

矿 (Tantalite) ($\text{Fe}_{1.0-0.5}\text{Mn}_{0.0-0.5}$)($\text{Ta}_{2.0-1.0}\text{Nb}_{0.0-1.0}$) $_2\text{O}_6$ 、钽锰矿 (Manganotantalite) ($\text{Mn}_{1.0-0.5}\text{Fe}_{0.0-0.5}$)($\text{Ta}_{2.0-1.0}\text{Nb}_{0.0-1.0}$) $_2\text{O}_6$ 。其中, 铌铁矿和铌锰矿 $w(\text{Nb}_2\text{O}_5) > 30\%$, $w(\text{Ta}_2\text{O}_5) < 50\%$; 钽铁矿和钽锰矿 $w(\text{Nb}_2\text{O}_5) < 30\%$, $w(\text{Ta}_2\text{O}_5) > 50\%$ 。常含 Ti, Sn, W, Y, U, Zr 等类质同象或机械混入物。

【晶体结构】斜方晶系; 复杂似层状-链状结构; $D_{2h}^{14}-Pbcn$; $a_0 = 1.441 \sim 1.397 \text{ nm}$, $b_0 = 0.575 \sim 0.562 \text{ nm}$, $c_0 = 0.499 \sim 0.509 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

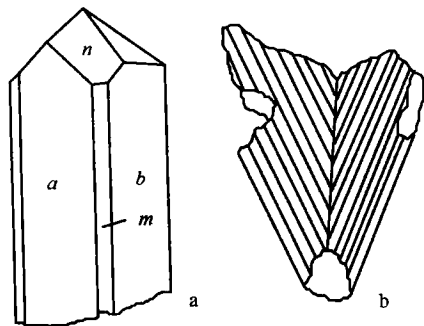


图 18-6 铌钽铁矿单晶(a)及双晶(b)
(据潘兆槽等, 1993)

平行双面 $a\{100\}$ 和 $b\{010\}$, 斜方柱 $m\{110\}$;
斜方双锥 $n\{111\}$

【形态】对称型 mmm 。常沿 c 轴延伸的 $\{100\}$ 板状、短柱状或针状; 一般晶面光滑, 有时发育纵纹或粗糙似焦炭状。可依 (201) 成板状心形或扇形接触双晶, 并具羽毛状条纹。他形者不规则粒状、块状或枣核状; 集合体成块状、晶簇状和放射状。柱状晶体有时呈平行连生(图 18-6)。

【物理性质】褐黑色至铁黑色(铌锰矿和钽锰矿颜色较浅); 条痕暗红至黑色; 半金属至金属光泽; 半透明至不透明。硬度 4.2(铌铁矿)~7(钽锰矿)。解理平行 $\{010\}$ 中等、 $\{100\}$ 不完全; 断口参差状, 有的次贝壳状; 性脆; 相对密度为 5.36~8.17。弱-强电磁性。

【成因及产状】主要产于花岗伟晶岩脉及钠长石化、云英岩化花岗岩中, 与石英、长石、白云母、锂云母、绿柱石、黄玉、锆石、锡石、黑钨矿、独居石、细晶石、钽石等共生, 在我国见于广东、广西、湖南、江西、内蒙古、新疆等地。

【鉴定特征】板状, 黑色, 相对密度大。与黑钨矿相似, 但后者有 $\{010\}$ 完全解理。褐帘石相对密度较小(2.7~4.0), 条痕色较浅。

【主要用途】铌和钽的主要矿石矿物。铌、钽主要用于生产军工和尖端技术方面所需的特种合金钢。

铋华族

铋华 (Valentinite)

【化学组成】 Sb_2O_3 。Sb 含量为 83.54%, O 含量为 16.46%。常含 H_2O 及其他机械混入物。

【晶体结构】斜方晶系; 链状结构(图 18-7); $D_{2h}^{10}-Pccn$; $a_0 = 0.493 \text{ nm}$, $b_0 = 1.248 \text{ nm}$, $c_0 =$

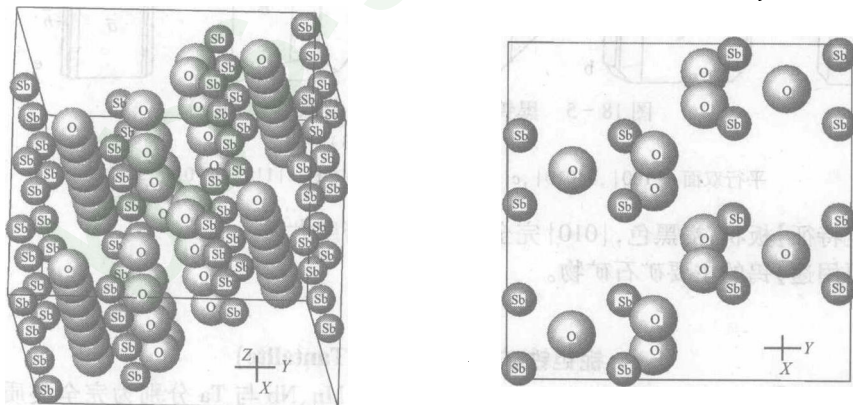


图 18-7 铋华的链状结构
在 c 轴方向上无限延伸的 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]_n$ 链彼此平行排列

0.543 nm; $Z=4$ 。与方锑矿为同质二象,后者为等轴晶系的锑华型结构。

【形态】对称型 mmm 。晶体常呈沿 c 轴延伸的柱状或平行 $\{010\}$ 、 $\{100\}$ 板状;有的晶体延 a 轴延伸。平行柱面有纵纹,可因邻接面发育使柱面变圆(图 18-8)。集合体呈柱状、片状、羽毛状、粒状、土状块体或皮壳状。

【物理性质】无色或白色,有时带淡灰、淡黄、黄褐或红色调;白色条痕;金刚光泽,解理面珍珠光泽。平行 $\{110\}$ 完全、 $\{010\}$ 不完全解理;硬度 2.5~3;性脆。相对密度为 5.70~5.76。

【成因及产状】锑矿物的风化产物,常与方锑矿、黄锑华($SbSb_2O_6OH$)等混合产出。可依辉锑矿、砷锑矿、自然锑、方锑矿成假象。

【鉴定特征】溶于 10% 的酒石酸和盐酸,在盐酸中加水产生白色沉淀。

【主要用途】锑矿石矿物。

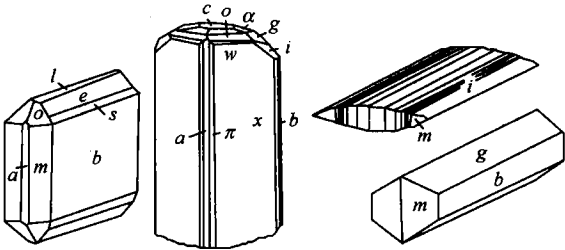


图 18-8 锑华习性晶体

(据王濮等,1982)

平行双面 $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$;斜方柱 $m\{110\}$, $\pi\{310\}$, $x\{130\}$, $i\{011\}$, $\alpha\{012\}$, $g\{032\}$, $e\{072\}$, $s\{041\}$;斜方双锥 $o\{111\}$, $w\{441\}$

架状氧化物矿物亚类

主要的架状氧化物矿物有石英族、锐钛矿族、赤铜矿族、钙钛矿族、易解石族。

石英族

本族矿物包括具 SiO_2 成分和架状结构的一系列同质多象变体(不包括链状的斯石英): α -石英、 β -石英、 α -鳞石英、 β 1-鳞石英、 β 2-鳞石英、 α -方石英、 β -方石英、柯石英。其中 α 表示低温变体, β 表示高温变体。为方便教学,将胶体矿物蛋白石也列入本族。

石英族矿物的每一硅离子均被 4 个氧离子包围而构成硅氧四面体,而各硅氧四面体的所有 4 个角顶均与相邻四面体的角顶相连而成三维的架状结构。由于硅氧四面体联结的角度不同而显示不同的对称和物性特征(表 18-3)。

表 18-3 石英族矿物主要特征对比

矿物种	晶系	单体形态	相对密度	(准)稳定条件	成因产状
α -石英	三方	六方柱状	2.65	常压, $<573^{\circ}C$	几乎各种地质作用下均可形成
β -石英	六方	六方双锥	2.53	常压, $573 \sim 870^{\circ}C$	酸性火山岩
α -鳞石英	斜方	六方板状假象或细粒状	2.26	常压, $<117^{\circ}C$ (准)	酸性火山岩,由 β 2-鳞石英转变而来或是低温热液产物
β 1-鳞石英	六方	六方板状假象	2.22	常压, $117 \sim 163^{\circ}C$ (准)	酸性火山岩,由 β 2-鳞石英转变而来
β 2-鳞石英	六方	六方板状	2.22	常压, $870 \sim 870^{\circ}C$; $163 \sim 870^{\circ}C$ (准)	酸性火山岩
α -方石英	四方	八面体假象或隐晶集合体	2.32	常压, $<268^{\circ}C$ (准)	酸性火山岩, β -方石英转变而来或为低温热液产物
β -方石英	等轴	八面体	2.20	常压, $1470 \sim 1732^{\circ}C$; $268 \sim 1470^{\circ}C$ (准)	酸性火山岩
柯石英	单斜	不规则粒状	2.93	$>(19 \sim 76) \times 10^8 Pa$; 常温常压(准)	陨石坑,陨击变质作用产物

(据陈武等,1984,有修改)

石英 (Quartz)

