变体也较常见。自然元素矿物在地壳中所占质量比约 0.1%,但分布多不均匀而使某些矿物如银金矿、自然铂、金刚石、石墨等能以大型甚至超大型矿床产出。本大类矿物在金融业、珠宝业、电子工业、核工业、航天工业、化学工业、冶金和机械工业方面有十分重要的用途,有的则是重要的宇宙矿物和地幔矿物,在地球深部和天体物质研究中有重要意义。

1. 化学成分

组成本大类的元素主要为金属元素,半金属和非金属元素数量很少(图 15-1)。

族	IA		自然元素矿物中主要元素														0 18					
1	1 H 氢 1.008	II A															2 He 氦 4.003					
2	3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.012															5 B 硼 10.81	6 C 碳 12.01	7 N 氮 14.01	8 O 氧 16.00	9 F 氟 19.00	10 Ne 氖 20.18
3	11 Na 钠 22.99	12 Mg 镁 24.31	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			IB	II B	13 Al 铝 26.98	14 Si 硅 28.09	15 P 磷 30.97	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.45	18 Ar 氩 39.95				
4	19 K 钾 39.10	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.96	22 Ti 钛 47.87	23 V 钒 50.94	24 Cr 铬 52.00	25 Mn 锰 54.94	26 Fe 铁 55.85	27 Co 钴 58.93	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.55	30 Zn 锌 65.44	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.64	33 As 砷 74.92	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.90	36 Kr 氪 83.80				
5	37 Rb 铷 85.47	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.91	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.91	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 [98]	44 Ru 钌 101.1	45 Rh 铑 102.9	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.9	48 Cd 镉 112.4	49 In 铟 114.8	50 Sn 锡 118.7	51 Sb 锑 121.8	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.9	54 Xe 氙 131.3				
6	55 Cs 铯 132.9	56 Ba 钡 137.3	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.5	73 Ta 钽 180.9	74 W 钨 183.8	75 Re 铼 186.2	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 汞 200.6	81 Tl 铊 204.4	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 209.0	84 Po 钋 [209]	85 At 砹 [210]	86 Rn 氡 [222]				
7	87 Fr 钫 [223]	88 Ra 镭 [226]	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 钨* [261]	105 Db 铪* [262]	106 Sg 钽* [266]	107 Bh 钨* [264]	108 Hs 铼* [265]	109 Mt 铱* [268]	110 Uu 铂* [269]	111 Uuh 金* [272]	112 Uut 汞* [277]										
	镧系	57 La 镧 138.9	58 Ce 铈 140.1	59 Pr 镨 140.9	60 Nd 钕 144.2	61 Pm 钷 [145]	62 Sm 钐 150.4	63 Eu 铕 152.0	64 Gd 钆 157.3	65 Tb 铽 158.9	66 Dy 镝 162.5	67 Ho 铥 164.9	68 Er 铒 167.3	69 Tm 铥 168.9	70 Yb 镱 173.0	71 Lu 镥 175.0						
	锕系	89 Ac 锕 [227]	90 Th 钍 232.0	91 Pa 镤 231.0	92 U 铀 238.0	93 Np 镎 [237]	94 Pu 钚 [244]	95 Am 镅 [243]	96 Cm 锔 [247]	97 Bk 锫 [247]	98 Cf 锿 [251]	99 Es 镅* [252]	100 Fm 镆* [257]	101 Mc 镎* [258]	102 No 钅* [259]	103 Lr 铹* [262]						

图 15-1 自然元素矿物大类中的主要元素

金属元素中最主要的有贵金属 8 元素 (Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) 和 Cu, 其他金属如 Pb, In, Zn, Ta, Fe, Hg 殊属罕见, 但在铁陨石中常见 Fe, Co, Ni。由于类型相同且半径相近, 金属元素间的类质同象十分普遍, 形成金属混晶矿物如银金矿 (Au 和 Ag)。

半金属元素有 As 和 Sb 及 Bi, Zoltai 等 (1984) 将 Se 和 Te 也列入其中。它们的金属性依次增强, 原子量依次增大。As 与 Sb 在高温下形成类质同象混晶, 低温时分解成自然砷和自然锑或砷锑互化物 AsSb; Sb 与 Bi 可形成连续类质同象系列, 而 As 与 Bi 即使在熔融态下也不混合。

非金属元素主要有 C 和 S。Si 可呈微粒包裹体产于地幔岩中 (白洁等, 2003)。

2. 晶体化学

结构型 本大类多数矿物具配位型结构, 如金属元素及其互化物矿物具立方面心式紧密堆积的铜型 (配位数为 12)、六方最紧密堆积的钨型 (配位数为 12) 和立方体心式紧密堆积的铁 (α -Fe) 型 (配位数为 8), 金刚石具四面体配位型; 少数半金属和非金属元素矿物具环状 (自然硫)、链状 (自然碲)、层状 (石墨、自然砷) 结构。

化学键 金属元素矿物具特征的金属键; 半金属元素矿物按元素的金属性递增而从金属键 + 共价键的多键型向金属键转变。

同质多象 本大类非金属元素矿物的同质多象较常见, 如 C 的同质二象、S 的同质三象。

对称程度 金属元素矿物多为等轴晶系, 少数为六方晶系; 半金属元素矿物为三方晶系。

非金属元素矿物的晶体化学在不同矿物族间变化很大, 请参见本章第四节。

3. 形态与物理性质

具配位型、架状和环状的矿物自形晶主要为粒状, 其中金属元素矿物少见自形而多为他形不规则状; 具层状结构的半金属元素矿物和石墨主要为片状。

金属元素矿物在物理性质上呈现典型的金属特性, 如金属色、金属光泽、不透明、低硬度 (钨、钨为例外)、无解理、大密度、强延展性、强导电性和强导热性。

半金属元素矿物从自然砷、自然锑到自然铋, 金属特性逐渐增强, 颜色从锡白色变化为银白色, 条痕灰色, 金属光泽增强, 低硬度变得更小, 由于其层状结构而发育的 {0001} 完全解理完好程度下降, 高相对密度增大, 从无延展性变为弱延展性, 从无导电性变为具导电性。

非金属元素矿物的晶体化学特点不同而使不同矿物在物性上变化甚大, 请参见本章第四节。

4. 成因产状

地壳中最常见的本大类矿物有自然金、自然银、自然铜、自然铂、自然硫、金刚石和石墨, 地幔和核—幔边界附近最常见的有金刚石、石墨、自然铁、自然硅和自然镍, 在陨石中已发现的有亮石墨、自然钼、金刚石等。铂族元素矿物主要出现于基性、超基性岩浆岩中, 常与铜镍硫化物和铬铁矿共生。自然金、自然银和自然铜及半金属元素矿物主要为热液作用产物。金刚石主要产于超基性的金伯利岩和高压相的榴辉岩中, 石墨多是变质作用产物, 而自然硫则以火山作用和生物作用形成的最重要。

5. 分类

根据元素的属性和元素间的结合方式, 将本大类矿物划分为金属元素矿物、半金属元素矿物、非金属元素矿物 4 类。

第二节 金属元素矿物类

已发现的金属元素矿物全部为配位型结构。

配位型金属元素矿物亚类

自然金族

本族包括自然金、自然银、自然铜等矿物。自然金是金在自然界的主要存在形式, 仅有少量

金呈碲化物。银和铜以形成相应的硫化物及其他化合物为主,以自然银和自然铜形式产出者不多。

自然铜 (Copper)

【化学组成】Cu。原生自然铜中常含 Au(可达 2% ~ 3%), Ag(可达 3% ~ 4%), Fe(可达 2% ~ 3%) 等混入物,次生自然铜较纯净。

【晶体结构】等轴晶系;铜型结构(图 15-2);空间群 $O_h^5 - Fm\bar{3}m$; $a_0 = 0.362 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

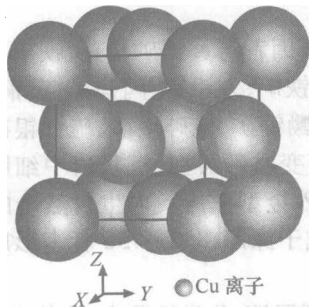


图 15-2 自然铜的晶体结构(铜型结构)

铜呈立方面心排列,以金属键连接

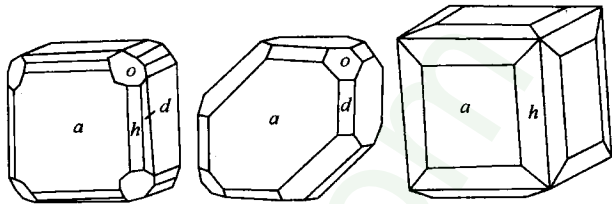


图 15-3 自然铜的习性晶

【形态】对称型 $m\bar{3}m$ 。常呈不规则树枝状、片状或致密块状集合体。自形晶可呈立方体 $a\{100\}$ 、八面体 $o\{111\}$ 、菱形十二面体 $d\{110\}$ 和四六面体 $h\{410\}$ 等单形(图 15-3),但自形晶少见。可依(111)成双晶。

【物理性质】铜红色,棕黑色锍色;铜红色条痕;金属光泽,不透明。无解理;断口呈锯齿状。硬度 2.5 ~ 3。相对密度为 8.95(纯铜)。强延展性。是热和电的良导体。熔点 1083°C 。

【成因产状】在含铜硫化物矿床氧化带下部与赤铁矿、孔雀石、辉铜矿等伴生;在火山岩气孔中与沸石、葡萄石及方解石共生;也见于富有机质沉积岩中,是还原条件下的产物。易氧化成赤铜矿、孔雀石、蓝铜矿等矿物。

【鉴定特征】铜红色,棕黑色氧化膜,延展性强,硬度低,相对密度大。

【主要用途】积聚量大时可作为铜矿石开采。

自然金 (Gold)

【化学组成】Au。成分中常含 Ag, Cu, Fe, Pt, Pd, Ir, Bi, Te, Se 等元素。由于 Au 和 Ag 的原子半径相近、晶体结构类型相同、地球化学性质相似,故可形成完全类质同象系列。通常,将 Ag 为 0 ~ 15% 的称自然金(gold), 16% ~ 50% 的称银金矿(electrum), 51% ~ 85% 的为金银矿(kustelite), 86% ~ 100% 的为自然银(silver)。但国际矿物学协会(IMA)新矿物与矿物命名委员会依 $w(\text{Au}) > w(\text{Ag})$ 或 $w(\text{Ag}) > w(\text{Au})$ 而将该系列矿物分为自然金和自然银。铜的原子半径较小,在高温时才可与金或银形成类质同象。铜与金可形成互化物铜金矿 CuAu (cuproaurite)。含 Pd 5% ~ 11% 者称钯金矿,含 Bi 4% 以上者称铋金矿,富 Cu 和 Ag 者称银铜金矿(Argentocuproaurite)。

【晶体结构】等轴晶系;铜型结构;空间群 $O_h^5 - Fm\bar{3}m$; $a_0 = 0.408 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m\bar{3}m$ 。常呈不规则显微粒状,尚可见树枝状、鳞片状、纤维状;外生成因的砂金可形成团块状集合体(俗称“狗头金”),大的重达 285 kg(美国加州)。自形晶常见的单形有:立方体 $a\{100\}$ 、八面体 $o\{111\}$ 、菱形十二面体 $d\{110\}$ 、四六面体 $\{210\}$ 及四角三八面体 $\{311\}$ 。一般深部形成者呈八面体 $\{111\}$ 习

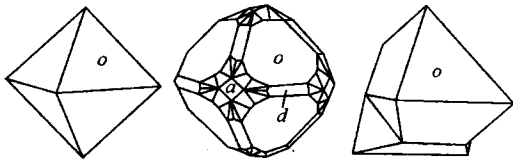


图 15-4 自然金的晶体

性,中深部形成者呈菱形十二面体 $\{110\}$ 习性,浅部形成者以四角三八面体 $\{311\}$ 、三角三八面体 $\{223\}$ 或树枝状等更复杂的形态为主(图 15-4)。

【物理性质】颜色与条痕色均为金黄色,但含 Ag 量高时具银白色调,含铜高时呈铜红色调;金属光泽,随 Ag 的含量增高光泽加强;不透明。无解理;硬度 2.5~3;强延展性(1g 纯金可抽成直径 4.34 μm ,长 3500 m 的细丝;潘兆橹,1993)。纯金相对密度 19.3。热和电的良导体。化学性质稳定,仅溶于王水。熔点 1062℃。火烧后不变色。

【成因产状】自然金以中低温热液成因为主。高中温热液成因者与黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、方铅矿、闪锌矿、辉钼矿及白钨矿等共生;中温热液成因者与黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、毒砂等共生;低温热液成因者与黄铁矿、自然银、辉银矿、碲金矿、黝铜矿、硫砷银矿、硫锑银矿等共生。热液成因金矿床的主要类型有:石英脉型、破碎蚀变岩型、变质砾岩型、沉积岩中细脉浸染型。自然金在表生条件下被迁移沉积甚至自生加大后可形成砂金型矿床。内生自然金的成色 $[1000 w(\text{Au})/w(\text{Au} + \text{Ag} + \text{其他金属组分})]$ 大于 850 者多形成于深部,850~750 者多形成于中深部,750~650 者多形成于浅部。

【鉴定特征】金黄色,强金属光泽,相对密度大,低硬度,强延展性;化学性稳定,火烧不变色。

【主要用途】黄金的主要来源。黄金可充当“硬通货”、制造货币、装饰品、各种防热涂料和精密电子仪器的拉丝导线等。

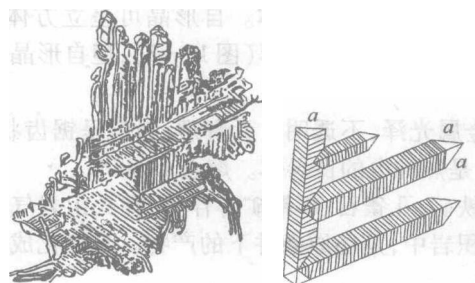


图 15-5 自然银的树枝状晶

自然银 (Silver)

【化学组成】Ag。除了与 Au 的类质同象代换外,Ag 还常被 Hg 所代换,数量可达 50%,形成自然银的变种汞银矿(Kongsbergite)。成分中还常见 As, Sb, Bi, Cu, Pt 等元素。

【晶体结构】等轴晶系;铜型结构;空间群 $O_h^5 - Fm\bar{3}m$; $a_0 = 0.408 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m\bar{3}m$ 。常呈不规则显微粒状、树枝状(图 15-5)、纤维状。自形晶常见的单形有:立方体 $\{100\}$ 、八面体 $\{111\}$ 、菱形十二面体 $\{110\}$ 、四角三八面体 $\{311\}$ 。

【物理性质】颜色与条痕色均为银白色,表面氧化后具灰黑色被膜;金属光泽;不透明。无解理;硬度 2.5~3;具延展性。纯银相对密度 10.1~11.1。热和电的良导体。

【成因产状】主要产于中低温热液矿床。多与辉银矿、硫砷银矿、硫锑银矿,含银的黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、辉铜矿及砷化物和锑化物等共生。也可产于含银硫化物矿床的次生富集带。

【鉴定特征】银白色,金属光泽,相对密度大,低硬度,延展性强。

【主要用途】银矿石矿物。银在照相工业、电子工业、军事工业、航天工业及宝石行业有重要用途。

自然铂族

本族矿物种包括自然铂、自然钯、自然铑、自然钌、自然钉、自然铑,还包括类质同象混晶如铱铂矿(irdosmine)、铁自然铂(亦称粗铂矿 polyxene)等构成的亚种。

本族的单质矿物可分为具铜型结构的自然铂和钌型结构的自然钌两个亚族。前者包括自然铂、自然钯、自然铑和自然铑,为等轴晶系,可见八面体或立方体晶形。后者包括自然钌、自然钉等,为六方晶系,呈六方板状晶形,硬度(约为 6)明显高于前者(约为 4)。

本族矿物一般为银白色和钢灰色,硬度比自然金族高,也具有与自然金族类似的其他金属特性。

自然铂 (Platinum)

【化学组成】Pt, Fe, Ir, Pd, Rh, Ni 等常以类质同象混入。

【晶体结构】等轴晶系;铜型结构;空间群 $O_h^5 - Fm\bar{3}m$; $a_0 = 0.392 \text{ nm}$ (纯铂); $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m\bar{3}m$ 。多为不规则细小粒状,偶见立方体 $\{100\}$ 或八面体 $\{111\}$ 小晶体。砂矿中可呈块状。

【物理性质】锡白色,含铁高时呈钢灰色;条痕钢灰色;金属光泽;不透明。无解理;断口锯齿状。硬度 4~4.5。相对密度 21.5 (纯铂)。熔点 1774°C 。强延展性。微具磁性。电和热的良导体。

【成因产状】主要产于基性—超基性岩型岩浆矿床和砂矿中。

【鉴定特征】锡白、银白至钢灰色,相对密度大,在空气中不氧化,在普通酸类中不溶解。

【主要用途】制作高级化学器皿,装饰品,在国防工业上也得到广泛利用。

第三节 半金属元素矿物类

半金属元素矿物包括链状结构的碲族(自然硒、自然碲)和层状结构的砷族(自然砷、自然锑、自然铋)。

链状半金属元素矿物亚类

自然碲族

本族的自然硒和自然碲结构与晶习相同,性质相似,唯自然碲呈锡白色、相对密度大(6.2)且略具脆性。

自然硒 (Selenium)

【化学组成】Se。常含微量 S。

【晶体结构】三方晶系;链状分子型结构(图 15-6);空间群 $D_3^4 - P3_121$; $a_0 = 0.435 \text{ nm}$, $c_0 = 0.496 \text{ nm}$; $Z = 3$ 。

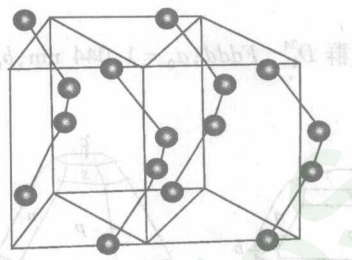


图 15-6 自然硒的链状结构
硒原子沿 c 轴成螺旋状链以 P^2 杂化键
相连,链间以分子键相连

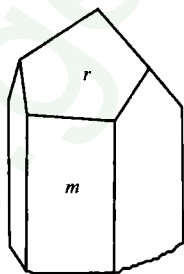


图 15-7 自然硒的
习性晶

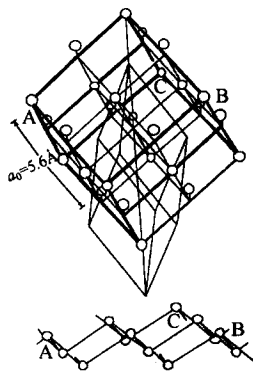


图 15-8 自然碲的砷型层状结构
氯化钠型结构沿三次轴畸变而成;
 $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$