即 α -石英。

【化学组成】 α - SiO_2 。Si 含量为 46.7%。常含各种气态、液态和固态包裹体。

【晶体结构】三方晶系；架状结构(图 18-9 和图 18-10)； $D_3^4 - P3_121$ (或 $D_3^6 - P3_221$)； $a_0 = 0.491 \text{ nm}$, $c_0 = 0.541 \text{ nm}$ ； $Z = 3$ 。

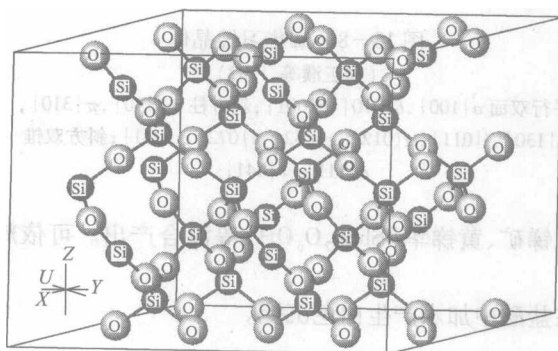


图 18-9 石英的晶体结构

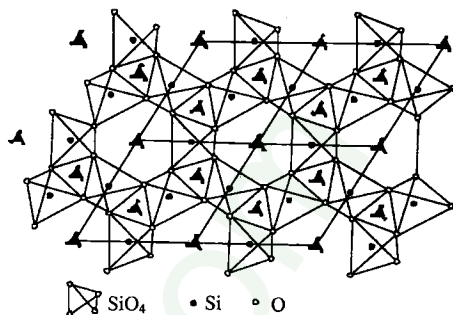


图 18-10 石英晶体结构在(0001)上的投影
(据王濮等,1982)

[SiO_4]四面体以角顶相连并围绕 c 轴(三次螺旋轴)呈左旋或右旋排列(c 轴为 3_1 或 3_2)；结构上的左、右旋与形态上的左、右形沿用习惯相反

【形态】对称型 32。自形晶常见(图 18-11)，多呈六方柱 $\{10\bar{1}0\}$ 和菱面体 $\{10\bar{1}1\}$ 、 $\{01\bar{1}1\}$ 等单形所成之聚形。柱面上常具横纹。有时还出现三方双锥 $\{11\bar{2}1\}$ 和三方偏方面体 $\{51\bar{6}1\}$ (右形)或 $\{61\bar{5}1\}$ (左形)的小面。随温度下降而溶液中 SiO_2 过饱和度升高，所形成的石英逐渐从短柱状向长柱状变化。显晶集合体呈梳状、粒状、致密块状或晶簇状。隐晶集合体呈肾状、钟乳状(石髓或玉髓, chalcedony)、瘤状(燧石, chert)、多色同心带状(玛瑙, agate)、多色致密块状(碧玉)。石英有左形晶和右形晶之别，如果三方偏方面体位于柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 的右上角，单形符号为

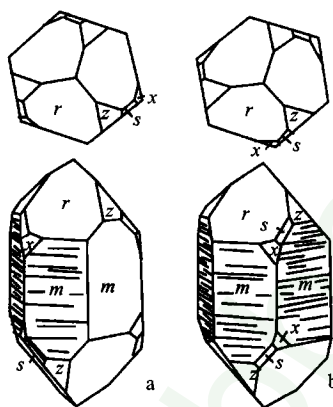


图 18-11 石英晶体的左形(a)和右形(b)

(据潘兆璁等,1993)

六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ ；菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$ 和 $z\{01\bar{1}1\}$ ；三方双锥 $s\{11\bar{2}1\}$ ；三方偏方面体 $x\{51\bar{6}1\}$ (右形)和 $\{61\bar{5}1\}$ (左形)

$\{51\bar{6}1\}$ 者，为右形晶，位于柱面的左上角，单形符号为 $\{61\bar{5}1\}$ 者，为左形晶。石英常以道芬双晶和巴西双晶产出。道芬双晶是以 c 轴为双晶轴，由两个右形晶或两个左形晶组成的贯穿双晶；巴西双晶是以 $(11\bar{2}0)$ 为双晶面，由一个左形晶和一个右形晶组成的贯穿双晶。两者外形上与单晶体相似，但可依 x 面(三方偏方面体)的分布来识别：如果 x 面绕 c 轴每隔 60° 出现一次，则一定是道芬双晶(单晶应隔 60° 出现一次)；若两个 x 面成左右反映关系对称分布，则应为巴西双晶。此外，道芬双晶的缝合线一般是曲线，而巴西双晶的缝合线一般是折线，如垂直石英 c 轴切开磨光，用氢氟酸腐蚀后擦干观察，道芬双晶的蚀像一般呈弯曲的岛屿状，而巴西双晶则为复杂的折线图案(图 18-12)。两种双晶还可利用同一柱面上缝合线两边的蚀像来区别：若两边的蚀坑间存在二次轴，为道芬双晶；若两边蚀坑间存在对称面则为巴西双晶。由于道芬双晶两个体的偏光面旋转方向相同，因此仍可用作光学材料，但不能做压电材料；巴西双晶既不能做压电材料，又不能做光学材料。石英中还偶见有以 $(11\bar{2}2)$ 为双晶、两单体沿 c 轴成 $84^\circ 33'$ 彼此斜交

的日本双晶(图 18-13)。

【物理性质】常为无色、乳白色、灰色,含杂质时可有各种变化;玻璃光泽,断口油脂光泽。硬度 7。无解理,贝壳状断口。相对密度为 2.65。具压电性。显晶石英按颜色变化,分以下异种:无色透明者称水晶(rock crystal);紫色透明或半透明者称紫水晶(amethyst);浅玫瑰色半透明者称蔷薇石英(rose quartz);烟色或褐色透明者称烟水晶(smoky quartz);黑色半透明者称墨晶(black quartz);金黄色或柠檬黄色者称黄水晶(yellow quartz)。隐晶石英异种有:含阳起石包裹体而呈浅绿色的葱绿石髓;含云母、赤铁矿等细小包裹体而呈浅黄或褐红色的砂金石;交代纤维石棉而呈不同色调、具丝绸光泽的猫眼石、虎眼石(黄褐色)、鹰眼石(蓝绿色);呈红、黄褐、绿色不透明的致密块体的碧玉等。

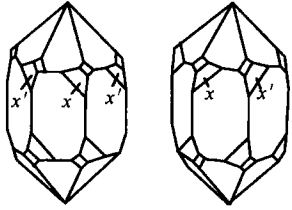
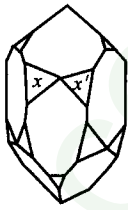

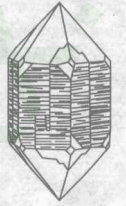


	道芬双晶	巴西双晶
x 面或 s 面的分布	 绕 c 轴相隔 60° 出现,皆左或皆右	 一左一右成左右反映对称分布
缝合线的特点	 晶面花纹不连续,缝合线弯曲	 晶面花纹不连续,缝合线较直
蚀 象	 弯曲岛屿状花纹	 复合折线花纹

图 18-12 石英的道芬双晶和巴西双晶
(据南京大学地质学系岩矿教研室,1978)

【成因及产状】石英在自然界的分布仅次于长石,是许多岩浆岩、沉积岩、变质岩和热液脉的主要矿物成分。某些亚种具标型意义:如烟水晶只在较高温条件下形成;紫水晶是相当低温压条件下的产物;蔷薇石英总是呈块状产于伟晶岩脉的核心;玛瑙为低温胶体成因,主要产于喷出岩的孔洞中。

【鉴定特征】晶形,无解理,贝壳状断口,硬度 7。

【主要用途】用途很广。无包裹体、无双晶、无裂缝的晶体可作压电材料,用于制作石英谐振器(如石英手表)。水晶是重要的光学材料,它对可见光、红外和紫外光均有良好的透明性,用以制作光谱棱镜、透镜及其他光学装置。玛瑙、紫水晶、蔷薇石英等可作宝玉石材料。色泽差的玛瑙和石髓用于制作精密仪器的轴承和研磨器具。一般较纯净的石英则大量用作玻璃原料、硅质耐火材料和瓷器配料。

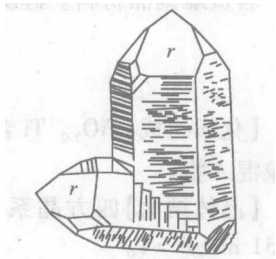


图 18-13 石英的日本双晶
(据潘兆麟等,1993)

β-石英(β-Quartz)

【化学组成】 $\beta\text{-SiO}_2$ 。Si 含量为 46.7%。

【晶体结构】六方晶系;架状结构; $D_6^4 - P6_222$ 或 $D_6^5 - P6_422$; $a_0 = 0.502\text{ nm}$, $c_0 = 0.548\text{ nm}$, $Z = 3$ 。结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以角顶相连并沿六次螺旋轴旋转排列。

【形态】对称型 622。六方双锥 $\{10\bar{1}1\}$,有时见很小的六方柱 $\{10\bar{1}0\}$ 。

【物理性质】灰白色或乳白色;玻璃光泽,断口油脂光泽。硬度 6.5~7。无解理。相对密度为 2.53。常温常压下转变为 α-石英并显示其物性。

【成因及产状】酸性火山岩中呈斑晶,或在晶洞中直接结晶而成。多已转变为 α-石英,但依 β-石英成副象。

蛋白石(Opal)