【形态】对称型 32 。沿 c 轴延长呈针状、柱状晶习;常见单形有六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 和菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$ (图 15-7)。

【物理性质】铅灰色;红色条痕;金属光泽;不透明。 $\{10\bar{1}0\}$ 完全解理;硬度 2.25~3。相对密度为 4.8。具挠性。

【成因产状】为硒化物(主要是硒铅矿)的风化产物,常与褐铁矿共生。

【鉴定特征】以颜色和挠性与自然碲区别。

【主要用途】以硒的光电效应而制作光电池、光度计、信号和自动化装置;加入玻璃中可消除杂质 Fe 引起的绿色或加过量使之变红;加入橡胶中可增强抗热、抗氧化和耐磨性及可塑性。

层状半金属元素矿物亚类

自然砷族

本族矿物结构为砷型,从自然砷、自然锑到自然铋,随原子序数增大而金属性增强。自然铋较常见。

自然铋(Bismuth)

【化学组成】Bi。常较纯净,有时含微量 Fe, Te, Sb, As, S。

【晶体结构】三方晶系;砷型层状结构(图 15-8);空间群 $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$; $a_0 = 0.456 \text{ nm}$, $c_0 = 1.187 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $3m$ 。粒状、片状或羽毛状。

【物理性质】新鲜断口呈微带浅黄的银白色,在空气中很快变为浅红锕色;灰色条痕;强金属光泽;不透明。 $\{0001\}$ 完全解理;硬度 $2 \sim 2.5$ 。相对密度 $9.70 \sim 9.83$ 。具弱延展性。具逆磁性。具导电性。

【成因产状】产于高温热液矿床及伟晶岩脉中,与锡石、黑钨矿、辉铋矿、辉钼矿共生。

【鉴定特征】浅红锕色、一组完全解理、硬度低、相对密度大。

第四节 非金属元素矿物类

环状非金属元素矿物亚类

自然硫族

硫具有 α -硫、 β -硫和 γ -硫三个同质多象变体和胶状非晶质硫等不同形态。其中,斜方晶系的 α -硫在 95.6°C 以下的自然条件下可稳定存在,称自然硫。

自然硫(Sulphur)

【化学组成】 α -S。火山喷气成因者常含 Se, Te, As, Tl 等类质同象元素,生物化学沉积者常含各种机械混入物。

【晶体结构】斜方晶系;环状分子型结构(图 15-9);空间群 $D_{2h}^{24} - Fddd$; $a_0 = 1.044 \text{ nm}$, $b_0 = 1.285 \text{ nm}$, $c_0 = 2.437 \text{ nm}$; $Z = 16$ 。

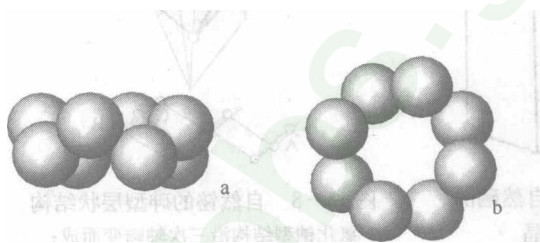


图 15-9 硫的八原子环型分子
8 个硫原子以共价键联系,上下两个四方环交错排列(a),构成环状分子(b)

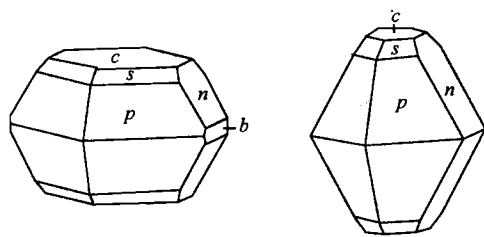


图 15-10 自然硫晶体
 $p\{111\}$ 和 $s\{11\bar{3}\}$ 为斜方双锥; $n\{011\}$ 为斜方柱;
 $c\{001\}$ 和 $b\{010\}$ 为平行双面

【形态】对称型 mmm ;通常以块状、粒状、土状、球状、粉末状、钟乳状等集合体产出。少见双锥状或厚板状单体(图 15-10)。

【物理性质】不同色调的黄色;晶面金刚光泽,断面油脂光泽。不完全解理;贝壳状断口。硬度 1~2。相对密度 2.05~2.08。性脆。不导电,经摩擦带负电。

【成因产状】形成于生物化学沉积作用和火山喷气作用过程中。

【鉴定特征】黄色、油脂光泽、低硬度、性脆、硫臭味、易熔。

【主要用途】主要用于制造硫酸,亦用于化肥、纸张、炸药、橡胶的生产。

层状非金属元素矿物亚类

石墨族

石墨(Graphite)

【化学组成】C。常含粘土矿物、氧化物矿物和沥青等混入物。

【晶体结构】常见六方晶系;层状结构(图 15-11),2H 和 3R 多型;空间群 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$; $a_0 = 0.246 \text{ nm}$, $c_0 = 0.680 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

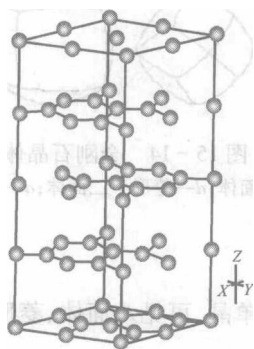


图 15-11 2H 型石墨的层状结构

碳原子成层排列,每个碳原子与同一层相邻的三个碳原子以等距相连,每层碳原子构成一个六方环网;上下相邻层的碳原子间距比同一层内的碳原子间距大得多(层内 0.142 nm,层间 0.340 nm);石墨层内为共价键和部分金属键,而层间则为分子键

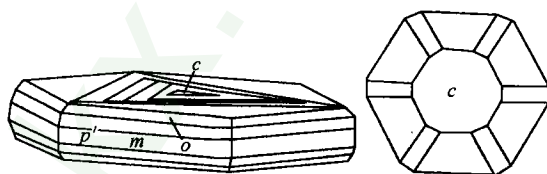


图 15-12 石墨晶体

(据潘兆麟等,1993)

六方棱 $m\{10\bar{1}0\}$; 六方双锥 $p\{10\bar{1}1\}$, $o\{10\bar{1}2\}$,
平行双面 $c\{0001\}$

【形态】对称型常为 $6/mmm$; 常为鳞片状、块状或土状集合体,少见片状或板状单体(图 15-12)。

【物理性质】颜色和条痕均为黑色;半金属光泽;隐晶质的则暗淡。平行 $\{0001\}$ 解理极完全。硬度 1~2。相对密度为 2.21~2.26。解理片具挠性。有滑感,易污手。具导电性。

【成因产状】高温变质产物。我国有黑龙江省鸡西市柳毛等多处产地。

【鉴定特征】黑色,硬度低,相对密度小,有滑感。将硫酸铜溶液润湿的锌粒放在石墨上可析出金属铜斑点,辉钼矿无此反应。

【主要用途】石墨因其熔点高,抗腐蚀,不溶于酸而被用作高温坩埚;因具滑感而作为润滑剂;因其具导电性而可制作电极。成分纯净者可做中子减速剂及国防工业应用。3R 型石墨用于合成金刚石。

配位型非金属元素矿物亚类

金刚石族

金刚石(Diamond)

【化学组成】C。其微量元素 N 和 B 是金刚石分类的主要依据:N 含量大于 0.001% 者为 I 型,小于 0.001% 者为 II 型;I 型金刚石按 N 的赋存状态分为 Ia 型(N 原子沿 $\{100\}$ 聚集成片状

分布)和Ⅱb型(N原子置换C原子并出现一个未配对电子旋转于C—N键之间);Ⅱ型金刚石按是否含B分为Ⅱa型(不含B)和Ⅱb型(含B);N分布不均匀时构成混合型。约98%的天然金刚石属Ⅰa型。红外光谱是鉴别金刚石类型的主要方法。

【晶体结构】等轴晶系;金刚石型结构(图15-13);空间群 $O_h^7 - Fd\bar{3}m$; $a_0 = 0.356 \text{ nm}$; $Z = 8$ 。

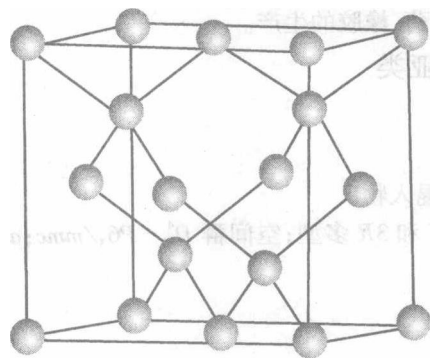


图 15-13 金刚石型结构

碳原子分布于立方晶胞的8个角顶、6个面心和晶胞所分8个小立方体的4个相间的小立方体中心;碳原子以共价键与周围的另外4个碳原子相连,键角 $109^\circ 28' 16''$,形成四面体配位;平行{111}面网密度大,间距也大

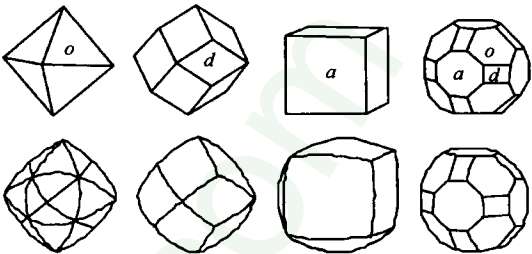


图 15-14 金刚石晶体

o—八面体;d—菱形十二面体;a—立方体

【形态】对称型 $m\bar{3}m$;多呈浑圆状八面体和菱形十二面体单晶,可见八面体、菱形十二面体与立方体、四六面体成聚形(图15-14)。

【物理性质】无色透明,常因含微量元素而呈不同色调:含Cr呈天蓝色,含Al呈黄色,还可有褐、灰、白、绿、红、紫等色调,含石墨包裹体者呈黑色;晶面金刚石光泽,断口油脂光泽;经日光曝晒后置暗室发淡青蓝色磷光。解理{111}中等、{110}不完全。硬度10(显微硬度比石英高1000倍,比刚玉高150倍),八面体晶面的硬度>菱形十二面体晶面的硬度>立方体晶面的硬度。相对密度3.52。性脆,抗磨性强。不导电。导热性好,室温下其热导率是铜的5倍。熔点高达4000℃,空气中燃烧温度为850~1000℃。疏水而亲油。

【成因产状】产于金伯利岩、钾镁煌斑岩及榴辉岩中,为高温高压产物。著名产地有南非、扎伊尔、前苏联雅库特等。我国有山东、辽宁、贵州等地。

【鉴定特征】浑圆粒状,金刚光泽,硬度10,曝晒后置暗室发淡青蓝色磷光。

【主要用途】金刚石的用途十分广泛:利用宝石级金刚石光彩诱人的色泽和极高的硬度琢磨成“钻石”;利用其高硬度制作仪表轴承、玻璃刀、表镶钻头;利用其高导热性制作微波器和激光器的散热片;利用其优良的红外线穿透性制造卫星和高功率激光器的红外窗口;利用其半导体性能制作整流器、三极管,等等。

思考题及习题

- 1)以自然金或自然铂为例,说明自然金属元素矿物的晶体化学特征与其形态、物性的关系。
- 2)为什么金刚石和石墨同为单质碳的矿物,但形态、物性截然不同?
- 3)从石墨的结构特点解释其物性。
- 4)试举几种混晶矿物并分析其组成元素的占位特点。
- 5)自然元素这一大类中,哪些矿物能在河流沉积物中保存并富集?它们各自有什么特点?
- 6)强金属钾、钠等为何不易形成自然元素矿物?

第十六章 金属互化物(天然合金)矿物大类

本章概要

- 1) 金属互化物矿物的基本特征及成因意义。
- 2) 硅化物罗布莎矿及藏布矿的成分、结构和主要特征。
- 3) 碳化物桐柏矿、碳硅石、曲松矿、雅鲁矿、陨碳铁矿、陨磷铁矿的成分、结构和主要特征。

第一节 概 述

金属互化物 (intermetallic compound) 矿物是由两种或两种以上金属或半金属元素以金属键和一定比例各自占据一定结构位置而形成的天然合金类矿物;包括硅化物、碳化物、氮化物等矿物。在自然界已发现的本大类矿物不到 20 种,同质多象变体较常见,多出现在地外天体和地幔岩石中,是重要的宇宙矿物和地幔矿物,在天体物质及其运动和地球的壳幔相互作用研究中有重要意义。其中部分是我国矿物学者近年来发现的新矿物。

1. 化学成分

组成本大类的元素主要为过渡金属元素及少量半金属和非金属元素。

金属元素中最主要的有 Fe、Co、Ni、W、Mn、Cr、V、Ti 等,少见 Pd 和 Ir 等。半金属元素及非金属元素主要为 C、Si、N 等,与金属形成碳化物和硅化物。由于类型相同且半径相近,金属元素间的类质同象十分普遍。

2. 晶体化学

结构型 本大类矿物中的元素是以金属键联系在一起的,其中的硅、碳等在晶体结构中也被当作金属原子对待,其化合价被认为是零价。本大类矿物的晶体结构也与金属元素矿物一样,是以等大球紧密堆积为其基本特征的。它们的三种紧密堆积方式为立方面心结构、六方最紧密堆积结构及立方体心结构。其结构有填隙型和复杂化合物型,填隙型是指结构在整体上仍保持金属单质或合金的框架,而碳、硅等原子仅充填在该框架的空隙中,因此它们往往具有较高的对称性。当金属原子半径小于 0.131 nm,其原子半径与碳原子半径比较起来大小已不十分悬殊,此时碳原子在晶体结构中已无法充当填充八面体空隙的角色,从而形成较为复杂的晶体结构,如碳硅石 SiC 的四面体配位型层状结构,陨碳铁矿 Fe_3C 的架状结构等。

化学键 金属互化物矿物通常表现出金属键 + 共价键的多键型特征。

同质多象 本大类矿物的同质多象较常见,如 FeSi_2 的同质二象。

对称程度 金属互化物矿物的对称较自然金属矿物要低,多为三方晶系和斜方晶系,少数为六方晶系和等轴晶系。

3. 形态与物理性质

金属互化物矿物在物理性质上一般呈现金属特性,如金属色、金属光泽、不透明、低硬度(钨、铌为例外)、无解理、大密度、导热性等。

4. 成因产状

金属互化物矿物为高温高压条件下形成的,主要产于陨石和月岩中,部分来自地幔岩或超基性岩、铬铁矿床、铜镍硫化物矿床及河流冲积物中。在我国西藏罗布莎铬铁矿床地幔矿物群中,发现了大量硅与过渡金属的互化物以及金属碳化物。

金属互化物作为地球深部物质具有重要的表征意义,据 1994 年美国地球深部合作委员会

的地幔矿物学模型,上地幔以硅酸盐为主,自过渡带开始至下地幔则以氧化物为主。由于这两大类物相均是氧的化合物,其中如存在碳则必然与氧结合成碳酸盐矿物,如同在有氧条件下硅总是与氧结合成硅酸盐,而不会形成硅或金属元素的互化物(硅化物)一样。因此从地球的层圈构造来看,金属互化物应位于地核或核幔边界处较为合理。

5. 分类

根据元素的属性和元素间的结合方式,将本大类矿物划分为硅化物、碳化物、氮化物等类。本书重点介绍在我国发现的金属互化物类新矿物。

第二节 硅化物矿物类

天然成因的硅铁合金矿物在 20 世纪 60 年代末首次发现于前苏联的绿帘角闪岩和泥盆纪砂岩中,我国在 80 年代开始陆续在西藏、新疆、安徽、辽宁、江苏、浙江等地的超基性岩、角闪岩相变质岩等岩石中发现了天然成因的硅铁合金矿物。

本类矿物由 Si 与 Fe, Ti, Ni 等元素构成,目前已发现的矿物除古北矿(Gubeiite, Fe_3Si)、喜峰矿(Xifengite, Fe_3Si_3)、罗布莎矿(Luobushaite, βFeSi_2)、硅三铁矿(Suessite, Fe_3Si)、硅三铁镍矿[Hapkeite, $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{Si}$]、藏布矿(Zangboite, TiFeSi_2)外,在一些陨石中也发现多种 Fe_xSi_y 矿物,其中 FeSi_2 和 FeSi 的成因尚存疑问,其名称二硅铁矿(Ferdisilicite)和硅铁矿(Fersilicite)尚未得到国际新矿物委员会认可(表 16-1)。这些矿物大多是我国学者发现的,以下介绍两个最近在我国发现的新矿物种。

表 16-1 天然硅铁合金矿物

矿物名称		Luobushait 罗布莎矿	Gupeiite 古北矿	Xifengite 喜峰矿	Fersilicite ^① 硅铁矿	Ferdisilicite ^① 二硅铁矿	Suessite 硅三铁矿	Hapkeite 哈普克矿
分子式		$\text{Fe}_{0.83}\text{Si}_2$	Fe_3Si	Fe_3Si_3	FeSi	FeSi_2	$(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{Si}$	Fe_2Si
晶系		斜方晶系	立方晶系	六方晶系	立方晶系	四方晶系	立方晶系	立方晶系
晶胞 参数 nm	a	0.9874	0.5670	0.6759	0.4487	0.2689	0.2841	0.2831
	b	0.7784						
	c	0.7829		0.4720		0.5080 ~ 0.5160		
	V	0.6017	0.1823	0.1867	0.0903	0.03673	0.0229	0.02269
	Z	16	4	2	4	1	0.5	1
空间群		<i>Cmca</i>	<i>Fm3m</i>	<i>P6_3/mcm</i>	<i>P2_13</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>Im3m</i>	<i>Pm3m</i>
化学成分 (电子探针 分析数) $w_B/\%$	Si	55.24(8)	14.10(5)	23.70(3)	33.46	53.55(6)	14.20	18.59
	Fe	44.40(8)	84.8(5)	75.50(3)	66.54	45.47	63.54	75.73
	Ni		0.80(5)	0.30(3)			22.26	3.13
	Mn		0.70(5)	0.20(3)				Cr, P
	Total	99.87	100.40	99.70	100.00	99.02	100.00	100.00
参考文献		中国地质大学(北京)测定	ICSD53545	ICSD42585	ICSD40276	ICSD24360	Mini Data	Mini Data

①未被国际新矿物委员会批准的两种矿物。ICSD 为无机晶体结构数据库;Mini Data 为矿物数据库。

罗布莎矿族

罗布莎矿 (Luobushaite)

【化学组成】 FeSi_2 。Fe 含量为 43.077% ~ 45.140% ,Si 含量为 54.167% ~ 56.465% 。相似于人工合成物 $\beta\text{-FeSi}_2$ 。

【晶体结构】斜方晶系,空间群 $D_{2h}^{18}-Cmca$, $a_0 = 0.9874\text{ nm}$, $b_0 = 0.7784\text{ nm}$, $c_0 = 0.7829\text{ nm}$,

$Z = 16$ 。Fe 和 Si 原子在 $b-c$ 面方向呈互层状分布, Si 堆积层较紧密, 而 Fe 堆积层存在孔隙(图 16-1)。

【形态】对称型 mmm 。板状。集合体呈包体分布于铬铁矿中。

【物理性质】钢灰色, 黑色条痕, 金属光泽, 不透明。硬度 7, 计算密度 4.55 g/cm^3 , 无解理, 脆性, 贝壳状断口。反光镜下呈白色, 无双反射, 无反射多色性, 无内反射, 具强非均质性。

【成因产状】我国学者白文吉等(2006)发现于西藏罗布莎地幔岩相中的豆荚状铬铁矿床中, 与自然硅和其他类型的 FeSi 合金密切伴生, 属于古洋壳和大洋地幔成因。

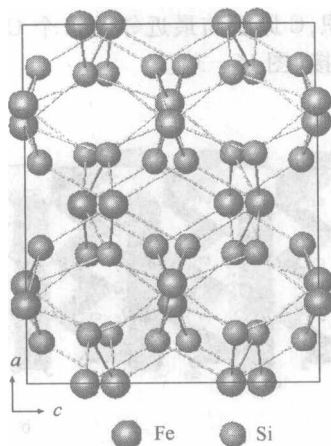


图 16-1 罗布莎矿晶体结构
(据李国武实测, 2007)

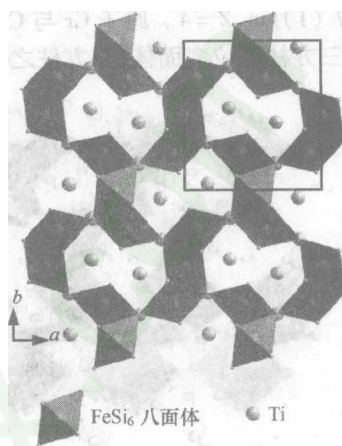


图 16-2 藏布矿晶体结构
(据李国武实测, 2007)

藏布矿族

藏布矿 (Zangboite)

【化学组成】 TiFeSi_2 。Ti 含量为 27.52% ~ 29.74%, Fe 含量为 33.49% ~ 36.22%, Si 含量为 33.45% ~ 34.10%。含少量 Cr, Mn, Zn 等。

【晶体结构】斜方晶系, 空间群 $D_{2h}^9 - Pbam$, $a_0 = 0.86053 \text{ nm}$, $b_0 = 0.95211 \text{ nm}$, $c_0 = 0.76436 \text{ nm}$; $Z = 12$ 。晶体结构中 Fe 和 Si 构成八面体 $[\text{FeSi}_6]$, 八面体共棱连接, 沿 c 轴形成孔道, Ti 充填于孔道中(图 16-2)。

【形态】对称型 mmm 。板状。集合体呈包体分布于铬铁矿中。

【物理性质】钢灰色, 黑色条痕, 金属光泽, 不透明。硬度 5.5, 计算密度 5.31 g/cm^3 , 无解理, 脆性, 具贝壳状断口。反光镜下呈白色, 无双反射, 无反射多色性, 无内反射, 具非均质性。

【成因产状】发现于西藏罗布莎地幔岩相中的豆荚状铬铁矿床中, 与其他种类的 FeSi 合金矿物密切共生, 属于地幔成因。2007 年我国学者李国武等向国际新矿物命名委员会申报新矿物获得批准。

第三节 碳化物矿物类

目前地球上发现的金属碳化物有 9 种, 即陨碳铁矿 (Cohenite, Fe_3C)、桐柏矿 (Tongbaite, Cr_3C_2)、碳硅石 (Moissanite, SiC)、曲松矿 (Qusongite, WC)、雅鲁矿 [Yarlongite , $(\text{Cr}_4\text{Fe}_4\text{Ni})_{29}\text{C}_4$], 碳铁矿 [Haxonite , $(\text{Fe}, \text{Ni})_{23}\text{C}_6$] 和 Isovite ($\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、碳钛矿 (Khamrabaevite, TiC) 以及钽碳矿 (Tantalcarbide, TaC)。

碳化物矿物的产状以陨石为主, 也有来自超基性岩、铜镍矿床及河流冲积物者。产自地球

的金属碳化物矿物与其伴生矿物无共结晶关系。对西藏罗布莎铬铁矿中的金属碳化物的研究表明,它们均以包体形式赋存于铬铁矿中。在金属学中,金属碳化物被归为填隙化合物。

桐柏矿族

桐柏矿 (Tongbaite)

【化学组成】 Cr_3C_2 。Cr 含量为 86.33 % ,C 含量为 7.23 % ,Ni 含量为 4.12 % ,Fe 含量为 1.40 % ,含少量 Cr, Mn, Zn 等。

【晶体结构】斜方晶系,空间群 $D_{2h}^{16} - Pnam$, $a_0 = 0.5525 (2) \text{ nm}$, $b_0 = 1.1468 (4) \text{ nm}$, $c_0 = 0.2827 (1) \text{ nm}$, $Z = 4$ 。原子 Cr 与 C 呈非等大球的紧密堆积,C 原子与最近邻的 6 个 Cr 原子配位,呈三方柱配位多面体,三方柱之间以共棱和共面方式连接(图 16-3)。

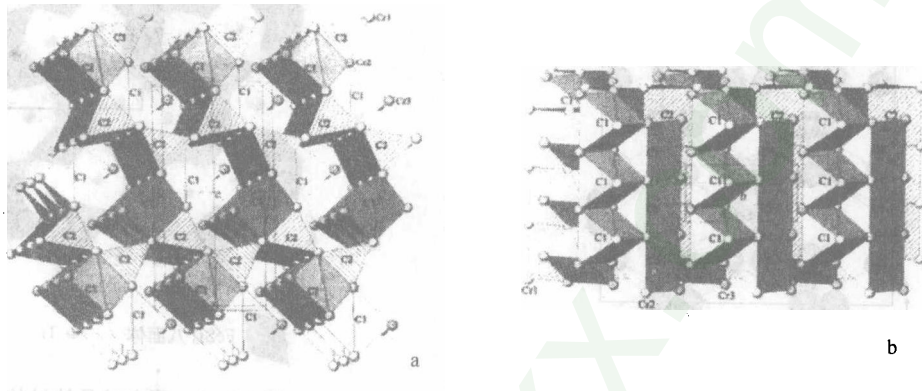


图 16-3 桐柏矿的晶体结构(以 $[\text{CCr}_6]$ 三方柱表示)

(据代明泉、施倪承实测,2004)

【形态】对称型 mmm 。板状晶体。

【物理性质】浅棕黄色,暗灰色条痕,金属光泽,不透明。硬度 8.5,计算密度 6.65 g/cm^3 ,无解理,脆性,贝壳状断口。反光镜下呈浅黄色,双反射和反射多色性清楚,具非均质性。

【成因产状】我国 1983 年发现的新矿物。首先发现于河南省桐柏县柳庄超基性岩中,近年来在西藏罗布莎地幔岩相中的豆荚状铬铁矿床中也有发现,与其他种类的碳化物合金矿物密切共生,属于地幔成因。

碳硅石族

碳硅石 (Moissanite)

又称穆桑石。

【化学组成】 SiC 。Si 含量为 70.04%,C 含量为 29.96%,碳化硅中含微量 Al, Ca, Mg, Fe 等元素。偶见金属铁和石墨包裹体。

【晶体结构】六方、三方或等轴晶系。天然矿物中六方晶系晶胞参数 $a_0 = 0.3081 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5031 \text{ nm}$, $Z = 2$ 。按其形成条件可分为 $\alpha - \text{SiC}$ (三方晶系), $\beta - \text{SiC}$ (等轴晶系)和 $\gamma - \text{SiC}$ (六方晶系)等几种变体。前者又有 $\alpha - \text{SiC II}$ 和 $\alpha - \text{SiC VI}$ 等变体,常见的是 $\alpha - \text{SiC II}$ 。碳硅石多型很多,已知有 150 种结构类型。多型主要表现在 c 轴重复周期的不同,一种 $3H$ 多型结构见图 16-4。

【形态】板状、复三方柱状,多成自形晶或不规则圆粒及碎屑。

【物理性质】纯者无色透明,含杂质时呈蓝、天蓝、深蓝、深绿、浅绿及少数呈黄、黑等色。金刚光泽。硬度 9.5。密度 $3.17 \sim 3.47 \text{ g/cm}^3$ 。折射率极高。双折射性和色散性强,在紫外光下发黄、橙黄光。无电磁性。难溶,不溶于氢氟酸。在氧化气氛中加热至 1100°C 不燃烧。

【成因产状】产于陨石、月岩、金伯利岩和某些沉积岩中。1904 年穆桑 (Moissan) 在陨石中发现, 故得名。

曲松矿族

曲松矿 (Qusongite)

【化学组成】 WC 。W 含量为 92.07% ~ 94.48%, C 含量为 6.01% ~ 6.16%, 可含微量 Cr, Ni 和 Ti 的类质同象元素。

【晶体结构】六方晶系; 空间群 $D_{3h}^1 - \bar{P}6m2$; $a_0 = 0.2902(1) \text{ nm}$, $b_0 = 0.2902(1) \text{ nm}$, $c_0 = 0.2831(1) \text{ nm}$; $Z = 1$ 。根据人工合成物的晶体结构, C 的配位数为 6, 充填于 W 金属原子间构成的三方柱配位多面体中, 结构由三方柱多面体以共棱方式相互连接而成。

【形态】对称型 $62m(L_1^6 3L^2 3P)$ 。粒状集合体呈包体见于铬铁矿中。

【物理性质】钢灰色; 硬度 7.5 ~ 8。VHN₂₀₀ 为 1544 ~ 1564 (平均 1554) kg/mm^2 。性脆。计算相对密度为 15.84 g/cm^3 。

【成因产状】我国学者方青松等 (2007) 发现于西藏罗布莎地幔岩相的豆荚状铬铁矿床中, 呈包体分布于铬铁矿中, 与其他合金矿物密切共生, 属古洋壳和大洋地幔成因。

雅鲁矿族

雅鲁矿 (Yarlongite)

【化学组成】 $(\text{Cr}_4\text{Fe}_4\text{Ni})_3\text{C}_4$ 。成分中 C 相对稳定, 而金属元素的成分变化较大。Fe 含量为 1.81% ~ 76.67%, Cr 含量为 11.03% ~ 87.33%, Ni 含量为 3.80% ~ 18.18%, C 含量为 7.06% ~ 8.70%, 平均 Fe 含量为 40.76%, Cr 含量为 38.23%, Ni 含量为 11.83%, C 含量为 8.70%。

【晶体结构】六方晶系; 空间群 $C_{6v}^4 - P6_3mc$; $a_0 = 1.8839(2) \text{ nm}$, $b_0 = 1.8839(2) \text{ nm}$, $c_0 = 0.44960(9) \text{ nm}$; $Z = 6$ 。晶体结构中 Fe, Cr, Ni 各有其不同的晶体化学位置, 但由于成分变化较大其占位度变化较大, Fe, Cr, Ni 总量为 9, 配位数近似于 12, 形成带褶皱的堆积层与平的堆积层的互层结构, C 的配位数为 6, 充填于 Fe, Cr, Ni 金属原子间构成三方柱配位多面体, 该配位多面体以共角顶或共棱方式相互连接构成了一种新型的金属碳化物结构 (图 16-5)。

【形态】对称型 $6mm$ 。柱状晶体, 粒状集合体呈包体分布于铬铁矿中。

【物理性质】钢灰色; 黑色条痕, 金属光泽, 不透明, 硬度 5.5 ~ 6。性脆。计算密度为 7.34 g/cm^3 。

【成因产状】发现于西藏罗布莎地幔岩相中的豆荚状铬铁矿床中, 呈包体分布于铬铁矿中, 与其他合金矿物密切共生, 属于古洋壳和大洋地幔成因。2007 年我国学者施倪承等向国际新矿物命名委员会申报新矿物获得批准。

陨碳铁矿族

陨碳铁矿 (Cohenite)

【化学组成】 Fe_3C 。可含微量 Ni 和 Co 的类质同象元素。

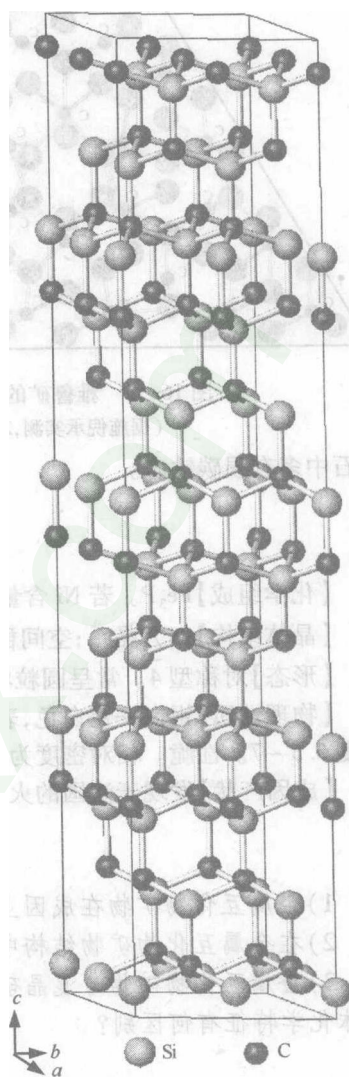


图 16-4 3H 碳硅石的晶体结构
(据李国武实测, 2006)

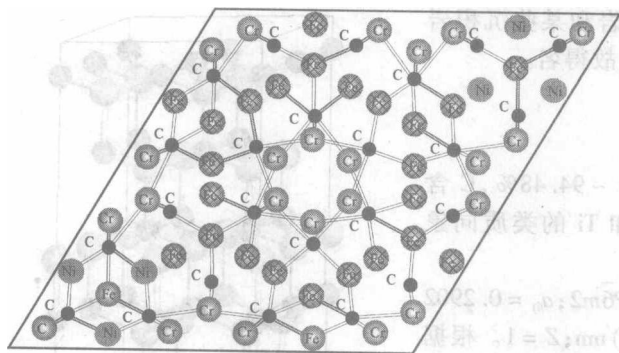


图 16-5 雅鲁矿的晶体结构
(据施倪承实测, 2005)

陨石中多有陨碳铁矿。

陨磷铁矿族

陨磷铁矿 (Schreibersite)

【化学组成】 Fe_3P 。若 Ni 含量可达 11% ~ 43%, 则称陨磷铁镍矿 Rhabdite。

【晶体结构】四方晶系; 空间群 $S_4 - \bar{4}$; $a_0 = 0.903 \text{ nm}$, $c_0 = 0.433 \text{ nm}$; $Z = 8$ 。配位型结构。

【形态】对称型 $\bar{4}$ 。常呈圆粒状、板状或针状。

【物理性质】银白—锡白色, 表面常带青铜色或褐色; 不透明; 强金属光泽。{001} 完全解理; 硬度 6.5 ~ 7。性脆。相对密度为 7.0 ~ 7.8; 具强磁性。

【成因产状】发现于法国的火灾产物和铁陨石内的铁纹石中。

思考题及习题

- 1) 金属互化物矿物在成因上有何特点, 有何研究意义?
- 2) 在金属互化物矿物结构中如何理解 Si 和 C 的性质?
- 3) 金属互化物矿物与混晶矿物及化合物矿物 [如黄铜矿 (CuFeS_2)、毒砂 (FeAsS) 等] 的晶体化学特征有何区别?