【化学组成】 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。SiO₂ 含量为 65%~90%, H₂O 含量为 4%~20%, Al₂O₃ 含量可达 9%, Fe₂O₃ 含量可达 3%, Mn 含量可达 10%, 有机质含量可达 3.9%。

【晶体结构】为胶体矿物,由方石英雏晶和吸附水组成。贵蛋白石的 SiO₂ 小球呈六方最紧密堆积(图 18-14)。

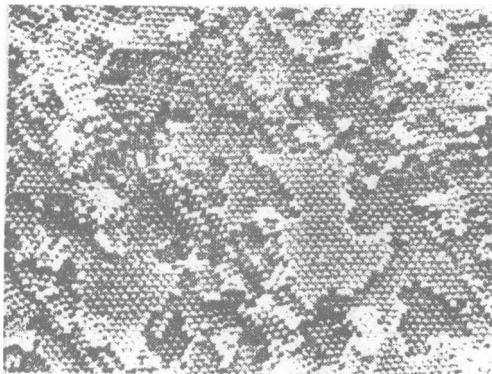


图 18-14 蛋白石中 SiO₂ 小球呈六方最紧密堆积结构

(据潘兆橐等,1993)

【形态】常呈肉冻状、钟乳状、皮壳状等。

【物理性质】常呈蛋白白色,含杂质者呈不同颜色;玻璃光泽或蛋白光泽;一般微透明。硬度 5~5.5。相对密度为 1.9~2.3。无色透明者称玻璃蛋白石;半透明而具强烈的橙、红等反射色者称火蛋白石;半透明带乳光呈红、橙、绿、蓝等变形的蛋白石称贵蛋白石。

【成因及产状】可从温泉、浅成热液或地面水的硅质溶液中通过凝胶作用生成,常与低温石英、鳞石英、方石英等伴生。海藻、放射虫等海相生物的硅质骨骼堆积也可形成一种特殊的蛋白石——硅藻土。

【鉴定特征】蛋白光泽和变形。有时类似于石髓,但硬度较低。

【主要用途】优质者俗称“欧泊”,可作宝玉石材料,如贵蛋白石、火蛋白石等可作名贵雕刻品材料。硅藻土则用于制作过滤剂,又是重要的建筑和隔音材料。

锐钛矿族

锐钛矿(Anatase)

【化学组成】TiO₂。Ti 含量为 60%, O 含量为 40%。常含 Fe²⁺, Fe³⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Sn⁴⁺ 等类质同象混入物。

【晶体结构】四方晶系;架状结构(图 18-15);空间群 $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$; $a_0 = 0.379\text{ nm}$, $c_0 = 0.951\text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 4/mmm;常见四方双锥状,少见板状和柱状。

【物理性质】常见褐黄色,也有蓝灰色和黑色;条痕无色至浅黄色;金刚光泽。硬度 5.5~6。解理 $\{001\}$ 和 $\{011\}$ 完全。性脆。相对密度为 3.9。

【成因及产状】见于岩浆岩、变质岩、伟晶岩、石英脉及砂矿中。

【鉴定特征】以其双锥状晶形、 $\{001\}$ 和 $\{011\}$ 完全解理可与金红石和板钛矿相区别。

【主要用途】钛的矿物原料。

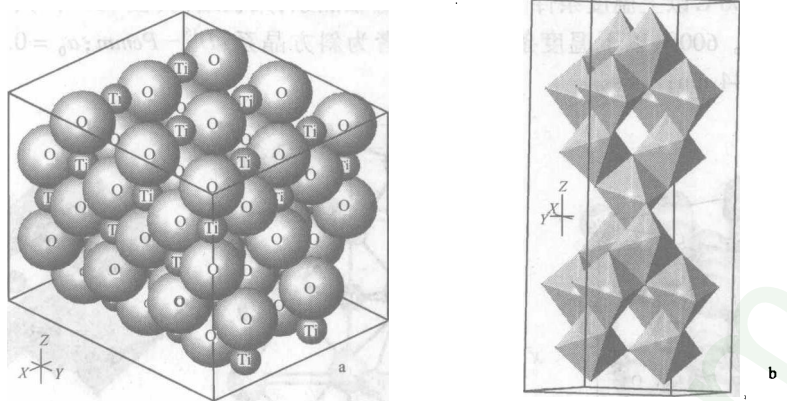


图 18-15 锐钛矿晶体结构

氧离子成立方紧密堆积,钛离子位于八面体空隙中;钛离子配位数为 6;氧离子配位数为 3;[TiO₆]八面体沿 c 轴共棱成链状排列;链间由配位八面体共棱相连;a—离子位置图;b—配位体图

赤铜矿族

赤铜矿 (Cuprite)

【化学组成】Cu₂O。Cu 含量为 88.8%。常含 Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ 和自然铜等机械混入物。

【晶体结构】等轴晶系;架状结构(图 18-16); $O_h^4 - Pn3m$; $a_0 = 0.427 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

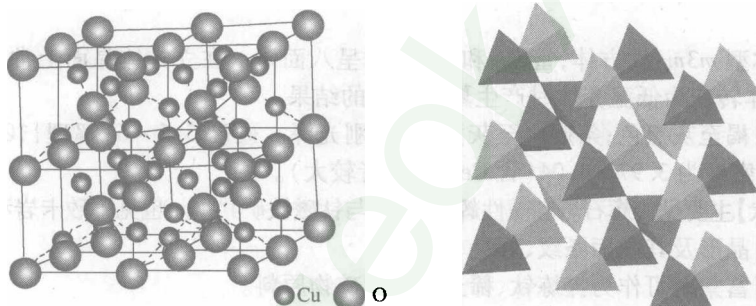


图 18-16 赤铜矿的晶体结构

氧离子位于立方晶胞的角顶和中心,铜离子呈四面体排列,位于单位晶胞中相间分布的半数 1/8 小立方体的中心;Cu⁺ 和 O²⁻ 的配位数分别为 2 和 4

【形态】对称型 $m3m$ 。单晶体为等轴粒状,主要单形有八面体{111}或立方体{100}与菱形十二面体{110}的聚形;常为粒状或土状集合体。

【物理性质】暗红色;条痕褐红;金刚光泽至半金属光泽;薄片微透明。硬度 3.5~4.0。解理{111}不完全。性脆。相对密度为 5.85~6.15。

【成因及产状】为黄铜矿、黝铜矿等含铜硫化物氧化的产物。主要见于铜矿床的氧化带,常与自然铜、孔雀石等共生。

【鉴定特征】颜色、条痕及光泽;条痕上加一滴 HCl 可产生白色 CuCl₂ 沉淀。

【主要用途】大量产出时可作铜的矿物原料。

钙钛矿族

钙钛矿 (Perovskite)

【化学组成】CaTiO₃。CaO 含量为 41.24%, TiO₂ 含量为 58.76%。类质同象混入元素可有 Na, K, Ce, Fe, Nb, Ta, Nd, La 等。

【晶体结构】900℃以上温度条件下生成者为等轴晶系；架状结构(图 18-17)； $O_h^1 - Pm\bar{3}m$ ； $a_0 = 0.385 \text{ nm}$ ； $Z = 1$ 。600℃以下温度条件下生成者为斜方晶系； $D_{2h}^{16} - Pmmm$ ； $a_0 = 0.537 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.764 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.544 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

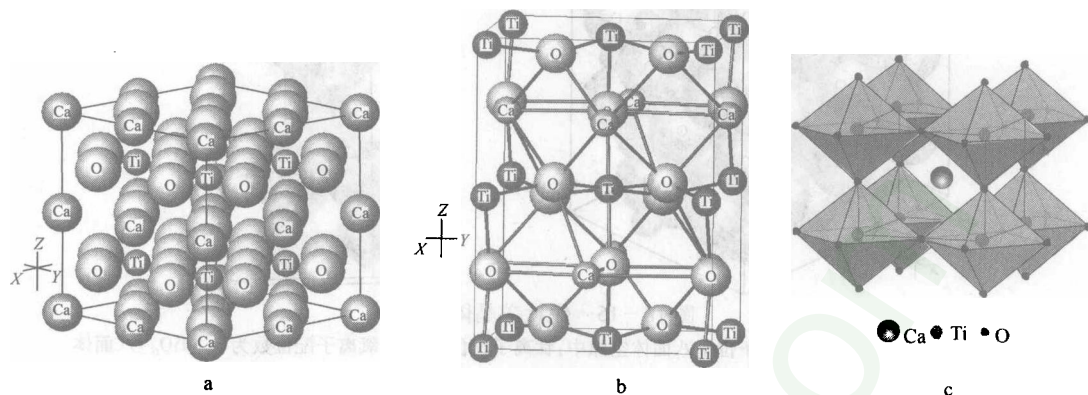


图 18-17 钙钛矿高温变体的架状结构

(c 据秦善, 2006)

钙离子位于立方晶胞的中心, 氧离子位于立方晶胞每条边的中点, 钛位于角顶; 钙被 12 个氧包围呈立方八面体配位, 配位数为 12; 钛被 6 个氧包围呈八面体配位, 配位数为 6; $[\text{TiO}_6]$ 八面体共角顶相连; 整个结构也可视为氧离子和钙离子共同组成六方最紧密堆积, 钛离子充填于其八面体空隙中

【形态】对称型 $m\bar{3}m$; 立方体, 富 Ce 和 Nb 者常呈八面体。在立方体晶面上常具平行晶棱的条纹, 系高温变体转变为低温变体时产生聚片双晶的结果。

【物理性质】褐至灰黑色; 条痕白至灰黄色; 金刚光泽。硬度 5.5 ~ 6; 解理 $\{100\}$ 不完全; 参差状断口。相对密度为 3.97 ~ 4.04 (含 Ce 和 Nb 者较大)。

【成因及产状】主要见于辉石岩和碱性辉石岩中, 与钛磁铁矿共生。也见于砂卡岩和一些片岩中。

【鉴定特征】晶形及其晶面条纹、颜色、硬度。

【主要用途】富集时可作为提炼钛、稀土和铌的矿物原料。

易解石族

易解石 (Aeschnite)

【化学组成】 $(\text{Ce}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6 (AB_2X_6 \text{ 型})$ 。成分复杂且变化大: $\Sigma \text{Ce}_2\text{O}_3$ 含量为 15.5% ~ 19.5%, ThO_2 含量为 11.2% ~ 29.5%, TiO_2 含量为 21.2% ~ 23.9%, Nb_2O_5 含量为 23.8% ~ 32.5%。常含类质同象混入元素 $\Sigma \text{Y}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Ta}$ 等。

【晶体结构】斜方晶系; 架状结构(图 18-18); $D_{2h}^{16} - Pbnm$; $a_0 = 0.537 \text{ nm}$; $b_0 = 1.108 \text{ nm}$, $c_0 = 0.756 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm ; 板状或柱状, 有时呈块状或束状集合体。

【物理性质】褐黄至黑色; 条痕褐至黑色; 树脂至金刚光泽。硬度 5 ~ 6; 贝壳状断口; 性脆。相对密度为 4.9 ~ 5.4。具强放射性。

【成因及产状】产于碱性岩及与其有关的伟晶岩和热液矿床中, 也见于砂矿中。

【鉴定特征】黑褐色、树脂光泽、具放射性。用 X 射线分析可区别于其他铌钽氧化物。

【主要用途】提炼铈、钇、铈、钍、铌、钽的矿物原料。

配位型氧化物矿物亚类

配位型氧化物主要包括刚玉 Al_2O_3 族、尖晶石 MgAl_2O_4 族、金绿宝石 BeAl_2O_4 族、晶质铀矿

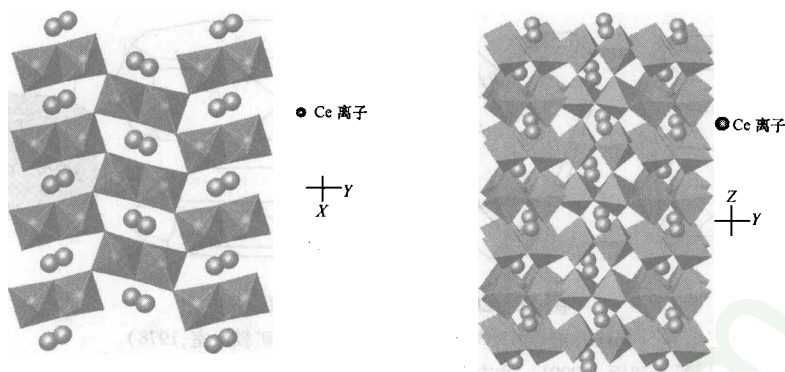


图 18-18 易解石的架状结构

每两个畸变的 $[\text{BO}_6]$ 八面体共棱成对,每对八面体再以角顶相连成平行于 c 轴的锯齿状链,链间错开以角顶相连成架; A 组阳离子以 8 次配位充填于骨架的空隙中

$\text{U}_2^{4+}\text{U}^{6+}\text{O}_7$ 族、烧绿石 $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$ 族和方镁石 MgO 族。

刚玉族

本族矿物包括刚玉、赤铁矿、钛铁矿。前两者为刚玉型结构,后者为其衍生结构。

刚玉 (Corundum)

【化学组成】 Al_2O_3 。Al 含量为 53.2%,O 含量为 46.8%;微量 Fe, Ti, Cr, Mn, V, Si 等可以类质同象或机械混入物存在于刚玉中。常见金红石、赤铁矿、钛铁矿包裹体。

【晶体结构】三方晶系;刚玉型结构(图 18-19); $D_{3d}^6-R\bar{3}c$; $a_0=0.477\text{ nm}$, $c_0=1.304\text{ nm}$; $Z=6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$;腰鼓状、柱状,少数呈板状或片状(图 18-20)。高压下依菱面体 $\{10\bar{1}1\}$ 、较少依 $\{0001\}$ 成聚片双晶,以致在晶面上常出现相交的几组条纹(图 18-20)。产于贫硅富碱岩石中者呈长柱状和近三向等长形;产于富硅贫碱岩石中者为板状。集合体成粒状或致密块状。

【物理性质】一般为灰、黄灰色,玻璃光泽。硬度 9;无解理;常因聚片双晶或细微包裹体产生 $\{0001\}$ 或 $\{10\bar{1}1\}$ 的裂开。相对密度为 3.95~4.10。熔点 2000~2030℃。无色者为白宝石;含 Cr 呈红色者为红宝石;含 Ti 和 Fe 呈蓝色者称蓝宝石;含 Ni 呈黄色者为黄宝石;含 Co, Ni 和 V 呈绿色者为绿宝石;含 Fe 呈黑色者为铁刚玉。如红宝石或蓝宝石的 $\{0001\}$ 面发育六射针状金红石包裹体而呈星形状者称星彩红宝石或星彩蓝宝石。在紫外线照射下,含 Cr 和 Mn 者发红光;含 Ti 者发玫瑰红光;含 V 者发黄光。发光光谱随杂质的含量不同而变化。

【成因及产状】形成于岩浆作用和变质作用。多见于富铝的正长岩、斜长岩、刚玉正长岩质伟晶岩、砂卡岩和片岩。因其硬度大无解理,又可见于砂矿中。

【鉴定特征】晶形、双晶纹、高硬度及裂开。

【主要用途】制作研磨材料、精密仪器的轴承。质优者为高档宝石。人工合成的红宝石可作激光材料。

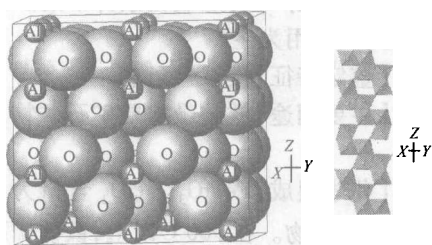


图 18-19 刚玉的晶体结构

氧离子沿垂直三次轴方向成六方最紧密堆积,铝离子充填 $2/3$ 的八面体空隙; $[\text{AlO}_6]$ 八面体在平行 $\{0001\}$ 方向上共棱成层,在平行 c 轴方向上,共面连成两个实心的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和一空心的由 O^{2-} 围成的八面体相间排列的柱体; $[\text{AlO}_6]$ 八面体成对沿 c 轴呈三次螺旋对称。由于 Al—O 键具离子键向共价键过渡的性质(共价键约占 40%),从而使刚玉具共价键化合物的特征

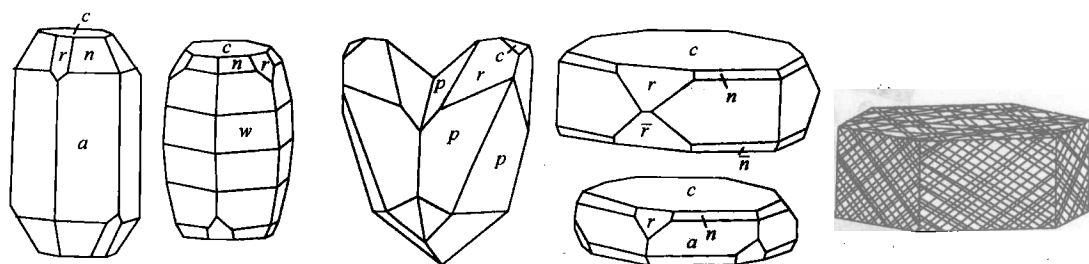


图 18-20 刚玉的晶形及晶面条纹

(据潘兆璜等,1993;南京大学地质学系岩矿教研室,1978)

六方柱 $a\{11\bar{2}0\}$; 平行双面 $c\{0001\}$; 六方双锥 $n\{11\bar{2}1\}$, $z\{22\bar{4}3\}$, $w\{14\cdot14\cdot28\cdot3\}$; 菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$

赤铁矿 (Hematite)

自然界 Fe_2O_3 的同质多象变体有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两种。前者属三方晶系,具刚玉型结构,在自然界稳定,称赤铁矿;后者属等轴晶系,具尖晶石型结构,在自然界为亚稳态,称磁赤铁矿。

【化学组成】 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。Fe 含量为 69.94%, O 含量为 30.06%。常含 Ti, Al, Mn, Fe^{2+} , Mg, Ga, Co 等类质同象混入物。常含金红石、钛铁矿的微晶包裹体。

【晶体结构】三方晶系;刚玉型结构。 $D_{3d}^6\text{-}R\bar{3}c$; $a_0 = 0.503\text{ nm}$, $c_0 = 1.376\text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$ 。单晶呈板状,主要为平行双面 $c\{0001\}$ 与菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$ 或 $u\{1014\}$ 等所成之聚形。显晶集合体有片状(称“镜铁矿”)、鳞片状(称“云母赤铁矿”)或块状;隐晶集合体有鲕状、肾状、粉末状和土状(称“铁赭石”)等。一般镜铁矿由热液作用形成;云母赤铁矿是沉积变质作用的产物;鲕状和肾状赤铁矿是沉积作用的产物。