【晶体结构】斜方晶系, 空间群 $D_{2h}^9 - Pbam$; $a_0 = 0.453 \text{ nm}$, $b_0 = 0.508 \text{ nm}$, $c_0 = 0.675 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。[CFe_6] 八面体呈似三方柱, 彼此以两棱和两角顶相连成架状结构。

【形态】对称型 mmm 。板状晶体。

【物理性质】锡白色, 表面常带青铜色或金黄色; 不透明。具 {100}、{010} 和 {001} 解理; 硬度 6 ~ 6.5。性脆。相对密度 7.20 ~ 7.65; 具强磁性。

【成因产状】发现于格陵兰和德国玄武岩内的自然铁和南非金刚石中; 铁

第十七章 硫化物及其类似化合物矿物大类

本章概要

- 1) 硫化物及其类似化合物矿物的主要化学成分、晶体化学、形态物性、成因产状一般特征。
- 2) 简单硫化物、复硫化物和硫盐矿物的分类依据及其主要特征。
- 3) 岛状、环状、链状、层状、架状、配位型硫化物的主要矿物族和矿物种。
- 4) 矿物的鉴定特征。

第一节 概 述

硫化物矿物是指金属阳离子与硫结合而成的化合物形式的矿物,硫化物矿物的类似化合物是指金属元素与硒、碲、砷、锑、铋等结合而成的硒化物、碲化物、砷化物、锑化物、铋化物矿物。现已发现的该大类矿物已超过 370 种以上,约占地壳质量的 1‰,而硫化物矿物占该大类总量的 2/3 以上。该大类矿物是工业上有色金属和稀有分散元素矿产的重要来源,也是各类热液矿床中的重要组成矿物,其组合标型和各类特征标型对矿床的成因、规模、剥蚀程度和深部及外围远景有十分重要的指示意义。

1. 化学成分

组成本大类矿物的阴离子主要是 S 及少量的 Se, Te, As, Sb, Bi 等,阳离子主要为元素周期表右方的铜型离子(Cu, Pb, Zn, Ag, Hg 等)及靠近铜型离子一边的过渡型离子(Fe, Co, Ni, Mo 等)(图 17-1)。本大类的阴离子 S 有三种形式: S^{2-} , $[S_2]^{2-}$ 或 $[AsS]^{2-}$ 等, $[AsS_3]^{3-}$ 或 $[SbS_3]^{3-}$ 等。习惯上按阴离子或络阴离子的特点依次分为单硫化物(铜型和过渡型阳离子 Cu, Pb, Zn, Ag, Hg, Fe, Co, Ni 等与简单的阴离子 S^{2-} 结合而成的化合物,如辉铜矿 Cu_2S 、方铅矿 PbS 、闪锌矿 ZnS 、辰砂 HgS 、磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$ 、黄铜矿 $CuFeS_2$ 、辉钼矿 MoS_2 、辉锑矿 Sb_2S_3)、复硫化物(又称对硫化物,指主要为 Fe, Co, Ni 等过渡型离子的阳离子与哑铃状对硫 $[S_2]^{2-}$ 、对砷 $[As_2]^{2-}$ 及 $[AsS]^{2-}$ 和 $[SbS]^{2-}$ 等络阴离子结合而成的化合物,如黄铁矿 $Fe[S_2]$ 、白铁矿 $Fe[S_2]$ 、毒砂 $Fe[AsS]$ 、辉砷钴矿 $Co[AsS]$)和硫盐(指主要是 Cu, Ag, Pb 三种铜型离子的阳离子与 $[AsS_3]^{3-}$ 和 $[SbS_3]^{3-}$ 等络阴离子结合而成的化合物,如黝铜矿-砷黝铜矿 $Cu_{12}Sb_4S_{13}-Cu_{12}As_4S_{13}$ 、硫砷银矿(淡红银矿) Ag_3AsS_3 、硫锑银矿(浓红银矿) Ag_3SbS_3 、脆硫锑铅矿 $Pb_4FeSb_6S_{14}$ 等)三类。

本大类矿物的组成元素类质同象代换广泛而多样(图 17-1)。其类质同象代换元素的含量和元素对的比值可作为矿物形成环境的重要标型,有些硫化物矿物的组成元素被稀有分散元素类质同象代换后其经济价值可大大提高。例如,辉钼矿中的 Mo 常被 Re 所代换, S 常被 Se ($\leq 25\%$) 所代换,闪锌矿中的 Zn 常被 Ga, In, Tl, Ge, Se 所代换。因此,本身经济价值并非很高的辉钼矿和闪锌矿常是寻找经济价值高昂的上述分散元素的目标矿物。

2. 晶体化学

结构型 本大类多数矿物的晶体结构可视为阴离子作最紧密堆积,阳离子充填于四面体或八面体空隙中,所构成的配位型结构(如方铅矿呈八面体配位型、闪锌矿呈四面体配位型)或架状型结构(如辉银矿、黝铜矿);部分矿物中存在络阴离子团或强键分布的方向性明显,构成岛状(如黄铁矿、白铁矿、毒砂等)、环状(分子型)(如雄黄)、链状(如辉锑矿、辉铋矿、辰砂等)和层状(如辉钼矿、铜蓝、雌黄)等多键型结构(表 17-1)。

族	I A																	0 18				
1	1 H 1.008	II A															2 He 4.003					
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012															5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII		IB	II B	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95					
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.44	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80				
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3				
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]				
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [263]	107 Bh [264]	108 Hs [265]	109 Mt [268]	110 Uu [269]	111 Uuh [272]	112 Uub [277]										
	镧系	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm [145]	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0						
	锕系	89 Ac [227]	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]						

图 17-1 硫化物及其类似化合物矿物中主要阳离子和阴离子

表 17-1 硫化物矿物的主要结构类型

结构型	主要矿物举例
岛状	黄铁矿、白铁矿、毒砂
环状(分子型)	雄黄
链状	辉锑矿、辉铋矿、辰砂
层状	辉钼矿、铜蓝、雌黄
架状	辉银矿、黝铜矿
配位型	四面体配位型 闪锌矿、斑铜矿、黄铜矿、纤锌矿、方黄铜矿、硫砷铜矿
	八面体配位型 方铅矿、磁黄铁矿、红砷镍矿
	混合配位型 镍黄铁矿、辉铜矿

化学键 本大类矿物的阳离子位于元素周期表的右方,极化力强,电负性中等,而阴离子(硫)又易被极化,电负性(相对氧)较小,即阴阳离子电负性差较小,故其化学键既非典型的离子键,又非典型的共价键,而具有离子键、共价键和金属键过渡的复杂性质。岛状、链状、层状和架状结构的矿物具多种化学键。

同质多象 本大类矿物具广泛的同质多象,其同质多象变体主要与形成时的温度有关。通常温度升高时,形成对称程度较高的变体(表 17-2)。

多型 本大类中的层状结构矿物常呈不同多型,如辉钼矿具有 2H、3R 或(2H+3R)混合型多型变体,纤锌矿则有多达 154 种多型变体。

表 17-2 硫化物矿物中常见的同质多象变体及其转变温度

成分	高温变体		低温变体		转变温度/℃
	矿物名称	晶系	矿物名称	晶系	
Cu_2S	六方辉铜矿	六方晶系	辉铜矿	斜方晶系	105
Ag_2S	辉银矿	等轴晶系	螺状硫银矿	单斜晶系	179
HgS	黑辰砂	等轴晶系	辰砂	三方晶系	400
CuFeS_2	等轴黄铜矿	等轴晶系	黄铜矿	四方晶系	550
Cu_5FeS_4	斑铜矿	等轴晶系	四方斑铜矿	四方晶系	228

(据潘兆椿等,1993)

对称程度 成分简单的硫化物一般对称程度高,如单硫化物和复硫化物多为等轴晶系或六方晶系;成分复杂的硫化物一般对称程度较低,如硫盐多为斜方晶系和单斜晶系。

3. 形态与物理性质

形态 具配位型、岛状和环状分子型结构的硫化物多为粒状(如方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、雄黄),具链状结构的硫化物呈柱状或针状(如辉锑矿和辉铋矿),具层状结构的矿物多呈片状(如辉钼矿);大多数成分简单、对称程度高的硫化物(单硫化物和复硫化物)可呈自形或半自形,成分复杂、对称程度低的硫化物(如硫盐)多呈他形。

物理性质 本大类矿物的物性受其晶体化学制约,其中绝大多数呈金属色、深色条痕、金属光泽而不透明,仅少数具金刚光泽而半透明(如雄黄、雌黄、辰砂、闪锌矿等)。本大类矿物的硬度变化较大,其中具岛状结构的复硫化物及其类似化合物(具对阴离子 $[\text{S}_2]^{2-}$, $[\text{Te}_2]^{2-}$, $[\text{AsS}]^{2-}$)硬度最大,一般为5~6.5;具配位型结构的单硫化物、硫盐和它们的类似化合物矿物硬度介于3~4之间;具链状结构者,其硬度介于2~2.5之间;具层状和环状分子型结构者,如辉钼矿、铜蓝、雌黄和雄黄等,其硬度仅1~2。具岛状结构的复硫化物及其类似化合物结构骨干(即对阴离子 $[\text{S}_2]^{2-}$, $[\text{Te}_2]^{2-}$, $[\text{AsS}]^{2-}$)的轴向(即强键方向)分布杂乱,故解理不发育(如黄铁矿、毒砂);环状分子型、链状和部分配位型结构矿物的强键方向分布较规律,具完全解理(如雄黄和辉锑矿的 $\{010\}$ 解理、方铅矿的 $\{100\}$ 解理、闪锌矿的 $\{110\}$ 解理);具层状结构者则发育平行结构层的一组极完全或完全解理(如辉钼矿和铜蓝的 $\{0001\}$ 解理、雌黄的 $\{010\}$ 解理)。本大类矿物的阳离子多具有较大的原子量,阴离子多作紧密堆积,故相对密度较大,一般在4~6之间,少数可达8以上。多数矿物形成于中低温条件下,化学键性较弱,故熔点较低,性脆。因其键性中含有金属键的成分,故多为电的半导体。少数矿物显示磁性(如磁黄铁矿)。具层状结构者多有滑感(如辉钼矿)。

4. 成因产状

本大类矿物主要产于以下地质作用中:

岩浆作用 在基性、超基性岩浆活动晚期,可形成以磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿为特征的铜镍硫化物矿物组合,它是高温(一般大于500℃)硫化物矿物的标型组合。

热液作用 在热液介质中,伴随温度的下降,其中的 S^{2-} 浓度增大,便可与多种金属离子结合而沉淀出来。多数硫化物矿物都是热液作用的产物。其形成温度一般在400℃以下。

沉积作用 在相对封闭的盆地中,以黄铁矿和白铁矿为主的多种硫化物矿物常与富炭质的泥质岩一起沉淀,有的吸附有多种金属元素,可构成金属矿床的矿源层。

表生淋滤作用 在地下水面附近的缺氧条件下,当富含硫酸盐的溶液(主要是硫酸铜溶液)与原生硫化物反应,便可形成次生的铜或银的硫化物(如辉铜矿、铜蓝、斑铜矿、辉银矿、螺状银矿),构成硫化物矿床次生富集带的标型组合。

在上述各种作用中,低的氧化还原电位是硫化物形成的基本条件。

5. 分类

按阴离子的性质分为硫化物矿物类和硒化物、碲化物、砷化物、锑化物、铋化物等类似化合物类。

第二节 硫化物矿物类

岛状硫化物矿物亚类

传统上称为“复硫化物”矿物的 $[S_2]^{2-}$, $[AsS]^{3-}$, $[SbS]^{3-}$ 等对阴离子团内为共价键,Fe,Co,Ni,Pt等阳离子与对阴离子团之间为离子键及金属键,对阴离子内外键强差异大,故纳入“岛状型”。

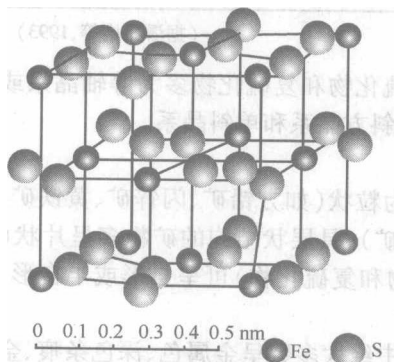


图 17-2 黄铁矿的岛状-NaCl 型结构的衍生结构

哑铃状对硫离子与铁离子在立方晶胞中交替出现,呈立方面心排列;对硫离子的轴向在结构中交错配置,使各方向键力相近

黄铁矿-白铁矿族

包括 $Fe[S_2]$ 的两个同质多象变体:等轴晶系的黄铁矿和斜方晶系的白铁矿;两者分属黄铁矿亚族和白铁矿亚族。

黄铁矿 (Pyrite)

【化学组成】 $Fe[S_2]$ 。Fe 含量为 46.55%,S 含量为 53.45%。常见 Co 和 Ni 呈类质同象代换 Fe;As,Se,Te 代换 S。

【晶体结构】等轴晶系;岛状-NaCl 型结构的衍生结构(图 17-2);空间群 $T_h^6 - Pa\bar{3}$; $a_0 = 0.542 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m\bar{3}$;粒状自形晶常见(图 17-3)。晶面上常见平行的 $\{100\}$ 和 $\{210\}$ 的聚形纹,两相邻晶面上的条纹相互垂直。集合体常成粒状、块状、结核状和草莓状等。

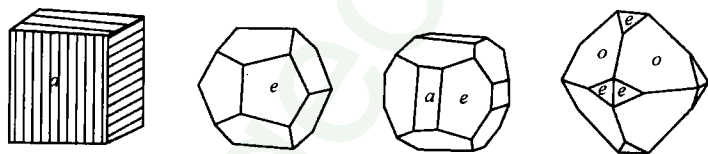


图 17-3 黄铁矿的常见形态

立方体 $a\{100\}$;五角十二面体 $e\{210\}$;八面体 $o\{111\}$

【物理性质】浅铜黄色,黄褐锈色;绿黑色条痕;强金属光泽,不透明。无解理;断口参差状;硬度 6~6.5。相对密度 4.9~5.2。性脆。电的半导体,有的变种具检波性。

【成因及产状】产于与基性-超基性岩有关的铜镍硫化物矿床、矽卡岩型矿床、各种热液矿床及缺氧条件下形成的沉积岩层中。在地表易分解而成黄钾铁矾、针铁矿(褐铁矿)等硫酸盐和氢氧化物并保留黄铁矿假象。

【鉴定特征】以其晶形、晶面条纹、颜色、硬度与黄铜矿及磁黄铁矿(磁性)相区别。

【主要用途】硫矿石矿物;富 Au,Ag,Co,Ni 时可综合利用。作为最常见的硫化物矿物,其形态、成分、结构、热电性等特征具重要标型及找矿意义。

白铁矿 (Marcasite)

【化学组成】 $Fe[S_2]$ 。Fe 含量为 46.55%,S 含量为 53.45%。含微量 As,Sb,Bi,Co,Cu 等混入物。

【晶体结构】斜方晶系;岛状结构(图 17-4);空间群 $D_{2h}^{12} - Pmn\bar{n}$; $a_0 = 0.338 \text{ nm}$, $b_0 = 0.444$

nm, $c_0 = 0.539$ nm; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 mmm ; 单晶沿 $\{010\}$ 呈板状, 少见双锥状、短柱状和矛头状。晶面常弯曲, 在柱面上可见平行 c 轴的条纹。可见鸡冠状规则连生。通常以结核状或皮壳状产出。

【物理性质】近于锡白色的淡黄铜色; 暗灰绿色条痕; 金属光泽, 不透明。无解理; 断口不平坦; 硬度 $6 \sim 6.5$ 。相对密度 4.9 。性脆。电的半导体。

【成因及产状】以极少量自形晶产于低温热液矿床的晶洞中或结核状产于含炭泥质岩地层中, 高于 350°C 变为黄铁矿。氧化后易形成黄钾铁矾、针铁矿(褐铁矿)等。

【鉴定特征】以晶形和颜色与黄铁矿相区别。细粒者需反光显微镜或 X 射线衍射法鉴定。

【主要用途】低温成因标型; 因不形成大量堆积, 故不具工业利用价值。

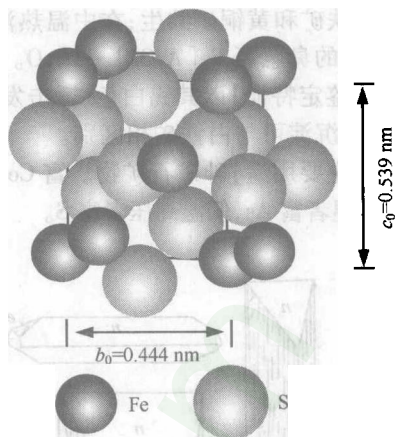


图 17-4 白铁矿的岛状结构

铁离子呈斜方体心排列, 哑铃状对硫离子之轴向与 c 轴斜交, 其两端位于铁离子围成的两个三角形的中心

辉砷钴矿-毒砂族

包括黄铁矿型衍生结构的辉砷钴矿亚族和白铁矿型衍生结构的毒砂亚族。辉砷钴矿亚族主要包括辉砷钴矿、辉砷镍矿、锑硫镍矿等; 毒砂亚族包括毒砂 $\text{Fe}[\text{AsS}]$ 、铁硫砷钴矿 $(\text{Co}, \text{Fe})[\text{AsS}]$ 、硫锑铁矿 $\text{Fe}[\text{SbS}]$ 。由于结构中存在 $[\text{AsS}]^{2-}$ 及 $[\text{SbS}]^{2-}$ 对阴离子, 致使对称程度降低至单斜晶系或三斜晶系。

辉砷钴矿 (Cobaltite)

【化学组成】 $\text{Co}[\text{AsS}]$ 。Co 含量为 35.41% , As 含量为 45.26% , S 含量为 19.33% 。常见 Fe 和 Ni 呈类质同象代换 Co。

【晶体结构】等轴晶系; 黄铁矿型衍生结构, 即 $[\text{S}_2]$ 被 $[\text{AsS}]$ 代换, As 作无序分布时为等轴晶系, 有序时为斜方晶系; 空间群 $T_h^6 - Pa\bar{3}$; $a_0 = 0.561$ nm; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m\bar{3}$; 立方八面体 $\{100\} + \{111\}$ 晶习, 晶面条纹与黄铁矿相似。集合体常成粒状和块状。

【物理性质】略带玫瑰红色调的锡白色; 灰黑色条痕; 金属光泽, 不透明。平行 $\{100\}$ 完全解理; 硬度 5.5 ; 性脆。相对密度为 $6 \sim 6.5$ 。良电导体。

【成因及产状】高温热液标型矿物, 与斜方砷铁矿、毒砂、方钴矿、红砷镍矿等共生。

【鉴定特征】以其颜色、解理、硬度和钴的蓝色珠球反应与黄铁矿相区别。

【主要用途】钴矿石矿物。

毒砂 (Arsenopyrite)

【化学组成】 $\text{Fe}[\text{AsS}]$ 。Fe 含量为 34.30% , As 含量为 46.01% , S 含量为 19.69% 。常有 Co 类质同象置换 Fe。

【晶体结构】单斜晶系; 白铁矿型衍生结构, 即 $[\text{S}_2]$ 被 $[\text{AsS}]$ 代换; 空间群 $C_{2h}^5 - P2_1/c$; $a_0 = 0.953$ nm, $b_0 = 0.566$ nm, $c_0 = 0.643$ nm, $\beta = 90^\circ$; $Z = 8$ 。

【形态】对称型 $2/m$; 单晶呈沿 c 或 b 轴延伸的柱状, 柱面发育平行 c 轴的条纹(图 17-5)。集合体为粒状或致密块状。

【物理性质】锡白至钢灰色; 浅黄铜色; 灰黑条痕; 金属光泽; 不透明。解理 $\{101\}$ 不完全; 硬度 $5.5 \sim 6$; 性脆。相对密度为 6.1 。击之发蒜臭气味, 灼烧具磁性。

【成因及产状】在高温热液矿床中与锡石、黑钨矿、辉铋矿共生; 在矽卡岩型矿床中与磁黄铁

矿、磁铁矿和黄铜矿共生;在中温热液矿床中与硫化物共生。受氧化易分解而成土状浅黄色或浅绿色的臭葱石 $\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

【鉴定特征】以其锡白色、锤击发蒜臭气味、条痕加 HNO_3 研磨再加钼酸铵产生鲜黄绿色钼酸铵沉淀可与白铁矿相区别。

【主要用途】砷矿石矿物。富 Co 者可综合利用。利用其 $w(\text{As})/w(\text{S})$ 比值可估计其形成条件:高温者富 As,低温高压者富 S。

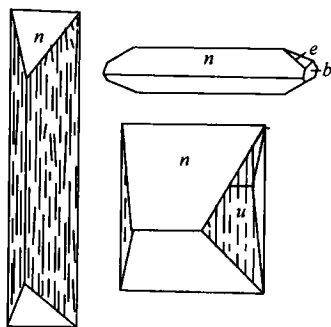


图 17-5 毒砂晶体形态

(据潘兆璁等,1993)

斜方柱 $u\{120\}$ 和 $e\{011\}$;假斜方柱
 $n\{101\}$;平行双面 $b\{010\}$

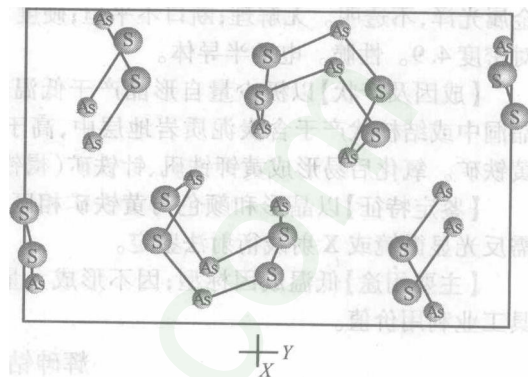


图 17-6 雄黄的环状分子

4 个硫原子呈正方形排列,4 个砷原子呈四面体排列,正方形和四面体的中心吻合;硫原子和砷原子以共键价相联系, As_4S_4 分子间以分子键相联系

环状分子型硫化物矿物亚类

雄黄族

雄黄 (Realgar)

【化学组成】 As_4S_4 。含杂质少。

【晶体结构】单斜晶系;环状分子型结构(图 17-6);空间群 $C_{2h}^2 - P2_1/n$; $a_0 = 0.929 \text{ nm}$, $b_0 = 1.353 \text{ nm}$, $c_0 = 0.657 \text{ nm}$; $\beta = 106^\circ 33'$; $Z = 16$ 。

【形态】对称型 $2/m$;柱状、短柱状或针状,柱面有纵纹。常以粒状、土状或皮壳状集合体产出。

【物理性质】橘红色,条痕淡橘红色;晶面金刚光泽,断面树脂光泽,透明一半透明。平行 $\{010\}$ 完全解理。硬度 1.5~2。相对密度为 3.6。性脆。阳光久照变为淡橘红色粉末。

【成因及产状】产于低温热液矿床和硫质喷气孔,与雌黄共生。

【鉴定特征】颜色、条痕、硬度及相对密度。与辰砂相似,但颜色带黄色调,相对密度小。

【主要用途】砷的主要矿石矿物。

链状硫化物矿物亚类

包括辉锑矿族的辉锑矿和辉铋矿。

辉锑矿族

辉锑矿 (Stibnite 或 Antimonite)

【化学组成】 Sb_2S_3 。Sb 含量为 71.38%,S 含量为 28.62%。可含少量机械混入物。

【晶体结构】斜方晶系;链状结构(图 17-7);空间群 $D_{2h}^{16} - Pbnm$; $a_0 = 1.120 \text{ nm}$, $b_0 = 1.128 \text{ nm}$, $c_0 = 0.383 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm ;单晶呈柱状或针状(图 17-8),柱面具纵纹,晶体常弯曲。集合体呈

放射状或晶簇。

【物理性质】铅灰色或钢灰色，暗蓝铜色；黑色条痕；金属光泽；不透明。平行 $\{010\}$ 完全解理。解理面上常有横的聚片双晶纹。硬度 2。相对密度 4.6。性脆。

【成因及产状】主要产于低温热液矿床中，与辰砂、石英、萤石、重晶石、方解石、雄黄、雌黄、自然金等共生，也可见于火山升华物中。湖南新化锡矿山是世界最著名产地。

【鉴定特征】铅灰色，柱状晶形，柱面上有纵的聚形纹，解理面上有横的聚片双晶纹，平行 $\{010\}$ 完全解理。滴 KOH 现黄色，后变为褐红色。其铅灰色和光泽与方铅矿相似；其柱状晶形与辉铋矿相似。

【主要用途】锑矿石矿物，晶簇状者具观赏价值。

辉铋矿 (Bismuthinite)

【化学组成】 Bi_2S_3 。Bi 含量为 81.30%，S 含量为 18.70%。类质同象混入物主要有 Pb, Cu, Sb 和 Se。

【晶体结构】斜方晶系；链状结构（与辉锑矿等型）；空间群 $D_{2h}^{16} - Pbnm$ ； $a_0 = 1.113 \text{ nm}$ ， $b_0 = 1.127 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.397 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm ；晶体长柱状或针状（图 17-9），晶面多具纵纹；集合体以柱状和粒状者常见。

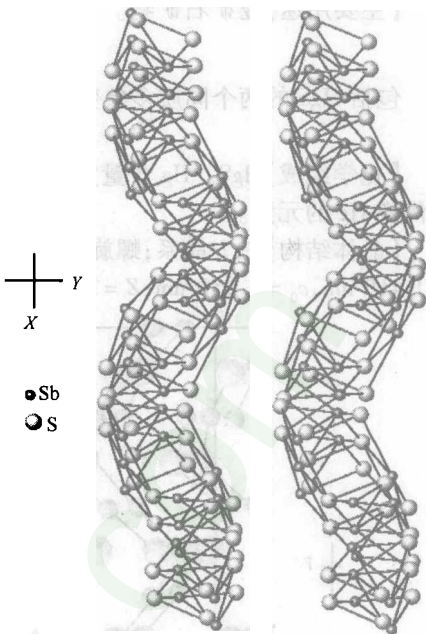


图 17-7 辉铋矿的链状结构

$[\text{SbS}_3]$ 三方锥以锯齿状链沿 c 轴延伸，两个链平行 $\{010\}$ 联结成链带；链内的硫和锑间距为 0.25 nm，以离子键—金属键联系，链带间硫和锑间距为 0.32 nm，以分子键联系

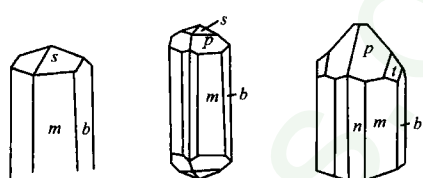


图 17-8 辉铋矿晶体形态
(据潘兆槽等, 1993)

平行双面 $b\{010\}$ ；斜方柱 $m\{110\}$ 和 $n\{210\}$ ；斜方双锥 $s\{111\}$ ， $p\{331\}$ 和 $t\{341\}$

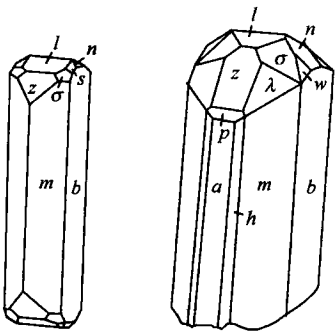


图 17-9 辉铋矿晶体形态
(据潘兆槽等, 1993)

平行双面 $b\{010\}$ 和 $a\{100\}$ ；斜方柱 $m\{110\}$ ， $n\{021\}$ ， $h\{310\}$ ， $l\{101\}$ ， $z\{301\}$ ， $p\{501\}$ ；斜方双锥 $s\{111\}$ ， $p\{331\}$ ， $t\{341\}$ ； $\lambda\{311\}$ ， $w\{121\}$

【物理性质】带铅灰色调的锡白色；黄色或斑状铜色；铅灰色条痕；金属光泽；不透明。平行 $\{010\}$ 完全解理。硬度 2~2.5。相对密度 6.8。性脆。

【成因及产状】产于高温热液矿床和矽卡岩型矿床中。

【鉴定特征】以其颜色较浅、光泽较强、相对密度较大、解理面上无横纹、与 KOH 溶液不起反应可与辉锑矿相区别。

【主要用途】铋矿石矿物。

辰砂族

包括 HgS 的两个同质多象变体:三方晶系的辰砂和等轴晶系的黑辰砂。后者罕见。

辰砂 (Cinnabar)

【化学组成】HgS。Hg 含量为 86.21%, S 含量为 13.74%。含少量 Se 和 Te, 未确证有类质同象代换 Hg 的元素。

【晶体结构】三方晶系;螺旋链状(变形的氯化钠型)结构(图 17-10);空间群 $D_3^4 - P3_121$; $a_0 = 0.415 \text{ nm}$, $c_0 = 0.950 \text{ nm}$; $Z = 3$ 。

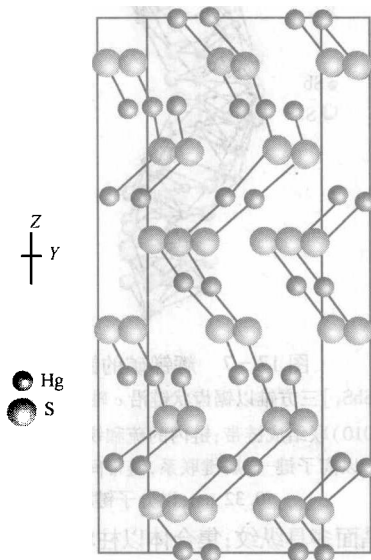


图 17-10 辰砂的螺旋链状结构
—Hg—S—Hg—S—螺旋状链按左旋或右旋平行 c 轴无限延伸, Hg 的配位数为 2, Hg—S 间距在链内为 0.236 nm , 链间为 $0.31 \sim 0.33 \text{ nm}$

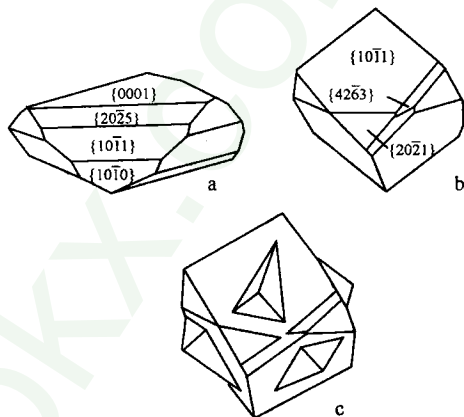


图 17-11 辰砂的晶体(a,b)及双晶(c)
(据潘兆椿等, 1993)

【形态】单晶常呈菱面体 $\{10\bar{1}1\}$ 、平行 $\{0001\}$ 厚板状或平行 c 轴延伸的柱状。常见以 L^3 为双晶轴的贯穿双晶(图 17-11)。集合体多呈粒状, 亦见被膜状和皮壳状。

【物理性质】鲜红色, 铅灰锃色; 红色条痕; 金刚光泽; 半透明。平行 $\{10\bar{1}0\}$ 完全解理。硬度 $2 \sim 2.5$ 。性脆。相对密度为 $8 \sim 8.2$ 。成分纯净者不导电, 若含 0.1% 硒或碲时, 导电性显著增强。

【成因及产状】为低温热液矿床标型矿物。

【鉴定特征】鲜红的颜色和条痕, 相对密度大, 硬度低。以颜色、条痕和相对密度可区别于雄黄。

【主要用途】最重要的汞矿石矿物。单晶可作激光调制晶体。

脆硫锑铅矿族

包括脆硫锑铅矿亚族和斜硫锑铅矿亚族, 属“硫盐”矿物。本书仅叙述脆硫锑铅矿。

脆硫锑铅矿 (Jamesonite)

【化学组成】 $(\text{Pb}, \text{Fe})_5[\text{Sb}_6\text{S}_{14}]$ 。Pb 含量为 40.16% , Fe 含量为 2.71% , Sb 含量为 35.39% , S 含量为 21.74% 。Bi 可类质同象代换 Sb, Fe 含量有时可达 10% 以上。

【晶体结构】单斜晶系; 复杂链状结构; 空间群 $C_{2h}^5 - P2_1/c$; $a_0 = 1.570 \text{ nm}$, $b_0 = 1.905 \text{ nm}$, $c_0 =$

0.404 nm, $\beta = 91^\circ 48'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$; 柱状—针状晶习。集合体常成放射状、羽毛状和柱状。

【物理性质】铅灰色, 蓝红杂色锃色; 灰色条痕; 金属光泽, 不透明。平行 $\{001\}$ 中等解理; 不平整断口; 硬度 2~3; 性脆。相对密度为 5.5~6.0。

【成因及产状】产于中低温热液矿床成矿晚期, 与方铅矿、闪锌矿、黝铜矿、硫锑铅矿等共生。在氧化带分解成铅矾 $\text{Pb}[\text{SO}_4]$ 、白铅矿 $\text{Pb}[\text{CO}_3]$ 、锑华 Sb_2O_3 等。

【鉴定特征】与其他铅的硫盐相似, 需借助 X 射线分析方能鉴别。

【主要用途】次要铅矿石矿物; 矿床成因标志。

层状硫化物矿物亚类

主要包括辉钼矿、铜蓝、雌黄。辰砂具有沿 L^3 压扁的 NaCl 型结构, 呈似层状, 在八面体配位单硫化物中已经述及。

辉钼矿族

辉钼矿 (Molybdenite)

【化学组成】 MoS_2 。Mo 含量为 59.94%, S 含量为 40.06%。Se 和 Te 类质同象取代 S 可达 25%; Re 取代 Mo, 含量可达 2% (在 $3R$ 和 $2H+3R$ 型中较高)。常含铂族元素。

【晶体结构】六方晶系 ($2H$); 层状结构 (图 17-12); $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$; $a_0 = 0.315 \text{ nm}$, $c_0 = 1.230 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

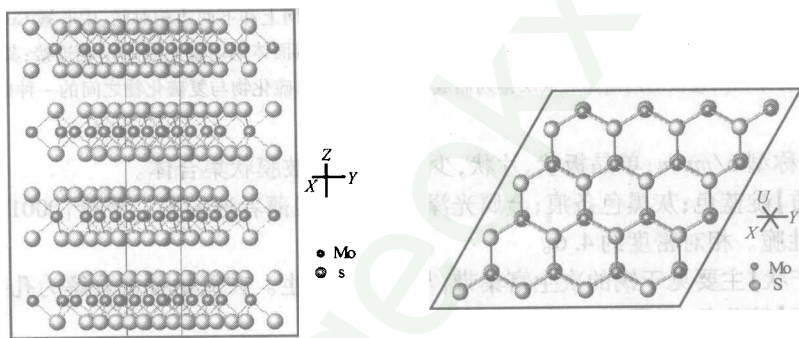


图 17-12 $2H$ 辉钼矿的层状结构

两层由 S^{2-} 组成的面网夹一层由 Mo^{4+} 组成的面网, 构成一个平行 $\{0001\}$ 的三方柱 $[\text{MoS}_6]$ 配位结构层;

层内 Mo—S 离子间距 0.235 nm, 以共价键—金属键联系; 层间距 0.315 nm, 以分子键联系

【形态】对称型 $6/mmm(2H)$; 单晶呈六方板状、片状, 通常以片状、鳞片状集合体产出。

【物理性质】铅灰色; 亮铅灰色条痕, 在涂釉瓷板上为黄绿色条痕; 金属光泽, 不透明。平行 $\{0001\}$ 极完全解理。硬度 1。薄片具挠性。相对密度为 5.0。具滑感。

【成因及产状】在高中温热液矿床中与黑钨矿、锡石、辉铋矿共生; 也见于矽卡岩型矿床。我国钼矿产地有辽宁、河南、山西、陕西等, 储量居世界首位。

【鉴定特征】以其较强的光泽、较淡的颜色和在涂釉瓷板上的黄绿色条痕、较大的相对密度可与石墨相区别。

【主要用途】钼、铼的矿石矿物。

铜蓝族

铜蓝 (Covellite)

【化学组成】 CuS 或 $\text{Cu}_2\text{CuS}_2\text{S}$ 。Cu 含量为 66.48%, S 含量为 33.25%。可含少量 Fe, Ag, Se 和 Pb 等混入物。

【晶体结构】六方晶系;层状结构(图 17-13);空间群 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$; $a_0 = 0.380 \text{ nm}$, $c_0 = 1.636 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

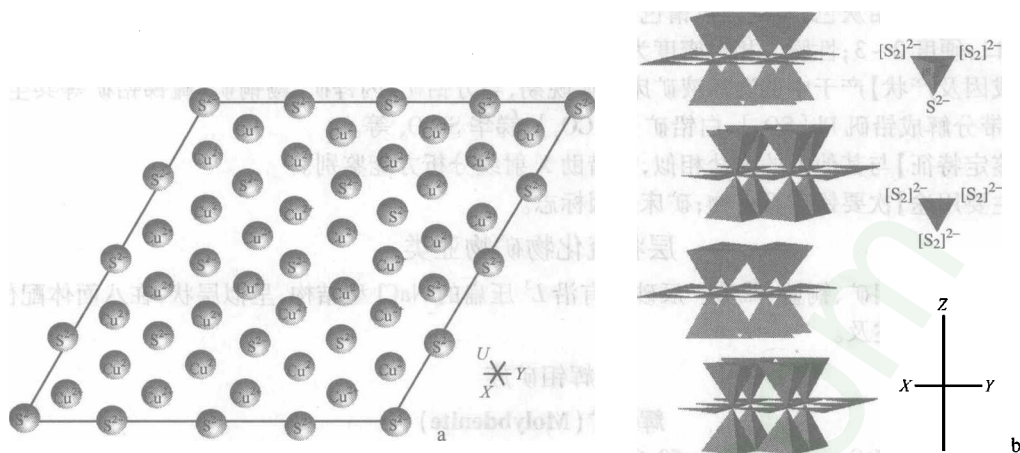


图 17-13 铜蓝的复杂层状结构

(b 据 Klein & Hurlbut, 1993)

铜蓝中的铜有 Cu^+ 和 Cu^{2+} 两种价态,而硫有 S^{2-} 和 $[\text{S}_2]^{2-}$ 两种形式; Cu^{2+} 被组成等边三角形的三个 S^{2-} 所围绕,这些三角形共角顶连成平行 $\{0001\}$ 的六方平面网, S^{2-} 又是六方平面网上和下两边相对的、中心被 Cu^+ 占据的四面体对的共用角顶,四面体底部的三个角顶为 $[\text{S}_2]^{2-}$,底面相对的四面体则以直立的 $[\text{S}_2]$ 相连接;其结构单元层由六方平面网连接的四面体对成层排列而成;铜蓝是介于单硫化物与复硫化物之间的一种矿物

【形态】对称型 $6/mmm$;单晶板状、片状,少见;通常呈被膜状集合体。

【物理性质】靛蓝色;灰黑色条痕;金属光泽;不透明,极薄者透绿光。平行 $\{0001\}$ 完全解理;硬度 1.5~2;性脆。相对密度约 4.6。

【成因及产状】主要见于铜的次生富集带,与辉铜矿共生。在氧化带常分解为孔雀石。

【鉴定特征】靛蓝色,低硬度。呵气后变紫色。

【主要用途】铜矿石矿物。

雌黄族

雌黄 (Orpiment)

【化学组成】 As_2S_3 。As 含量为 60.91%,S 含量为 39.09%。Sb,Se,Hg,Ge,V 为其主要类质同象混入物。

【晶体结构】单斜晶系;层状结构(图 17-14);空间群 $C_{2h}^5 - P2_1/c$; $a_0 = 1.149 \text{ nm}$, $b_0 = 0.959 \text{ nm}$, $c_0 = 0.425 \text{ nm}$, $\beta = 90^\circ 27'$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$;单晶为板状或短柱状(图 17-15),晶面常弯曲,柱面有纵纹。集合体呈片状、梳状、放射状和土状等。