【物理性质】显晶质者呈铁黑至钢灰色,隐晶质者呈暗红至鲜红色;条痕樱红色;金属光泽(镜铁矿、云母赤铁矿)至半金属光泽,或土状光泽;不透明。硬度 5~6,隐晶质者显著降低;无解理。性脆。相对密度为 5.0~5.3。是导电体;增加电压具检波性。室温下呈反铁磁性; -15°C 下呈铁磁性。

【成因及产状】是氧化条件下的产物,可形成于各种地质作用下,但以热液作用、沉积作用和沉积变质作用为主。

【鉴定特征】樱红色条痕。

【主要用途】铁的最重要矿石矿物,当成分中 Ti 和 Co 等含量较高时,可综合利用。

钛铁矿 (Ilmenite)

【化学组成】 FeTiO_3 。 TiO_2 含量为 52.66%; FeO 含量为 47.34%。常含 Mg, Nb, Ta, Mn 等类质同象混入物。在 960°C 以上,钛铁矿可与赤铁矿形成完全类质同象,降温时发生溶离,故钛铁矿中常含有细鳞片状赤铁矿包裹体;常温下两者只形成有限类质同象 [$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) < 6\%$]。

【晶体结构】三方晶系;刚玉型之衍生结构,刚玉中铝的位置相间地被铁和钛所代替,导致 c 滑移面消失而使钛铁矿晶格的对称程度降低;高温下 Fe、Ti 呈无序状态而具刚玉型结构。 $C_{3i}^2\text{-}R\bar{3}$; $a_0 = 0.509\text{ nm}$, $c_0 = 1.407\text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}$ 。偶见厚板状单晶;常呈不规则细粒状或鳞片状。依 (0001) 和 $(10\bar{1}1)$ 成双晶。

【物理性质】钢灰至铁黑色;条痕黑色,含赤铁矿者带褐色;金属一半金属光泽;不透明。硬度 5~6。无解理。相对密度为 4.72。具弱磁性。

【成因及产状】主要形成于岩浆作用和伟晶作用。常与磁铁矿共生于基性岩和与碱性岩有关的矿床中。我国四川攀枝花钒钛磁铁矿矿床是世界上钛铁矿著名产地之一。砂矿中也可出现。

【鉴定特征】据其晶形、条痕和弱磁性与其相似的赤铁矿、磁铁矿相区别。

【主要用途】为钛的重要矿石矿物。

尖晶石族

尖晶石族矿物的化学通式为 AB_2O_4 。A 组离子有 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 等; B 组离子为 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 及 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} 等。

该族矿物属等轴晶系,尖晶石型结构(图 18-21); $O_h^7 - Fd3m$; $a_0 = 0.808 \sim 0.853 \text{ nm}$; $Z = 8$ 。

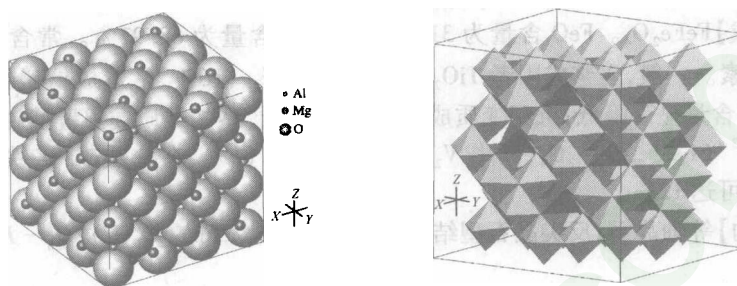


图 18-21 尖晶石型结构

O^{2-} 呈立方紧密堆积,堆积层垂直于三次轴;单位晶胞中有 $1/8$ (8 个)四面体空隙被 A 组离子占据, $1/2$ (16 个)八面体空隙被 B 组离子占据;沿三次轴方向 $[AO_4]$ 四面体和 $[BO_6]$ 八面体共同组成的层与单纯的 $[BO_6]$ 八面体层交替排列; $[AO_4]$ 四面体与上、下八面体层中 $[BO_6]$ 八面体以共角顶的方式相联结

据结构中 A、B 组阳离子的分布,可将尖晶石型结构细分为三种亚型:①正尖晶石型,用通式 $A[B_2]O_4$ 表示([]内为八面体配位,下同),即单位晶胞中 8 个 A 组二价阳离子占据四面体位置,16 个 B 组三价阳离子占据八面体位置,如铬铁矿 $Fe[Cr_2]O_4$;②反尖晶石型,用通式 $B[AB]O_4$ 表示,即单位晶胞中 $1/2$ 的 B 组三价阳离子(8 个)占据四面体空隙,剩余的 $1/2B$ 组三价阳离子(亦为 8 个)和全部的 A 组二价阳离子(8 个)共同占据八面体位置,如磁铁矿 $Fe^{3+}[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$;③混合型,用通式 $A_{1-x}B_x[A_xB_{2-x}]O_4$ 表示,如镁铁矿 $MgFe_2O_4$ 及锰铁矿 $MnFe_2O_4$ 等。

据晶体场理论,A 组和 B 组阳离子选择四面体抑或八面体位置取决于两种离子八面体择位能(OSPE)的相对大小。在铬铁矿中, Cr^{3+} 的八面体择位能(OSPE)远大于 Fe^{2+} ,故优先占据八面体位置, Fe^{2+} 则只能进入四面体位置。在磁铁矿中, Fe^{2+} 的 OSPE 值比 Fe^{3+} 的大,它便优先占据八面体位置,而 Fe^{3+} 则进入四面体位置和剩下的半数八面体位置。

据 B 组阳离子的不同,将尖晶石族矿物分出三个亚族:一为尖晶石亚族(B 以 Al^{3+} 为主),主要矿物有尖晶石、铁尖晶石、锰尖晶石、锌尖晶石;二为磁铁矿亚族(B 以 Fe^{3+} 为主),主要矿物有磁铁矿、磁赤铁矿、镁铁矿、锰铁矿、锆磁铁矿、镍磁铁矿等;三为铬铁矿亚族(B 以 Cr^{3+} 为主),主要矿物有铬铁矿、镁铬铁矿、镍铬铁矿、锰铬铁矿、钴铬铁矿等。

以下仅描述三个亚族的代表性矿物种。

尖晶石 (Spinel)

【化学组成】 $MgAl_2O_4$ 。MgO 含量为 28.2%, Al_2O_3 含量为 71.8%。常含 FeO, ZnO, MnO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 等组分。与铁尖晶石 $FeAl_2O_4$ 和镁铬铁矿 $MgCr_2O_4$ 具完全类质同象关系。

【晶体结构】等轴晶系;多为正尖晶石型结构(即 $Mg_N^{2+}[Al_2^{3+}]_V O_4$, 罗马数字代表配位数,下同),少数属混合型。 $O_h^7 - Fd3m$; $a_0 = 0.808 \text{ nm}$; $Z = 8$ 。

【形态】对称型 $m3m$ 。常呈八面体 $\{111\}$, 有时为八面体 $\{111\}$ 与菱形十二面体 $\{110\}$ 的聚形。可依 $\{111\}$ 成接触双晶(尖晶石律双晶)。

【物理性质】通常呈红色(Cr 含量少于 15%),绿色(含少量 Fe^{3+})或褐黑色(含 Fe^{2+} 和

Fe^{3+});玻璃光泽。硬度8。无解理;偶有平行(111)裂开。相对密度为3.55。

【成因及产状】形成于岩浆作用、变质作用 and 高温热液作用。常见于基性和超基性火成岩、富铝贫硅的泥质岩热变质带,亦可与镁铝榴石、透辉石、镁橄榄石等共生于镁质砂卡岩中;因其化学性质稳定且硬度大,还常见于砂矿中。

【鉴定特征】八面体晶形、尖晶石律双晶、无解理、高硬度。

【主要用途】透明色美者可作宝石。

磁铁矿 (Magnetite)

【化学组成】 FeFe_2O_4 。FeO 含量为31.03%, Fe_2O_3 含量为68.97%。常含 Mg, Mn, Ti, V, Cr 等类质同象元素。一般,岩浆成因者 TiO_2 含量可达12%~16%,常形成钛磁铁矿;接触交代或热液成因者 Ti 含量显著降低;沉积变质成因者含 Ti 最低。 V^{3+} 类质同象置换磁铁矿中 Fe^{3+} 而形成钒磁铁矿 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}, \text{V}^{3+})_2\text{O}_4$, 其中 V_2O_3 含量可达8.8%。在磁铁矿-铬铁矿类质同象系列中, Cr_2O_3 含量可达12%。

【晶体结构】等轴晶系;反尖晶石型结构(即 $\text{Fe}_N^{3+}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_V\text{O}_4$); $O_h^7 - Fd3m$; $a_0 = 0.8396 \text{ nm}$; $Z = 8$ 。

【形态】对称型 $m3m$ 。八面体{111}, 较少呈菱形十二面体{110}。在菱形十二面体面上长对角线方向常见{111}和{110}的聚形纹。尖晶石律双晶。致密块状和粒状集合体。

【物理性质】铁黑色;条痕黑色;半金属光泽;不透明。硬度6。无解理;有时具{111}裂开。性脆。相对密度为5.18。具强磁性。

【成因及产状】形成于岩浆作用、变质作用 and 高温热液作用。是各类岩浆岩和变质岩中常见副矿物,是岩浆成因铁矿床、沉积变质铁矿床、接触交代铁矿床和高温气液含稀土元素铁矿床中的主要铁矿物。因其稳定性好亦常见于砂矿中。四川攀枝花岩浆成因铁矿床、辽宁鞍山沉积变质铁矿床、湖北大冶接触交代铁矿床是我国磁铁矿最著名产地。