【物理性质】柠檬黄色;鲜黄色条痕;油脂—金刚光泽,解理面珍珠光泽;薄片透明。平行 $\{010\}$ 极完全解理;硬度 1.5~2;薄片具挠性。相对密度为 3.5。

【成因及产状】低温热液矿床中与雄黄共生;火山凝华物中与自然硫、氯化物共生。我国湖南、云南、贵州、四川、甘肃等省均有产出,尤以湖南和云南著名。

【鉴定特征】以其颜色、条痕、解理、挠性、相对密度区别于自然硫。

【主要用途】砷矿石矿物,药用矿物。

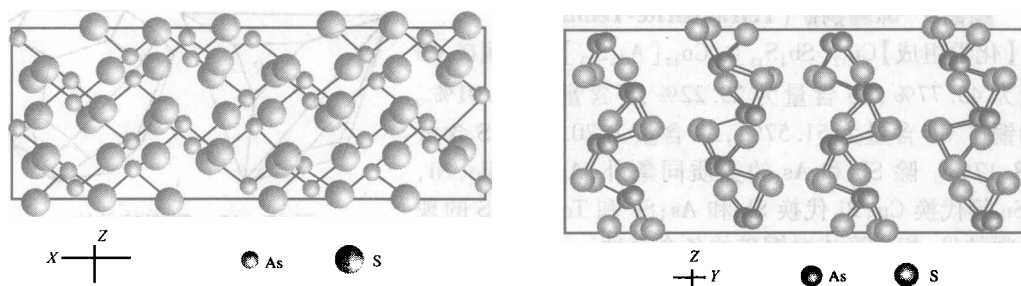


图 17-14 雌黄平行 $\{010\}$ 的结构层

层内 $[\text{AsS}_3]$ 呈扁平的三方单锥配位体,这些配位体通过共用角顶上的硫而形成平行 $\{010\}$ 的褶皱层;

层内 As—S 间距约为 0.23 nm,层间 As—S 间距约为 0.35 nm,各层间以分子键联系

架状硫化物矿物亚类

辉银矿族

包括 Ag_2S 的两个同质多象变体:179℃ 以上稳定的等轴辉银矿和低温的单斜螺旋状硫银矿。通常所说的“辉银矿”泛指两个变体。在此简述其高温变体。

辉银矿 (Argentite)

【化学组成】 Ag_2S 。Ag 含量为 87.06%, S 含量为 12.94%。常有 Cu, Pb, Se, Te 等混入物。

【晶体结构】等轴晶系;赤铜矿型结构(图 17-16);空间群 $O_h^9 - \text{Im}3m$; $a_0 = 0.489 \text{ nm}$, $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $m3m$;单晶为等轴粒状,亦可平行连生(图 17-16),通常呈浸染状、细脉状、被膜状及树枝状。

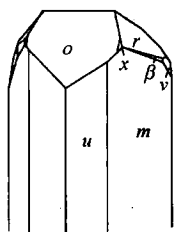


图 17-15 湖南石门的雌黄单晶

(据王文魁等,1994)

平行双面 $o\{301\}$;斜方柱 $m\{110\}$, $u\{210\}$,
 $x\{311\}$, $\gamma\{695\}$, $\beta\{351\}$, $v\{391\}$

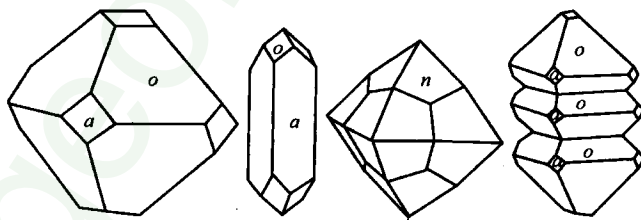


图 17-16 辉银矿晶体及其连生形态

立方体 $a\{100\}$, 八面体 $o\{111\}$, 菱形十二面体 $d\{110\}$, 四角
三八面体 $n\{211\}$

【物理性质】铅灰至铁黑色;亮铅灰色条痕;新鲜断口金属光泽;不透明。解理 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 不完全;贝壳状断口。硬度 2~2.5。相对密度 7.2~7.4。具挠性和延展性。

【成因及产状】产于中低温热液硫化物矿床中,常与自然银共生。

【鉴定特征】铅灰色,相对密度大,弱延展性,与自然银共生。用硝酸分解后加盐酸见白色 AgCl 沉淀。

【主要用途】银矿石矿物。

黝铜矿族

本族矿物为黝铜矿($\text{Cu}_{12}[\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$)-砷黝铜矿($\text{Cu}_{12}[\text{As}_4\text{S}_{13}]$)完全类质同象系列,属“硫盐”矿物。一般所说的“黝铜矿”是指其中间亚种 $\text{Cu}_{12}[(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}]$ 。

黝铜矿-砷黝铜矿 (Tetrahedrite-Tennantite)

【化学组成】 $\text{Cu}_{12}[\text{Sb}_4\text{S}_{13}]-\text{Cu}_{12}[\text{As}_4\text{S}_{13}]$ 。黝铜矿 Cu 含量为 45.77%, Sb 含量为 29.22%, S 含量为 25.01%。砷黝铜矿 Cu 含量为 51.57%, As 含量为 20.26%, S 含量为 28.17%。除 Sb 和 As 的类质同象外, Ag, Zn, Fe, Ni, Hg, Sn 等代换 Cu; Bi 代换 Sb 和 As; Se 和 Te 代换 S 的现象也颇常见, 相应形成黝铜矿的各个变种。

【晶体结构】等轴晶系; 结构十分复杂; 空间群 $T_d^2-F\bar{4}3m$; $a_0 = 1.034$ (黝铜矿) ~ 1.021 (砷黝铜矿) nm; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $\bar{4}3m$; 四面体 $\{111\}$ 晶习 (图 17-17)。集合体常成粒状和块状。

【物理性质】钢灰—铁黑色; 钢灰—铁黑色条痕; 金属—半金属光泽, 不透明。无解理; 硬度 3~4.5; 性脆。相对密度为 4.6~5.1。具弱导电性。

【成因及产状】产于各种热液矿床及矽卡岩型矿床中, 以中低温热液者居多。其变种是矿床类型的标志。在氧化带分解而成孔雀石、蓝铜矿。

【鉴定特征】颜色、条痕、脆性和铜的焰色反应。

【主要用途】次要铜矿石矿物及矿床成因标志。

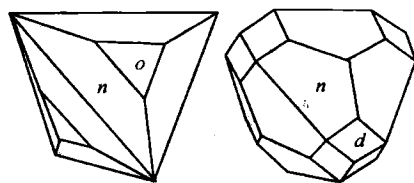


图 17-17 黝铜矿晶体

四面体 $o\{111\}$; 三角四面体 $n\{211\}$;

菱形十二面体 $d\{110\}$

配位型硫化物矿物亚类

包括闪锌矿、斑铜矿、辉银矿、黄铜矿、纤锌矿、方黄铜矿、硫砷铜矿等四面体配位型矿物和方铅矿、磁黄铁矿、红砷镍矿等八面体配位型矿物以及辉铜矿、硫砷银矿、硫锑银矿等复杂配位型矿物。

闪锌矿族

本族矿物包括 ZnS 的两个同质多象变体: 等轴变体闪锌矿 (β -ZnS) 和六方或三方变体纤锌矿 (α -ZnS)。纤锌矿有多达 154 种多型, 在自然界分布不广, 此不赘述。

闪锌矿 (Sphalerite)

【化学组成】ZnS。Zn 含量为 67.10%, S 含量为 32.90%。常含 Fe, Mn, In, Cd, Tl, Ga, Ge, Se, Ag 等类质同象元素, 其中 Fe 的替代量可达 26.2%。

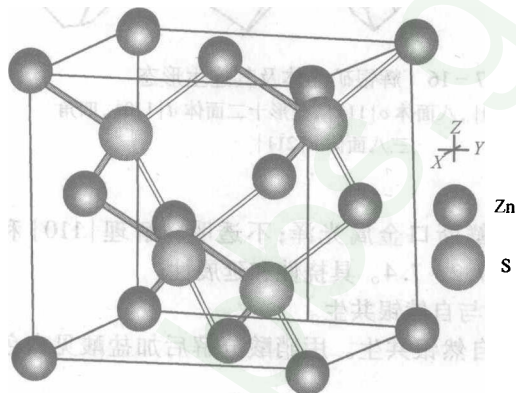


图 17-18 闪锌矿型结构

锌离子呈立方面心排列, 如将晶胞分为八个小的立方体, 则硫离子分布于相间的四个小立方体的中心; 面网 $\{110\}$ 为 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的电性中和面

【晶体结构】等轴晶系; 闪锌矿型结构 (图 17-18); 空间群 $T_d^2-F\bar{4}3m$; $a_0 = 0.540$ nm; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $\bar{4}3m$; 多呈粒状集合体, 少见肾状、葡萄状等胶体形态。其单晶体形态见图 17-19。

【物理性质】浅黄、棕褐、黑色 (铁闪锌矿); 条痕白至褐色; 树脂光泽至半金属光泽; 透明至半透明。解理平行 $\{110\}$ 完全。硬度 3.5~4。相对密度为 3.9~4.2。不导电。

【成因及产状】常见于各种高、中温热液矿床和接触交代矿床中, 表生沉积成因者少见。高温热液成因者富 Fe, In, Se 和 Sn, 与毒砂、磁黄铁矿、黄铜矿共生; 中低温热液成因者富 Cd, Ga, Ge 和 Tl, 与方铅矿、硫锑铅矿共生, 构成特征的微量元素和矿物组合标型。

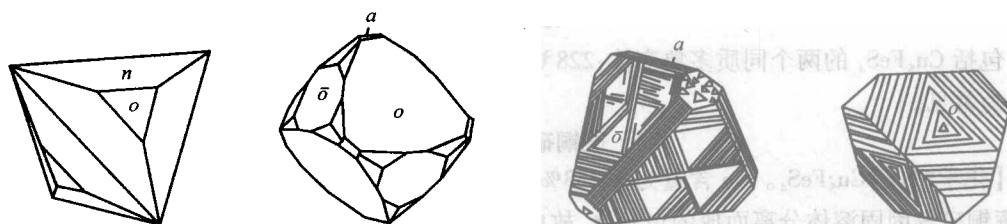


图 17-19 闪锌矿晶体的形态

高温闪锌矿为四面体习性,中低温闪锌矿为菱形十二面体习性;正四面体 $o\{111\}$ 晶面上常见三角形蚀象,负四面体 $\bar{o}\{1\bar{1}\bar{1}\}$ 晶面上常见正、负四面体的聚形纹;立方体 $a\{100\}$;三角四面体 $n\{hkk\}$;四面体 $o\{111\}$

【鉴定特征】粒状晶形、多组完全解理、硬度小、金刚光泽、常与方铅矿共生。

【主要用途】最重要的锌矿石矿物和寻找镉、铟、锗、镓、铊、硒等分散元素的目标矿物。良好单晶可作紫外半导体激光材料。

黄铜矿族

包括 CuFeS_2 的三个同质多象变体:550℃ 以上稳定的等轴变体、550~213℃ 稳定的四方变体和 213℃ 以下稳定的斜方变体。高温的等轴变体中 Cu 和 Fe 离子无序排列,呈闪锌矿型结构。四方变体在自然界分布最广,以下即叙述该变体。

黄铜矿 (Chalcopyrite)

【化学组成】 CuFeS_2 。Cu 含量为 34.56%, Fe 含量为 30.52%, S 含量为 34.92%。常含贵金属元素、半金属元素和分散元素。当形成温度低于 200℃ 时,其成分与理想化学式一致,即 $w(\text{Cu} + \text{Fe}):w(\text{S}) = 1$ 。当形成温度高于 200℃ 时, $w(\text{Cu} + \text{Fe}):w(\text{S}) > 1$ 。这可作为黄铜矿的温度标型。

【晶体结构】四方晶系;闪锌矿型结构的衍生结构(图 17-20);空间群 $D_{2d}^{12} - I42d$; $a_0 = 0.524 \text{ nm}$, $c_0 = 1.032 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $\bar{4}2m$;单晶呈四方四面体习性(图 17-21),但少见。通常为致密块状或分散粒状集合体。

【物理性质】深黄铜黄色,常见暗黄或斑状锈色;绿黑色条痕;金属光泽;不透明。解理平行 $\{112\}$ 和 $\{101\}$ 不完全。硬度 3~4。相对密度为 4.1~4.3。性脆。能导电。

【成因及产状】产于铜镍硫化物矿床、矽卡岩型矿床和中温热液矿床中。在地表易氧化而成孔雀石、蓝铜矿;在次生富集带可蚀变为斑铜矿、辉铜矿和铜蓝。

【鉴定特征】与黄铁矿相似,但颜色更黄,硬度较低;以其绿黑色的条痕、脆性及溶于硝酸易区别于自然金。

【主要用途】铜的主要矿石矿物。

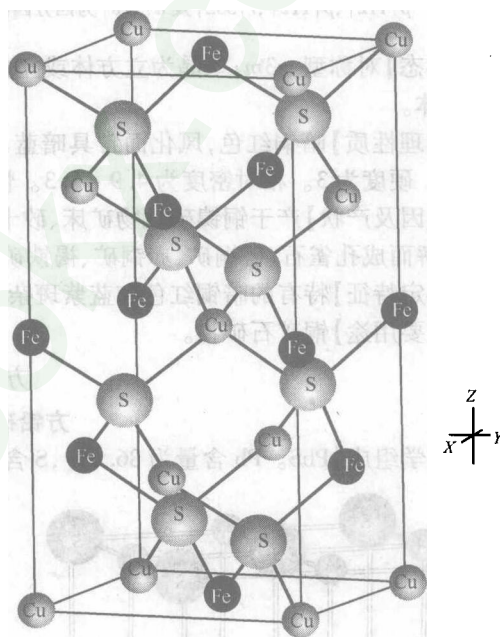


图 17-20 黄铜矿的晶体结构
相当于两个闪锌矿晶胞叠置,锌离子位置被铜和铁两种离子有序代换而成

斑铜矿族

包括 Cu_5FeS_4 的两个同质多象变体:228℃以上稳定的等轴斑铜矿和低温的四方斑铜矿。前者较为常见。

斑铜矿 (Bornite)

【化学组成】 Cu_5FeS_4 。Cu 含量为 63.33%, Fe 含量为 11.12%, S 含量为 25.55%。常含黄铜矿、辉铜矿等因固溶体分离而成的包裹体,故成分变化较大。

【晶体结构】等轴晶系;复杂四面体配位结构;空间群 $O_h^7 - Fd3m$; $a_0 = 1.093 \text{ nm}$, $Z = 8$ 。

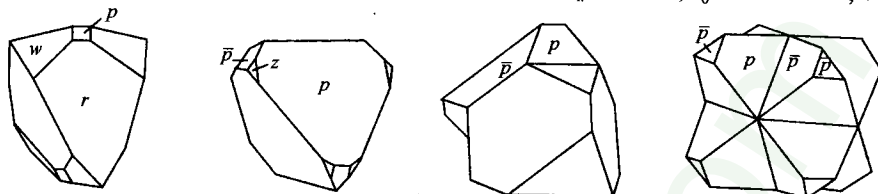


图 17-21 黄铜矿晶体形态

$p\{112\}$, $\bar{p}\{1\bar{1}2\}$, $r\{332\}$ 及 $d\{118\}$ 为四方四面体; $z\{201\}$ 为四方双锥; $w\{756\}$ 为四方偏三角面体

【形态】对称型 $m3m$; 单晶为立方体或立方体与八面体的聚形,通常呈致密块状或不规则粒状集合体。

【物理性质】暗铜红色,风化面常具暗蓝、紫等斑杂状锈色;灰黑色条痕;金属光泽;不透明。无解理。硬度为 3。相对密度为 4.9~5.3。性脆。具导电性。

【成因及产状】产于铜镍硫化物矿床、矽卡岩矿床及硫化物矿床的次生富集带。在表生条件下易分解而成孔雀石、蓝铜矿、赤铜矿、褐铁矿等矿物。

【鉴定特征】特有的暗铜红色和蓝紫斑杂状锈色;低硬度;溶于硝酸。

【主要用途】铜矿石矿物。

方铅矿族

方铅矿 (Galena)

【化学组成】 PbS 。Pb 含量为 86.6%, S 含量为 13.40%。常含 Ag, Cu, Zn 等; Se 置换 S 而成方铅矿 PbS -硒铅矿 PbSe 完全类质同象系列。

【晶体结构】等轴晶系; NaCl 型结构 (图 17-22); 空间群 $O_h^2 - Fm3m$; $a_0 = 0.593 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m3m$; 高温者呈立方体 $\{100\}$ 习性,低温者呈八面体 $\{111\}$ 习性。含 Ag 高者晶面常弯曲。集合体呈粒状。

【物理性质】铅灰色;灰黑色条痕;金属光泽。平行 $\{100\}$ 完全解理;含 Bi 者多有 $\{111\}$ 裂开。硬度 2~3。相对密度为 7.4~7.6。具弱导电性及良检波性。

【成因及产状】产于矽卡岩型和中低温热液矿床中,在氧化带易转变为铅矾、白铅矿等。

【鉴定特征】铅灰色,强金属光泽,立方体完全解理,相对密度大,硬度小。用硝酸分解

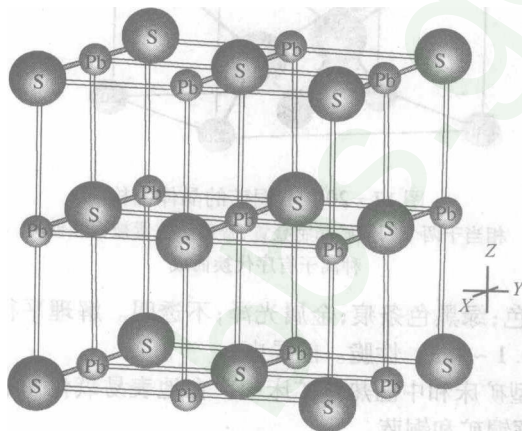


图 17-22 方铅矿的 NaCl 型结构

典型立方面心格子,硫离子呈立方最紧密堆积,而铅离子充填于所有八面体空隙中,阴阳离子的配位数均为 6;化学键为离子键—金属键过渡型

产生 PbSO_4 白色沉淀物。

【主要用途】铅的主要矿石矿物;含 Ag 高者可提炼银;晶体可用作检波器。

磁黄铁矿族

包括高温(320℃以上)的六方磁黄铁矿和低温(320℃以下)的单斜磁黄铁矿较少见。

磁黄铁矿(Pyrrhotite)

【化学组成】 Fe_{1-x}S 。Fe 含量为 63.53%,S 含量为 36.47%,实际值硫可达 40%。常见 Ni 和 Co 置换 Fe。部分 Fe^{3+} 代替 Fe^{2+} ,为保持电价平衡,结构中 Fe^{2+} 出现部分空位,形成“缺席构造”。其成分通式中 $x=0\sim 0.223$ 。

【晶体结构】六方晶系;红砷镍矿型结构(图 17-25);空间群 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$, $a_0=0.349\text{ nm}$, $c_0=0.569\text{ nm}$, $Z=2$ 。

【形态】对称型 $6/mmm$;通常呈致密块状、粒状集合体或呈浸染状。单晶体常呈平行 $\{0001\}$ 的板状,少数为柱状或桶状。成双晶或三连晶。

【物理性质】暗古铜黄色,褐色的锈色;灰黑色条痕;金属光泽;不透明。平行 $\{10\bar{1}0\}$ 不完全解理; $\{0001\}$ 裂开发育。硬度为 4。相对密度为 4.6~4.7。性脆。导电;弱—强磁性(x 值大者磁性强)。

【成因及产状】产于铜镍硫化物矿床中,与镍黄铁矿、黄铜矿共生;产于矽卡岩型矿床中,与黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿、铁闪锌矿、毒砂共生;产于热液矿床中,与锡石、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿共生。在氧化带分解而转变为褐铁矿。

【鉴定特征】暗古铜黄色,低硬度,具磁性。

【主要用途】硫矿石。

辉铜矿族

本族有 Cu_2S 的三个同质多象变体:在 103℃ 以下稳定的为斜方晶系变体、103~420℃ 稳定的六方晶系变体和 420℃ 以上稳定的为等轴晶系变体。低温的斜方晶系变体最常见,其结构复杂,暂列“其他单硫化物”。

辉铜矿(Chalcocite)

【化学组成】 Cu_2S 。Cu 含量为 79.86%,S 含量为 20.14%。常含 Ag,还可含 Fe,Co,Ni,As,Au 等。

【晶体结构】斜方晶系;复杂配位型结构。空间群 $C_{2v}^{15}-Abm2$; $a_0=1.192\text{ nm}$, $b_0=2.733\text{ nm}$, $c_0=1.344\text{ nm}$; $Z=96$ 。

【形态】单晶少见,呈假六方形的短柱状或厚板状。常为致密块状或烟灰状集合体。

【物理性质】铅灰色,黑色锈色;暗灰色条痕;金属光泽;不透明。无解理;硬度 2.5~3。相对密度为 5.8。具弱延展性。导电。

【成因及产状】产于富 Cu 贫 S 的热液矿床和含铜硫化物矿床次生富集带中,常与斑铜矿共生。在地表易分解而转变为自然铜、赤铜矿、蓝铜矿或孔雀石。

【鉴定特征】颜色、硬度、弱延展性(小刀刻之出现光亮沟痕)、与其他铜矿物共生或伴生。

【主要用途】铜矿石矿物

硫锑银矿族

包括三方晶系的硫锑银矿 $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$ 和硫砷银矿 $\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$ 。两者又分别称浓红银矿和淡红银矿。成分中的 Sb 和 As 在 300℃ 以上可实现完全类质同象代换。

硫锑银矿(浓红银矿)(Pyrargyrite)

【化学组成】 $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$ 。Ag 含量为 59.76%,Sb 含量为 22.48%,S 含量为 17.76%。As 可

类质同象代换 Sb。

【晶体结构】三方晶系;复杂配位型结构;空间群 $C_{3v}^6 - R3c$; $a_0 = 1.106 \text{ nm}$, $c_0 = 0.873 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $3m$;短柱状晶习(图 17-23)。集合体常成粒状和块状。

【物理性质】深红—黑红色;红紫色条痕;金刚光泽,半透明。平行 $\{10\bar{1}1\}$ 完全解理;硬度 2~2.5;性脆。相对密度为 5.77~5.86。

【成因及产状】产于中低温热液矿床成矿晚期,与自然银、硫砷银矿、方解石等共生。经次生变化可形成自然银、辉银矿(Ag_2S)。

【鉴定特征】以更深的颜色和条痕、更大的相对密度和更高的反射率区别于硫砷银矿。

【主要用途】银矿石矿物。

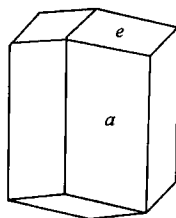


图 17-23 硫砷银矿习性晶
六方柱 $a\{11\bar{2}0\}$;三方单锥 $e\{01\bar{1}2\}$

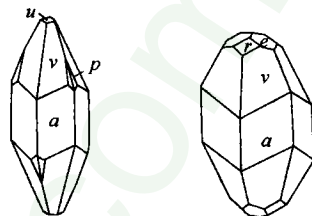


图 17-24 硫砷银矿习性晶
六方柱 $a\{11\bar{2}0\}$;三方单锥 $r\{10\bar{1}1\}$, $e\{01\bar{1}2\}$ 和 $u\{10\bar{1}4\}$;复三方单锥 $v\{21\bar{3}1\}$;六方单锥 $p\{11\bar{2}3\}$

硫砷银矿(淡红银矿)(Proustite)

【化学组成】 $\text{Ag}_3[\text{AsS}_3]$ 。Ag 含量为 65.42%, As 含量为 15.14%, S 含量为 19.44%。Sb 可类质同象代换 As。

【晶体结构】三方晶系;复杂配位型结构;空间群 $C_{3v}^6 - R3c$; $a_0 = 1.076 \text{ nm}$, $c_0 = 0.866 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $3m$;短柱状晶习(图 17-24)。集合体常成粒状和块状。

【物理性质】深红—朱红色;鲜红色条痕;金刚光泽,半透明。平行 $\{10\bar{1}1\}$ 完全解理;硬度 2~2.5;性脆。相对密度为 5.57~5.64。不导电。

【成因及产状】产于中低温热液矿床成矿晚期,与自然银、硫砷银矿、方解石等共生。

【鉴定特征】以鲜红的颜色和条痕、较低的相对密度区别于硫砷银矿。

【主要用途】银矿石矿物;单晶用做激光调制晶体;矿床成因标志。

第三节 硫化物的类似化合物矿物类

包括硒化物、碲化物、砷化物、锑化物、铋化物等类似化合物矿物类。硒化物如复杂配位型的硒金银矿 Ag_3AuSe_2 。

碲化物如岛状的斜方碲金矿 AuTe_2 、层状的碲镍矿 NiTe_2 ;复杂配位型的碲金银矿 Ag_3AuTe_2 、碲汞钨矿 Pd_3HgTe_3 。砷化物如岛状的砷铂矿 PtAs_2 ;配位型的红砷镍矿 NiAs 。锑化物如岛状的锑铂矿 PtSb_2 ;配位型的红锑镍矿 NiSb 。铋化物如岛状的单斜铋钨矿 PdBi_2 ;配位型的铋钨矿 PdBi 。

红砷镍矿(Niccolite)

【化学组成】 NiAs 。Ni 含量为 43.92%, As 含量为 56.08%。含 Fe, Co, Sb, S 等类质同象混入元素。

【晶体结构】六方晶系;红砷镍矿型结构(图 17-25);空间群 $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$; $a_0 = 0.361 \text{ nm}$, $c_0 = 0.502 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $6/mmm$;单晶呈六方柱状或板状,但极少见,通常为粒状集合体,有时呈肾状。

【物理性质】淡铜红色,灰黑色的锍色;褐黑色条痕;金属光泽;不透明。平行 $\{10\bar{1}0\}$ 不完全

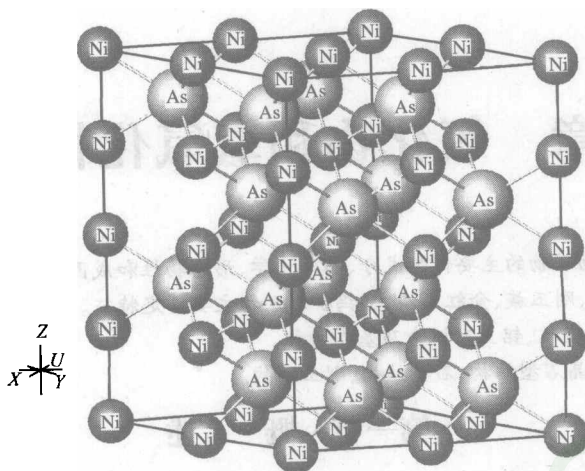


图 17-25 红砷镍矿型结构

砷离子呈六方最紧密堆积,镍离子充填所有八面体空隙; $[\text{NiAs}_6]$ 八面体共面平行 c 轴方向联成直线型链,在水平方向上 $[\text{NiAs}_6]$ 八面体共棱;上下两个镍离子距离较近,使矿物的键性向金属键过渡

解理;不平坦断口。硬度 5。相对密度为 7.6~7.8。性脆。良导电性。

【成因及产状】常见于基性—超基性岩浆期后热液矿床中。

【鉴定特征】浅铜红色和金属光泽。在木炭上以氧化焰烧之易熔而成 As_2O_3 白色被膜并释出生蒜味。

【主要用途】镍的矿石矿物。

思考题及习题

- 1) 简单硫化物、复硫化物和硫盐矿物的阴离子有何特点? 简单硫化物和复硫化物的物理性质有什么不同? 原因何在? 哪些硫化物硬度大于 5.5? 哪些硫化物硬度小于 2.5?
- 2) 为什么硫化物的光泽强(金刚—金属光泽)、一般硬度低、相对密度较大、溶解度较小,容易被氧化? 硫化物主要形成于哪些地质作用中? 试从本大类成分、晶格类型特点加以解释。
- 3) 哪些硫化物矿物具完全解理? 试逐一列出其名称、化学成分、解理符号和组数,说明它们具有解理的原因?
- 4) 列出下列三部分硫化物,即金刚光泽者、金属彩色者、锡白—铅灰—钢灰色者的名称、成分和颜色。
- 5) 简单硫化物和复硫化物矿物的主要同质多象变体有哪些,在同质多象转变中,温度对晶体结构(对称程度)的影响如何?
- 6) 为何磁黄铁矿具“缺席构造”? 磁黄铁矿的“超结构”是什么含义?
- 7) 对比金刚石、闪锌矿、黄铜矿晶体结构的异同。
- 8) 归纳本大类矿物的形态、物性与结构的关系。

第十八章 氧化物和氢氧化物矿物大类

本章概要

- 1) 氧化物和氢氧化物矿物的主要化学成分、晶体化学、形态物性和成因产状一般特征。
- 2) 石英族、尖晶石族、刚玉族、金红石族、黑钨矿族矿物主要鉴定特征。
- 3) 褐铁矿、(广义)硬锰矿、铝土矿概念及基本特征。
- 4) 金红石型结构、尖晶石型结构、石英结构、刚玉结构。

第一节 概 述

本大类矿物是指金属阳离子与 O^{2-} 和 $(OH)^-$ 结合而成的化合物。目前已发现该大类矿物 300 余种,其中氧化物 200 余种,氢氧化物 80 余种。按所占地壳质量的百分比计算,该大类仅次于含氧盐,高达 17%,而石英族就占 12.6%,铁的氧化物和氢氧化物占 3.9%。

本大类中有的是重要造岩矿物,如石英;有的是可从中提取金属元素的矿石矿物,如磁铁矿、铬铁矿、赤铁矿、钛铁矿、软锰矿、硬锰矿、金红石、锡石、晶质铀矿等;有的是其晶体可直接为工业所利用,如用作仪表轴承和磨料的刚玉,用于无线电工业的石英等;还有的是制作宝石的重要原料,如刚玉、尖晶石、石英。

1. 化学成分

组成本大类矿物的阴离子主要是 O^{2-} 和 $(OH)^-$,少数矿物有附加阴离子 F^- 和 Cl^- ,如烧绿石。阳离子主要为惰性气体型离子(如 Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} 等)和过渡型离子(如 Ti^{4+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} 等)(图 18-1),铜型离子中仅 Sn^{4+} 较重要,其他铜型离子的氧化物(如锑华、铋华、铋华)主要以硫化物的次生变化产物出现。

氧化物的类质同象代替非常广泛(图 18-1)。其中,复阳离子氧化物比单阳离子氧化物的类质同象复杂,共价键性强(如石英)或具分子键者(如方锑矿、锑华)类质同象替代有限。氢氧化物的类质同象替代亦有限,但因其具有强的吸附作用而使其化学组成发生复杂变化。

2. 晶体化学

结构型 许多氧化物类矿物的 O^{2-} (半径 0.135 ~ 0.142 nm)呈最紧密堆积,阳离子充填在其八面体和四面体空隙中;有大阳离子时,大阳离子与氧一起呈紧密堆积,小阳离子充填其空隙,如钙钛矿($CaTiO_3$)。由于阳离子的配位多面体联系方式不同,因而构成岛状、链状、层状、架状和配位型等不同结构型(表 18-1)。氢氧化物类矿物中, $(OH)^-$ 或 $(OH)^-$ 和 O^{2-} 一起构成紧密堆积,阳离子充填其空隙;在后一种情况下, $(OH)^-$ 和 O^{2-} 通常成互层分布。氢氧化物的结构型主要为层状和链状(表 18-2)。

表 18-1 氧化物矿物的主要结构型

岛状分子型	锑华 As_2O_3 族(方锑矿 Sb_2O_3)
链状	金红石 TiO_2 族,铋华 Sb_2O_3 族,黑钨矿 $(Fe, Mn)WO_4$ 族
层状	钼华 MoO_3 族,板钛矿 TiO_2 族
架状	石英 SiO_2 族,锐钛矿 TiO_2 族,赤铜矿 Cu_2O 族,冰 H_2O 族,钙钛矿 $CaTiO_3$ 族,易解石 $Ce(Ti, Nb)_2O_6$ 族
配位型	刚玉 Al_2O_3 族,尖晶石 $MgAl_2O_4$ 族,晶质铀矿 $U^{4+}U^{6+}O_7$ 族,金绿宝石 $BeAl_2O_4$ 族,烧绿石 $NaCaNb_2O_6$ (OH, F)族,方镁石 MgO 族

族 周期	I A	氧化物和氢氧化物及其类似化合物矿物中主要阳离子和阴离子																0 18
	1 H 1.008	II A											III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	2 He 氦 4.003
1	3 Li 锂 3.941	4 Be 铍 9.012											5 B 硼 10.81	6 C 碳 12.01	7 N 氮 14.01	8 O 氧 16.00	9 F 氟 19.00	10 Ne 氖 20.18
2	11 Na 钠 22.99	12 Mg 镁 24.31	III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII 8 9 10	IB 11	II B 12	13 Al 铝 26.98	14 Si 硅 28.09	15 P 磷 30.97	16 S 硫 32.06	17 Cl 氯 35.45	18 Ar 氩 39.95		
3	19 K 钾 39.10	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.96	22 Ti 钛 47.87	23 V 钒 50.94	24 Cr 铬 52.00	25 Mn 锰 54.94	26 Fe 铁 55.85	27 Co 钴 58.93	28 Ni 镍 58.69	29 Cu 铜 63.55	30 Zn 锌 65.44	31 Ga 镓 69.72	32 Ge 锗 72.64	33 As 砷 74.92	34 Se 硒 78.96	35 Br 溴 79.90	36 Kr 氪 83.80
4	37 Rb 铷 85.47	38 Sr 锶 87.62	39 Y 钇 88.91	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.91	42 Mo 钼 95.94	43 Tc 锝 [98]	44 Ru 钌 101.1	45 Rh 铑 102.9	46 Pd 钯 106.4	47 Ag 银 107.9	48 Cd 镉 112.4	49 In 铟 114.8	50 Sn 锡 118.7	51 Sb 锑 121.8	52 Te 碲 127.6	53 I 碘 126.9	54 Xe 氙 131.3
5	55 Cs 铯 132.9	56 Ba 钡 137.3	57-71 La-Lu 镧系	72 Hf 铪 178.5	73 Ta 钽 180.9	74 W 钨 183.8	75 Re 铼 186.2	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.1	79 Au 金 197.0	80 Hg 汞 200.6	81 Tl 铊 204.4	82 Pb 铅 207.2	83 Bi 铋 209.0	84 Po 钋 [209]	85 At 砹 [210]	86 Rn 氡 [222]
6	87 Fr 钫 [223]	88 Ra 镭 [226]	89-103 Ac-Lr 锕系	104 Rf 𨭈* [261]	105 Db 𨭉* [262]	106 Sg 𨭊* [263]	107 Bh 𨭋* [264]	108 Hs 𨭌* [265]	109 Mt 𨭍* [268]	110 Uun * [269]	111 Uuh * [272]	112 Uub * [277]						
7																		
	镧系	57 La 镧 138.9	58 Ce 铈 140.1	59 Pr 镨 140.9	60 Nd 钕 144.2	61 Pm 钷 [145]	62 Sm 钐 150.4	63 Eu 铕 152.0	64 Gd 钆 157.3	65 Tb 铽 158.9	66 Dy 镝 162.5	67 Ho 钬 164.9	68 Er 铒 167.3	69 Tm 铥 168.9	70 Yb 镱 173.0	71 Lu 镥 175.0		
	锕系	89 Ac 锕 [227]	90 Th 钍 232.0	91 Pa 镤 231.0	92 U 铀 238.0	93 Np 镎 [237]	94 Pu 钚 [244]	95 Am 镅* [243]	96 Cm 锔* [247]	97 Bk 锫* [251]	98 Cf 锿* [252]	99 Es 镅* [257]	100 Fm 镆* [257]	101 Md 钎* [258]	102 No 铈* [259]	103 Lr 铈* [262]		

图 18-1 氧化物和氢氧化物矿物中主要阳离子和阴离子

表 18-2 氢氧化物矿物的主要结构型

链状	硬水铝石 AlOOH 族(针铁矿), 水锰矿 $\text{MnO}(\text{OH})$ 族, 硬锰矿 $\text{BaMnMn}_9\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 族
层状	三水铝石 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 族, 纤铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ 族, 水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 族
架状	羟铁矿 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 族