【鉴定特征】八面体晶形、黑色条痕、具强磁性。

【主要用途】最重要的铁矿物原料之一。所含的钒、钛、铬等元素常可综合利用。

铬铁矿 (Chromite)

【化学组成】 FeCr_2O_4 。 Cr_2O_3 含量为50%~65%;广泛存在 Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MgO 等5种组分间的类质同象置换。

【晶体结构】等轴晶系;正尖晶石型结构(即 $\text{Fe}_N^{2+}[\text{Cr}_2^{3+}]_V\text{O}_4$); $O_h^7 - Fd3m$; $a_0 = 0.831 \sim 0.834 \text{ nm}$ 。 $Z = 8$ 。

【形态】对称型 $m3m$ 。八面体{111}少见。常呈粒状或块状集合体。

【物理性质】暗褐至铁黑色;条痕褐色;半金属光泽;不透明。硬度5.5~6.5;无解理。性脆。相对密度为4.3~4.8。具弱磁性,含铁高者磁性较强。

【成因及产状】为岩浆作用产物,常与橄榄石共生于超基性岩中,也见于砂矿中。西藏和新疆为我国铬铁矿的主要产地。

【鉴定特征】暗褐色、条痕褐色、具弱磁性、高硬度、产于超基性岩。

【主要用途】提炼铬的唯一矿物原料。还可作高级耐火材料。

金绿宝石族

金绿宝石 (Chrysoberyl)

【化学组成】 BeAl_2O_4 。BeO 含量为19.71%, Al_2O_3 含量为80.29%;常含 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 。

【晶体结构】斜方晶系;配位型结构:氧离子成六方紧密堆积,铍离子充填四面体空隙,铝离子充填八面体空隙,与橄榄石等结构; $O_{2h}^{16} - Pmcn$; $a_0 = 0.548 \text{ nm}$, $b_0 = 0.443 \text{ nm}$, $c_0 = 0.941 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm 。假六方板状或短柱状;(010)晶面有平行 a 轴的条纹。常依(130)成

接触双晶或贯穿双晶(图 18-22),也可呈细粒状集合体。

【物理性质】多为黄绿色,无色者少见;玻璃光泽;半透明。硬度 8.5;{110}解理中等;贝壳状断口;性脆。相对密度为 3.75。含微量 Cr 而呈绿色者称“变石”,在灯光下呈紫红色;见蛋白光或星彩者称“金绿猫眼石”。

【成因及产状】产出甚少,见于花岗伟晶岩与围岩的接触带。

【鉴定特征】晶形、双晶、高硬度。

【主要用途】色泽鲜艳者为贵重宝石,细粒集合体可提炼铍。

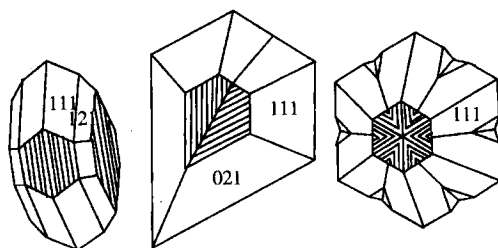


图 18-22 金绿宝石的晶形和双晶
(据南京大学地质学系岩矿教研室,1978)

晶质铀矿族

包括晶质铀矿和方钍石,属 AX_2 型化合物,具萤石型结构。据实验研究,两者可形成完全类质同象系列。

晶质铀矿(Uraninite)

【化学组成】 UO_2 。U 含量为 55% ~ 64%,主要为 U^{4+} ,可含少量 U^{6+} 常含 Th(可达 2.8%)、稀土元素(可达 12%);Ra,He 和 Pb 是 U 蜕变产物(PbO 含量可达 10% ~ 20%)。

【晶体结构】等轴晶系;萤石型结构(CaF_2)(见卤化物大类); $O_h^F - Fm\bar{3}m$; $a_0 = 0.546 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】立方体{100}、八面体{111}、菱形十二面体{110}或其聚形。通常呈分散细粒状集合体。外形呈肾状、钟乳状、葡萄状或致密块状者称“沥青铀矿”(pitchblende);非晶质土状和粉末状者称“铀黑”(uranium black)。

【物理性质】黑色;条痕褐黑色;半金属至树脂光泽,沥青铀矿呈沥青光泽,铀黑为土状光泽。硬度 5~6,沥青铀矿 3~5,铀黑 1~4;无解理;贝壳状或参差状断口。相对密度约为 10,当铀被钍、稀土等元素置换量增加或放射性蜕变程度增大时,相对密度趋于降低;沥青铀矿的相对密度为 6.5~8.5。具强放射性。

【成因及产状】产于酸性或碱性伟晶岩中,与铈钼铁矿、磷铈镧矿、电气石、锆石、长石、云母等共生。沥青铀矿见于中低温热液成因的钍、镨铈化物及铋、银硫化物脉中。铀黑系原生铀矿物部分氧化或氧化带渗滤的 UO_3 部分还原而成。

【鉴定特征】黑色、沥青光泽、相对密度大、具强放射性。

【主要用途】是原子能工业的原料,并可提取镭和稀土元素。

第三节 氢氧化物矿物类

自然界主要发育铝、铁、锰、镁的氢氧化物,其中铝的氢氧化物常以“铝土矿”产出,而铁的氢氧化物常以“褐铁矿”产出。

铝土矿(bauxite)是以极细的三水铝石、一水硬铝石或一水软铝石为主要组分,并含少量高岭石、蛋白石、赤铁矿、针铁矿等矿物的混合物。铝土矿常成豆状、块状、多孔状或土状产出;颜色随氧化铁含量的增加而从灰白变为棕红色,有时呈斑点状;在新鲜面上用口呵气后有强烈的土臭味;其粉末用水湿润后不具可塑性;硬度和相对密度比页岩大,以此可区别于页岩及粘土;取小块在氧化焰中灼烧,加一滴 $Co(NO_3)_2$ 溶液再烧,冷却后有 Al 的蓝色反应。此外,铝土矿加 HCl 不起泡,以此区别于石灰岩。其中矿物的准确鉴定需借助光学显微镜观察、差热分析和 X 射线结构分析。当 Al_2O_3 含量大于 40%, $w(Al_2O_3):w(SiO_2) > 2:1$ 时,铝土矿才能作为铝矿石被利用。

褐铁矿 (limonite) 是指以针铁矿或水针铁矿为主要组分, 并包含数量不等的纤铁矿、水纤铁矿、含水氧化硅和粘土矿物的细分散机械混合物。褐铁矿通常呈钟乳状、葡萄状、致密和疏松块状产出, 亦常呈黄铁矿晶形的假象出现; 呈各种色调的褐色, 条痕黄褐色; 硬度变化较大 (1~4); 相对密度为 3.3~4.0。褐铁矿在地表十分常见。

链状氢氧化物矿物亚类

本亚类包括硬水铝石 $\alpha\text{-AlO(OH)}$ 族 (针铁矿), 水锰矿 MnO(OH) 族和硬锰矿 $\text{BaMnMn}_9\text{O}_{20}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 族。

硬水铝石族

本族常见矿物为硬水铝石 (又称一水硬铝石) 和针铁矿。

硬水铝石 (Diaspore)

【化学组成】 $\alpha\text{-AlO(OH)}$ 。 Al_2O_3 含量为 85%, H_2O 含量为 15%。常含 Fe, Mn, Cr 等混入物。

【晶体结构】斜方晶系; 链状结构 (硬水铝石型) (图 18-23); $D_{2h}^{16}-Pbnm$; $a_0 = 0.441\text{ nm}$, $b_0 = 0.940\text{ nm}$, $c_0 = 0.284\text{ nm}$; $Z = 4$ 。

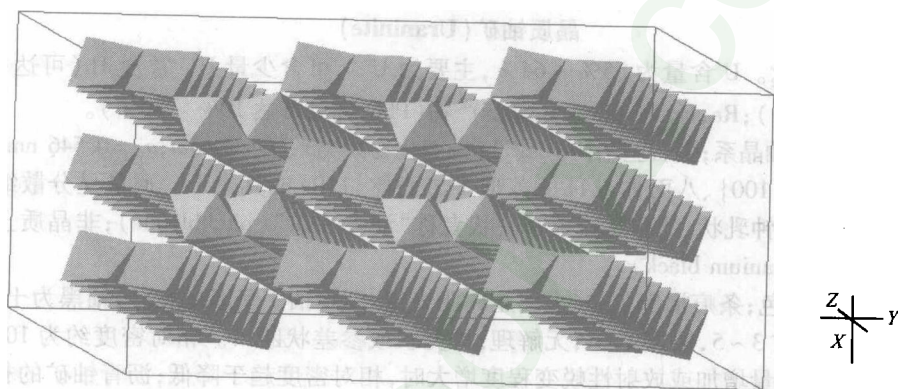


图 18-23 硬水铝石的链状结构

O^{2-} 和 $(\text{OH})^-$ 一起呈六方最紧密堆积 (堆积层垂直 a 轴), Al^{3+} 充填 $1/2$ 的八面体空隙; 每个 $[\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6]$ 八面体以三个棱与邻接的三个配位八面体相连成平行于 c 轴的八面体双链; 双链间以共八面体角顶 (此角顶为 O^{2-} 占据) 的方式相连

【形态】对称型 mmm 。单晶沿 c 轴延伸且平行 $\{010\}$ 呈薄板状。常呈鳞片状集合体或结核状块体。

【物理性质】白、灰白、褐黑色; 条痕白色; 玻璃光泽, 解理面珍珠光泽; 硬度 6~7。解理 $\{010\}$ 完全; 性脆。相对密度为 3.3~3.5。

【成因及产状】主要由铝硅酸盐矿物风化而成, 分布于“铝土矿”矿床中。以硬水铝石为主要组成成分的铝土矿矿床在我国见于山西阳泉和山东淄博。在日本的热液成因叶蜡石矿床中也有产出。此外, 还见于区域变质的铝质岩石中。

【鉴定特征】以其较高的硬度区别于类似的三水铝石和一水软铝石。

【主要用途】提炼铝或制作耐火材料。

针铁矿 (Goethite)

【化学组成】 $\alpha\text{-FeO(OH)}$ 。 Fe_2O_3 含量为 89.9%, H_2O 含量为 10.1%。热液成因者成分较纯; 外生成因者常含 Al_2O_3 , SiO_2 , MnO_2 , CaO 等 (其中部分 Al 为类质同象组分); 金属矿床氧化带

者常含 Cu, Pb, Zn, Cd 等;超基性岩风化壳中者含 Co 和 Ni。含吸附水者称水针铁矿 ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。

【晶体结构】斜方晶系;链状结构(硬水铝石型); $D_{2h}^{17}-Pbnm$; $a_0 = 0.465\text{ nm}$, $b_0 = 1.002\text{ nm}$, $c_0 = 0.304\text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm 。单晶极少见。呈针状、鳞片状、肾状、钟乳状、结核状或土状集合体。

【物理性质】褐黄至褐红色;条痕褐黄色;半金属光泽;结核状、土状者光泽暗淡。硬度 5 ~ 5.5;解理 {010} 完全;参差状断口;性脆。相对密度为 4.28,土状者可低至 3.3。

【成因及产状】分布很广,是“褐铁矿”最主要组分,常与纤铁矿共生。多为含铁矿物氧化水解产物,常在含铁硫化物矿床氧化带构成“铁帽”,与水赤铁矿、黄钾铁矾共生。沉积成因者见于海盆、湖沼和矿泉沉积中。此外,偶见有低温热液成因者与石英、菱铁矿共生。

【鉴定特征】胶体形态、褐黄色条痕。

【主要用途】提炼铁的矿物原料。“铁帽”是找寻原生铜铁硫化物矿床的标志。

水锰矿族

水锰矿 (Manganite)

【化学组成】 $\text{MnO}(\text{OH})$ 。MnO 含量为 40.4%, MnO_2 含量为 49.4%, H_2O 含量为 10.2%。常含 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO 等混入物。

【晶体结构】单斜晶系(假斜方晶系);链状结构——强烈畸变的 $[\text{Mn}(\text{O}, \text{OH})_6]$ 八面体组成沿 c 轴延伸的链; $C_{2h}^5-B_21/d$; $a_0 = 0.888\text{ nm}$, $b_0 = 0.525\text{ nm}$, $c_0 = 0.571\text{ nm}$, $\beta = 90^\circ$; $Z = 8$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。沿 c 轴伸长的柱状,柱面具纵纹。集合体成束状、隐晶质块状、鲕状或钟乳状。依 {011} 成接触双晶。

【物理性质】暗钢灰至铁黑色;条痕红棕色;半金属光泽;半透明。硬度 3.5 ~ 4;解理 {010} 完全, {110} 和 {001} 中等;性脆。相对密度为 4.2 ~ 4.33。

【成因及产状】形成于弱氧化环境,在低温热液脉中常呈束状与重晶石、方解石共生。在沉积锰矿床中呈块状或鲕状产于软锰矿(4价锰矿物)和菱锰矿(2价锰矿物)之间的过渡带。在强氧化条件下易转化成软锰矿。

【鉴定特征】柱状、柱面纵纹、褐色条痕。准确鉴定需借助差热曲线或 X 射线粉晶衍射数据。

【主要用途】锰的重要矿物原料。

硬锰矿族

硬锰矿 (Psilomelane)

广义的“硬锰矿”指块状、葡萄状且硬度较高而成分不纯的以氢氧化锰为主的细分散多矿物集合体;此处描述的是作为矿物种的钡和锰的氢氧化物。

【化学组成】 $\text{BaMn}^{2+}\text{Mn}_9^{4+}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。硬锰矿的成分中, Ba 可被 Ca, U, Sr, Na 所代替; Mn^{2+} 可被 Mg, Co, Cu 所代替; Mn^{4+} 可被 Mn^{2+} 所代替,亦可为 W^{6+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , V^{5+} 所代替。

【晶体结构】单斜晶系;链状结构(图 18-24); C_{2h}^3-A2/m ; $a_0 = 0.956\text{ nm}$, $b_0 = 0.288\text{ nm}$, $c_0 = 1.385\text{ nm}$; $\beta = 92^\circ 30'$; $Z = 1$ 。

【形态】通常呈葡萄状、钟乳状、树枝状或土状集合体,单晶极为罕见。

【物理性质】暗钢灰色至黑色;条痕褐至黑色;半金属至土状光泽。硬度 4 ~ 6。性脆。相对密度为 4.7。

【成因及产状】主要是褐锰矿、黑锰矿以及含锰碳酸盐和硅酸盐风化的产物,亦见于沉积锰矿床中。

【鉴定特征】胶体形态、黑色条痕、硬度较高、加 H_2O_2 剧烈起泡。准确鉴定需借助差热曲线和 X 射线衍射数据。

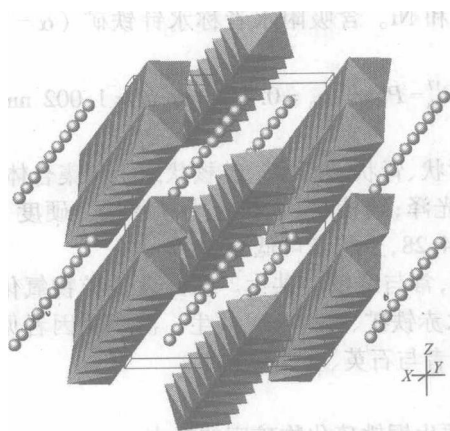


图 18-24 硬锰矿晶体结构
由 $[\text{MnO}_6]$ 八面体组成的双链和三链相连接, 围成中空的通道; 链和通道平行 b 轴延伸, Ba^{2+} 和 H_2O 分子位于通道之中

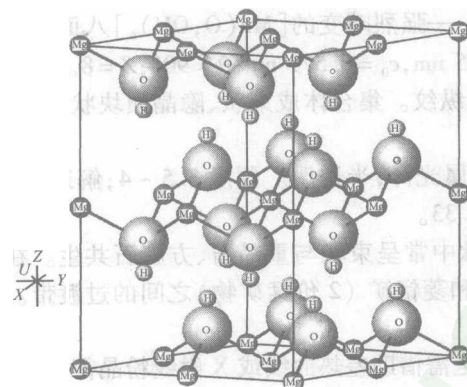
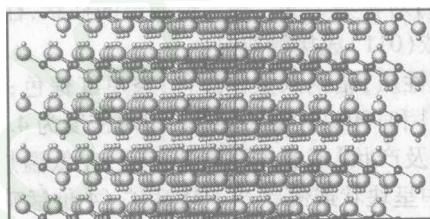


图 18-25 水镁石晶体结构

两层羟基呈六方最紧密堆积, 镁离子充填于其间的全部八面体空隙, 构成 $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ 配位八面体的结构层; 结构层与结构层之间相接触的两层羟基也呈近似六方最紧密堆积, 但所形成的八面体空隙未充填阳离子; 结构层内为离子键, 结构层间以氢键相连



【主要用途】锰的重要矿石矿物。

层状氢氧化物矿物亚类

本亚类包括水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 族、三水铝石 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 族和纤铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ 族。

水镁石族

水镁石 (氢氧镁石) (Brucite)

【化学组成】 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。MgO 含量为 69.12%, H_2O 含量为 30.88%。有时含类质同象元素 Fe, Mn, Zn 很高。

【晶体结构】三方晶系; 层状结构——水镁石型 (图 18-25); $D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$; $a_0 = 0.313 \text{ nm}$, $c_0 = 0.474 \text{ nm}$; $Z = 1$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$ 。厚板状或叶片状。常见片状集合体。有时成纤维状集合体, 称“纤水镁石”。

【物理性质】白色、淡绿色, 含锰或铁者呈红褐色; 条痕白色; 玻璃、珍珠或丝绢光泽。硬度 2.5; 解理 $\{0001\}$ 极完全; 解理片具挠性。相对密度为 2.3 ~ 2.6。具热电性。

【成因及产状】典型低温热液蚀变矿物, 见于蛇纹岩或白云岩中。

【鉴定特征】板片状、低硬度、 $\{0001\}$ 极完全解理。以易溶于盐酸与滑石、叶蜡石及三水铝石相区别。

【主要用途】提炼镁的矿物原料。纤维水镁矿是重要的非金属矿物材料, 是温石棉的理想代用品。

三水铝石族

三水铝石 (Gibbsite)

【化学组成】 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。 Al_2O_3 含量为 65.35%, H_2O 含量为 34.65%。少量 Fe^{2+} 和 Ga^{3+} 呈类