化学键 氧化物类矿物以离子键为主。随着阳离子电价增大,从惰性气体型向过渡型和铜型转变时,其共价键性增强,配位数趋向减少。例如,刚玉 Al_2O_3 的共价键占 40%,石英 SiO_2 的共价键达 50%;赤铜矿 Cu_2O 因共价成键而使 Cu^+ 的配位数不是 4(按阴阳离子半径比值 $r_{\text{r}}/r_{\text{o}} = 0.46/1.38 = 0.333$ 计算)而是 2。氧化物类矿物尚有少数呈分子键(如方锑矿 Sb_2O_3 由 $[\text{Sb}_4\text{O}_6]$ 分子组成,砷华 As_2O_3 由 $[\text{As}_4\text{O}_6]$ 分子组成)。氢氧化物中除离子键外,还常存在氢键,加之 $(\text{OH})^-$ 比 O^{2-} 的电价低,与阳离子的键力较弱,因而与相应的氧化物比较,其相对密度和硬度都较小。

对称程度 氧化物类矿物多为高级和中级晶族,如尖晶石族、晶质铀矿族、钙钛矿族、赤铜矿族、方镁石族为等轴晶系,刚玉族、石英族为三方晶系,金红石族为四方晶系;氢氧化物中除水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为三方晶系外,其他均属低级晶族,如针铁矿族为斜方晶系,三水铝石族、水锰矿族、硬锰矿族为单斜晶系。

3. 形态与物理性质

形态 氧化物常可形成完好的晶形。岛状、架状和配位型氧化物常呈粒状或块状;其中,因

刚玉有 $[\text{AlO}_6]$ 八面体而石英有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体沿 c 轴呈三次螺旋状排列,向链状过渡,故可呈柱状。链状氧化物呈柱状或针状,其中因黑钨矿具折状链,故呈板条状。氢氧化物常呈胶态混合物,结晶好的链状者呈针状,层状者呈板状或细小鳞片状。

光学性质 惰性气体型离子 $\text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}$ 等的氧化物和氢氧化物常为浅色或无色,半透明至透明,以玻璃光泽为主。过渡型离子 $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$ 等的氧化物和氢氧化物呈深色或暗色,不透明至微透明,半金属光泽。

力学性质 架状和配位型氧化物矿物以高硬度为特征,一般都大于5.5,且多不发育解理。其中,方镁石、石英、尖晶石、刚玉的硬度依次为6,7,8,9。环状分子型、链状和层状氧化物硬度较小,解理较明显;氢氧化物矿物多为链状和层状,键力较弱,硬度显著降低(2.5~5.5),往往发育一组完全至极完全解理。

相对密度 氧化物矿物的相对密度变化较大,主要受其阳离子原子量大小影响。如钨锰矿、锡石和沥青铀矿的相对密度约为7,而石英仅2.65。氢氧化物矿物比氧化物矿物结构松散,相对密度小,例如方镁石的相对密度为3.6,而水镁石仅为2.35。

磁性 某些氧化物矿物具有明显的磁性,是其重要的鉴定特征。如磁铁矿具强磁性,铬铁矿、钛铁矿和钨铁矿具弱磁性。

放射性 放射性元素的氧化物矿物如晶质铀矿具有特征的放射性。

熔点和溶解度 氧化物矿物的化学键为离子键并有一定的共价键性,使矿物具有高熔点和低溶解度。

4. 成因产状

多数氧化物矿物可形成于内生、外生和变质作用过程中。少数是单成因的,如铬铁矿和钛铁矿等只产于超基性、基性岩浆岩中;而赤铜矿 Cu_2O 、锑华 Sb_2O_3 、铋华 Bi_2O_3 等是硫化物矿床氧化带的次生矿物。氢氧化物矿物多为风化和沉积作用过程中的胶体溶液凝聚而成。

5. 分类

本大类的矿物划分为氧化物和氢氧化物两类。根据各类结构特征,将氧化物进一步划分为岛状、链状、层状、架状、配位型5个亚类,将氢氧化物分为链状、层状和架状3个亚类。

第二节 氧化物矿物类

岛状氧化物矿物亚类

砷华族

砷华 (Arsenolite)

【化学组成】 As_2O_3 。As含量为75.74%,O含量为24.26%。与白砷石(单斜)为同质二象。

【晶体结构】等轴晶系;岛状分子型结构, As_4O_6 分子在晶胞内的分布与金刚石中碳原子的分布相同;空间群 $Fd3m$; $a_0 = 1.1046 \text{ nm}$; $Z = 16$ 。

【形态】对称型 $m3m$;单晶呈八面体 $o\{111\}$ 或八面体 $o\{111\} + \text{菱形十二面体 } d\{110\}$ 。集合体常见星状、毛发状、钟乳状、土状和皮壳状等。

【物理性质】白色,有时带天蓝、黄或红色调;白或淡黄色条痕;玻璃至金刚光泽或油脂、丝绸光泽;透明。 $\{111\}$ 完全解理,有时见 $\{110\}$ 解理;断口贝壳状;硬度1.5。性脆。相对密度为3.72~3.88。在水中缓慢溶解。有剧毒。

【成因及产状】含砷矿物的风化产物。因易溶解,故不常见。

【鉴定特征】以其高相对密度与相似矿物毒石($\text{CaH}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)相区别。

链状氧化物矿物亚类

主要的链状氧化物矿物有金红石族、黑钨矿族、铌钽铁矿族和锑华族。

金红石族

本族矿物种包括金红石(TiO_2)、锡石(SnO_2)、软锰矿(MnO_2)、斯石英(SiO_2)、块黑铅矿(PbO_2)等。本书重点介绍金红石、锡石和软锰矿。

金红石(Rutile)

【化学组成】 TiO_2 。Ti 含量为 60%，O 含量为 40%。常含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Sn^{4+} 等类质同象混入物。富含 Fe 的黑色变种称铁金红石， $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Nb}^{5+}(\text{Ta}^{5+})$ 可与 3Ti^{4+} 成异价类质同象置换。当 Nb 大于 Ta 时，称铌铁金红石；当 Ta 大于 Nb 时，称钽铁金红石。一般碱性岩中金红石富含 Nb；基性岩和岩浆碳酸盐中金红石含 V；伟晶岩和热液脉中金红石含 Sn；而月岩中的金红石则富含 Nb 和 Cr。

【晶体结构】四方晶系；金红石型结构(图 18-2)；空间群 $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$ ； $a_0 = 0.459 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.296 \text{ nm}$ ； $Z = 2$ 。

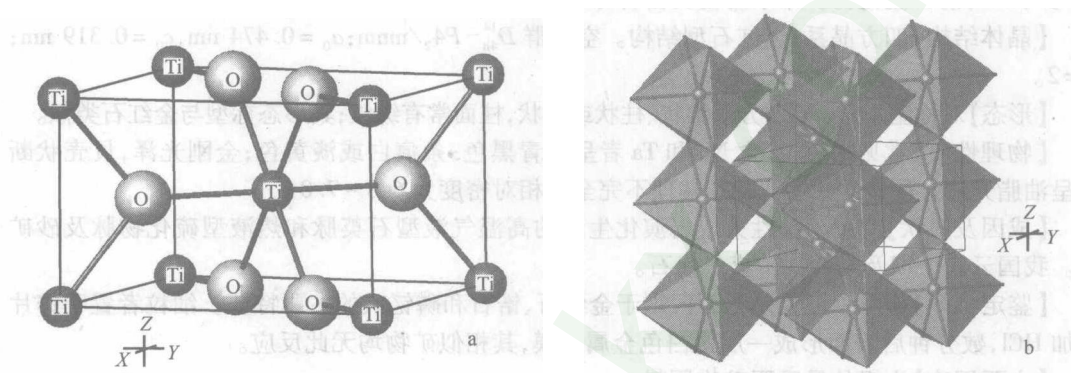


图 18-2 金红石晶体结构

氧离子近似成六方紧密堆积，钛离子位于变形八面体空隙中，构成 $[\text{TiO}_6]$ 配位八面体；钛离子配位数为 6，氧离子配位数为 3； $[\text{TiO}_6]$ 配位八面体沿 c 轴共棱成链状排列，链间由配位八面体共角顶相连。a—结构格架形式；b— $[\text{TiO}_6]$ 配位八面体联接形式。

【形态】对称型 $4/mmm$ ；常见四方双锥状、柱状或针状，与其形成温度递降有关，柱面常有纵纹。依(101)成膝状双晶和三连晶以及环状六连晶(图 18-3)。集合体成致密块状。

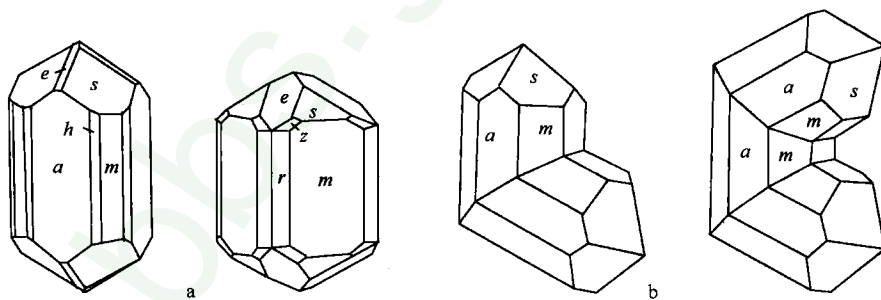


图 18-3 金红石单晶(a)及双晶(b)形态

(据潘兆橐等,1993)

四方柱 $m\{110\}$ 和 $a\{100\}$ ；四方双锥 $e\{101\}$ 和 $s\{111\}$ ；复四方柱 $r\{320\}$ 和 $h\{120\}$ ；
复四方双锥 $z\{321\}$

【物理性质】常见褐红、暗红色;条痕浅褐色;金刚光泽;微透明。硬度 6~6.5。解理平行{110}中等。性脆。相对密度为 4.2~4.3。铁金红石和铌铁金红石均为黑色,不透明。铁金红石相对密度为 4.4,而铌铁金红石可达 5.6。

【成因及产状】常与钛铁矿、磁铁矿、透辉石、顽火辉石和石榴子石共生于变质岩中。还见于岩浆岩、伟晶岩、高温热液石英脉及砂矿中。

【鉴定特征】晶形、双晶、颜色及柱面解理。溶于磷酸冷却稀释后加入 Na_2O_2 ,溶液呈黄褐色(钛的反应)。相似矿物锡石相对密度较大(6.8~7.0),锆石硬度较大(7.5)。

【主要用途】炼钛的矿物原料。

锡石 (Cassiterite)

【化学组成】 SnO_2 。Sn 含量为 78.8%,O 含量为 21.2%。常含 Fe、Ti、Nb、Ta 等元素。伟晶岩中的锡石富含 Nb 和 Ta,一般 Ta 多于 Nb;气化高温热液锡石中 Nb 和 Ta 含量不超过 1%,一般 Nb 多于 Ta;锡石硫化物矿床中的锡石富含分散元素 In。

【晶体结构】四方晶系;金红石型结构。空间群 $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$; $a_0=0.474\text{ nm}$, $c_0=0.319\text{ nm}$; $Z=2$ 。

【形态】对称型 $4/mmm$;四方双锥状、柱状或针状,柱面常有纵纹;其形态标型与金红石类似。

【物理性质】常见褐色,富含 Nb 和 Ta 者呈沥青黑色;条痕白或淡黄色;金刚光泽,贝壳状断口呈油脂光泽。硬度 6~7。{110}解理不完全。相对密度为 6.8~7.0。

【成因及产状】常见于酸性火成岩演化生成的高温气液型石英脉和热液型硫化物脉及砂矿中。我国云南个旧及南岭一带盛产锡石。

【鉴定特征】相对密度大是锡石区别于金红石、锆石和磷钇矿的主要特征。细粒者置于锌片上加 HCl,数分钟后表面形成一层锡白色金属锡膜,其相似矿物均无此反应。

【主要用途】为锡的最重要矿物原料。

软锰矿 (Pyrolusite)

【化学组成】 MnO_2 。Mn 含量为 63.19%,O 含量为 36.81%。细粒集合体中常含 Fe_2O_3 和 SiO_2 等机械混入物和水。

【晶体结构】四方晶系;金红石型结构; $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$; $a_0=0.439\text{ nm}$, $c_0=0.286\text{ nm}$; $Z=2$ 。

【形态】对称型 $4/mmm$;常呈肾状、结核状、块状或烟灰状集合体,有时呈针状、放射状集合体。呈长柱状自形晶者又称黝锰矿 (Polianite)。

【物理性质】钢灰—黑色,表面常带浅蓝的锍色;条痕黑色;半金属光泽至土状光泽。硬度 6~2(隐晶质块体较低)。{110}解理完全。性脆。相对密度为 4.5~5。

【成因及产状】是沉积锰矿床中主要矿石矿物之一。亦形成于风化作用,可依水锰矿、锰钾矿、黑锰矿、硬锰矿等呈假象,形成黑色“锰帽”。大量见于我国湖南、广西、辽宁、四川等地沉积锰矿床。

【鉴定特征】黑色,条痕黑色,性脆,粗晶见完全的柱面解理,隐晶质者硬度低而易污手。滴 H_2O_2 剧烈起泡。

【主要用途】锰的主要矿石矿物。

斯石英 (Stishovite)

【化学组成】 SiO_2 。Si 含量为 46.7%,O 含量为 53.3%。

【晶体结构】四方晶系;金红石型结构; $D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$; $a_0=0.418\text{ nm}$, $c_0=0.266\text{ nm}$; $Z=2$ 。

【形态】对称型 $4/mmm$;极细小长柱状(微米级)。

【物理性质】无色,透明。硬度 1700(垂直延长方向)~2080(平行延长方向) kg/mm^2 。相对密度为 4.28。

【成因及产状】1962 年发现于美国亚利桑那陨石坑的砂岩中,与柯石英共生。

【主要用途】超高压或陨击变质的标型矿物。

黑钨矿族

黑钨矿(钨锰铁矿)(Wolframite)

【化学组成】 $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$ 。成分中 Mn 和 Fe 呈完全类质同象,依 Mn 和 Fe 原子数分为三个亚种:钨锰矿(Huebnerite) $(\text{Mn}_{1.0-0.8}\text{Fe}_{0.0-0.2})\text{WO}_4$ 、钨锰铁矿 $(\text{Mn}_{0.8-0.2}\text{Fe}_{0.2-0.8})\text{WO}_4$ 、钨铁矿 Ferberite $(\text{Fe}_{0.8-1.0}\text{Mn}_{0.2-0.0})\text{WO}_4$ 。钨锰矿 MnO 含量为 23.42%, WO_3 含量为 76.58%;钨铁矿 FeO 含量为 23.65%, WO_3 含量为 76.35%。常含 Mg, Ca, Nb, Ta, Sc, Y, Sn, Zn 等类质同象或机械混入物。

【晶体结构】单斜晶系;似层状—链状结构(图 18-4); C_{2h}^2-P2/c ; $a_0 = 0.479 \text{ nm}$, $b_0 = 0.574 \text{ nm}$, $c_0 = 0.499 \text{ nm}$, $\beta = 90^\circ 26'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$;常呈 $\{100\}$ 板状或平行 c 轴的柱状,有时呈针状或毛发状。晶面发育纵纹;可依 $\{100\}$ 或 $\{023\}$ 呈接触双晶(图 18-5)。

【物理性质】红褐色(钨锰矿)至黑色(钨铁矿);条痕黄褐色(钨锰矿)至褐黑色(钨铁矿);树脂光泽(钨锰矿)至半金属光泽(钨锰铁矿、钨铁矿)。硬度 4~4.5。 $\{010\}$ 解理完全。性脆。相对密度 7.12(钨锰矿)~7.51(钨铁矿)。钨铁矿具弱磁性。

【成因及产状】常与锡石、辉钼矿、辉铋矿、毒砂、黄玉、萤石、电气石、绿柱石等共生于高温气液石英脉和云英岩化花岗岩中。亦见于砂矿(距原生矿不远,因其易氧化为铁钨华)。我国是世界上最大的产钨国,钨矿集中分布于赣南、湘、粤、闽等地。

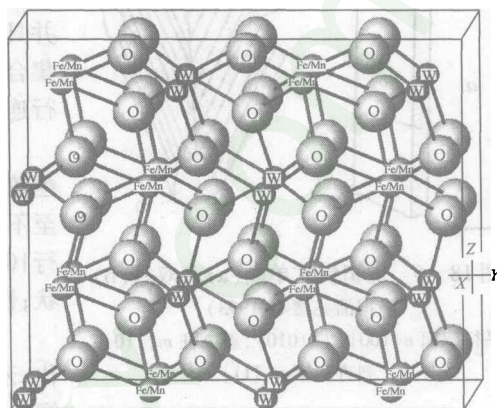


图 18-4 黑钨矿晶体结构

折线状的 $[\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_6]$ 八面体链和 $[\text{WO}_6]$ 八面体链平行 c 轴相间排布, $[\text{WO}_6]$ 八面体以其四个角顶与 $[\text{Mn}(\text{Fe})\text{O}_6]$

八面体链连接成向层状过渡的链状结构

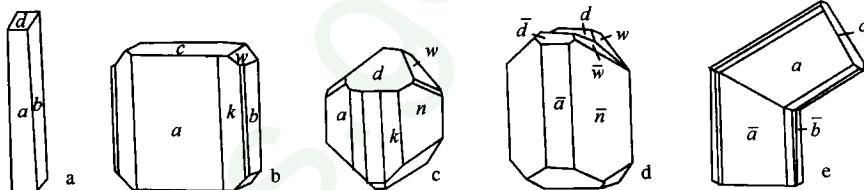


图 18-5 黑钨矿晶形(a—c)及双晶(d和e)

(据潘兆麟等,1993)

平行双面 $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $d\{102\}$;斜方柱 $n\{110\}$, $w\{011\}$, $k\{210\}$

【鉴定特征】板状,褐黑色, $\{010\}$ 完全解理,相对密度大。

【主要用途】钨的主要矿石矿物。

铌钽铁矿族

铌钽铁矿(Columbite-Tantalite)

【化学组成】 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ 。成分中 Fe 与 Mn、Nb 与 Ta 分别为完全类质同象,依 Fe 与 Mn 和 Nb 与 Ta 原子数的二等分法分为四个亚种:铌铁矿(Columbite) $(\text{Fe}_{1.0-0.5}\text{Mn}_{0.0-0.5})$ 、 $(\text{Nb}_{2.0-1.0}\text{Ta}_{0.0-1.0})_2\text{O}_6$ 、铌锰矿(Manganocolumbite) $(\text{Mn}_{1.0-0.5}\text{Fe}_{0.0-0.5})$ 、 $(\text{Nb}_{2.0-1.0}\text{Ta}_{0.0-1.0})_2\text{O}_6$ 、钽铁