质同象替换 Al^{3+} 。

【晶体结构】单斜晶系；层状结构——与水镁石型相似，但结构层中的八面体空隙仅有 $2/3$ 被铝离子所充填； $C_{2h}^5 - P2_1/n$ ； $a_0 = 0.864 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.507 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.972 \text{ nm}$ ， $\beta = 94^\circ 34'$ ； $Z = 8$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。假六方片状。常成结核状、豆状集合体或隐晶质块体。

【物理性质】白色，常带灰、绿和褐色；条痕白色；玻璃光泽，解理面珍珠光泽，集合体和隐晶质者暗淡；透明至半透明。硬度 $2.5 \sim 3.5$ ；解理 $\{001\}$ 极完全；性脆。相对密度为 $2.30 \sim 2.43$ 。

【成因及产状】主要由长石等铝硅酸盐分解和水解而成；部分为低温热液成因。

【主要用途】铝的主要矿石矿物和耐火材料及高铝水泥原料。

思考题及习题

1) 对比氧化物类与硫化物类矿物在成分、晶格类型、物性、成因等方面的主要特点和差异。特别注意对比阴离子和阳离子的电价、半径与电负性差异及矿物在不同氧化还原条件下的稳定性。

2) 试述氧化物和氢氧化物矿物在化学组成、物理性质和成因产状方面的特点。

3) 石英族包括哪些矿物种？为何 α -石英在自然界分布最广？石英族矿物的比重较小，其原因何在？如何识别石英中的道芬双晶和巴西双晶？

4) 金红石族矿物属哪种结构型？全面对比金红石、锡石、软锰矿的异同，并说明其影响因素。如何区别金红石和锡石？

5) 刚玉族矿物属哪种结构型？赤铁矿和钛铁矿均属刚玉型结构，为什么两者对称型不同？它们与刚玉在物性上有哪些明显差异？为什么？

6) 尖晶石族有哪些矿物？尖晶石型和反尖晶石型结构属哪种结构型，有何特点？尖晶石与铬铁矿和磁铁矿的物理性质有何不同？为什么？

7) 黑钨矿为何不归入钨酸盐类矿物？其结构型如何？与铁闪锌矿、磁铁矿、镜铁矿、铌铁矿如何区别？

8) 铌钽氧化物在成分、性质上有什么特点？

9) 氢氧化物主要有几种结构类型？在性质上各有何特点？

10) 褐铁矿、广义硬锰矿和铝土矿是矿物种的名称吗？它们的矿物成分与产状如何？

第十九章 含氧盐矿物大类(一): 硅酸盐矿物类

本章概要

- 1) 含氧盐矿物主要类型及其络阴离子基本单位。
- 2) 硅氧骨干类型、特点; 铝的作用及成因意义; 硅酸盐矿物晶体化学对形态物性的约束。
- 3) 辉石单链、角闪石双链结构; 骨干外阳离子与对称; 链状结构与解理关系; 完全类质同象系列端员矿物成分、物性、成因、产状的渐变。
- 4) TO(1:1)型、TOT(2:1)型、二八面体型、三八面体型结构; 层间域及层间组分对矿物性质的约束; 不同结构型代表性矿物; 混层矿物。
- 5) 长石族分类、长石双晶、似长石成分与成因、沸石结构特点。

含氧盐是金属阳离子与各种形式的含氧酸根络阴离子结合而成的化合物。含氧盐矿物中最主要的络阴离子基本单位主要有正三角形、正四面体、四方四面体等形状, 具有比氧化物、硫化物、卤化物等简单化合物中的 O^{2-} , S^{2-} , Cl^{-} 等阴离子大得多的离子半径(表 19-1)。络阴离子中心的阳离子半径较小、电荷较高, 与其配位 O^{2-} 结合的价键力(即中心阳离子电价/配位氧离子数)共价键性较强, 不易破坏。络阴离子的 O^{2-} 与外部阳离子主要以离子键结合, 是决定矿物基本性质的内因, 因此含氧盐矿物具有离子晶格的特征, 通常为玻璃光泽, 少数为金刚或半金属光泽, 不导电, 难导热, 无水者硬度和熔点较高, 一般不溶于水。

表 19-1 含氧盐矿物中主要络阴离子基本单位

络阴离子基本单位	半径*/nm	价键力	形状	其他
$[NO_3]^{-}$	0.257	1.67	正三角形	形成于强氧化环境
$[CO_3]^{2-}$	0.275	1.33	正三角形	遇酸和热分解出 CO_2
$[SO_4]^{2-}$	0.295	1.5	正四面体	形成于氧化环境
$[CrO_4]^{2-}$	0.300	1.5	正四面体	形成于氧化环境
$[WO_4]^{2-}$		1.5	四方四面体	形成于强氧化环境
$[MoO_4]^{2-}$		1.5	四方四面体	形成于强氧化环境
$[PO_4]^{3-}$	0.300	1.25	正四面体	
$[AsO_4]^{3-}$	0.295	1.25	正四面体	形成于氧化环境
$[BO_3]^{2-}$	0.268	1	正三角形	
$[SiO_4]^{4-}$	0.290	1	正四面体	

* 络阴离子不是球形, 其半径是热化学半径, 即按化学反应中热量算出的半径。

(据潘兆橐等, 1993; 戈定夷等, 1989)

以络阴离子种类为依据, 可将含氧盐矿物分为硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐、钨酸盐、钼酸盐、铬酸盐、硼酸盐及硝酸盐等矿物类。其中, 硅酸盐是整个矿物系统中种类最多、分布最广的一类矿物, 将在本章专门加以介绍。其他含氧盐可统称为杂盐, 以碳酸盐、硫酸盐和磷酸盐类矿物分布最广, 应当特别注意。杂盐类矿物将在第二十章介绍。

第一节 概 述

硅酸盐矿物是由多种形式的硅酸根和金属阳离子结合而成的化合物。氧和硅的克拉克值分别为 46.6% 和 27.72%, 是地壳中分布最广、含量最高的元素。因此, 已知硅酸盐矿物多达 600 余种, 约占已知矿物种的 1/6; 在自然界的分布亦极为广泛, 约占岩石圈总质量的 85%; 是岩浆岩、沉积岩和变质岩三大类岩石的主要造岩矿物。此外, 工业上所需要的多种金属和非金属元素, 如 Li, Be, Zr, B, Rb, Cs 等大部分是从硅酸盐矿物中提取的; 而石棉、滑石、云母、高岭石、沸石等多种硅酸盐矿物又被直接作为矿物材料应用于国民经济的许多部门。在宝石玉界, 很多珍贵的宝石矿物, 如橄榄石、石榴子石、祖母绿和海蓝宝石(绿柱石)、碧玺(电气石)、翡翠(翠绿色硬玉)、软玉(透闪石、阳起石)、岫玉(蛇纹石)、南阳玉(黝帘石、斜长石)等都是硅酸盐矿物或其集合体。

一、化学成分与晶体化学特点

1. 化学成分

硅酸盐矿物的阴离子主要为 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体及其以不同形式连接而成的各种络阴离子。一些硅酸盐矿物中还出现 O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- 以及 S^{2-} , $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ 等附加阴离子。

本类矿物的阳离子主要为惰性气体型离子(Si^{4+} , Al^{3+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等)和部分过渡型离子(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} 等)(图 19-1)。极少数硅酸盐如异极矿($\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硅孔雀石($(\text{Cu}, \text{Al})_4\text{H}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)含铜型离子。

硅酸盐中除有结构水 OH^- (即附加阴离子)外, 还可以有结构水(H_3O^+)及中性水 H_2O 。 H_2O 分子主要见于层状硅酸盐矿物如蒙脱石、埃洛石、海泡石中(层间水)及架状硅酸盐矿物如

族	I A																0	
1	1 H 氢 1.008	II A															2 He 氦 4.003	
2	3 Li 锂 6.941	4 Be 铍 9.012	形成硅酸盐矿物的主要阳离子和阴离子														10 Ne 氖 20.18	
3	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
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 𨭇* [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]						
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 [247]	98 Cf 锿 [251]	99 Es 镅 [252]	100 Fm 镆 [257]	101 Mc 镎* [258]	102 No 钅* [259]	103 Lr 镥* [262]			

图 19-1 组成硅酸盐矿物的主要阳离子和阴离子

沸石中(沸石水),只在少数硅酸盐中才以结晶水的形式存在,起着填充空隙或水化阳离子的作用。 $(\text{H}_3\text{O})^+$ 也只在某些层状硅酸盐中少量存在,且易转变为 $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。

2. 晶体结构特点

从硅酸盐的化学成分来看,其组成元素并不多,但为何其矿物种如此众多呢?其原因主要是其基本构造单位—— $[\text{SiO}_4]$ 四面体既可以孤立地被其他阳离子包围起来($[\text{SiO}_4]$ 四面体的4个氧都是“活性氧”或“自由氧”),也可以彼此以共用角顶的方式相连接(被共用的氧为“桥氧”或“惰性氧”),形成多种形式的复杂络阴离子。由于 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体内 $\text{Si}-\text{O}$ 键强远大于氧与其他阳离子的键强,这些硅酸根络阴离子在硅酸盐矿物中起着骨架的作用,因而称为“硅氧骨干”。硅氧骨干形式多样,不仅导致硅酸盐矿物种类繁多,而且是制约硅酸盐矿物形态、物理与化学性质及成因等各种内外属性的结构要素。

(1) 硅氧四面体的联结方式——硅氧骨干类型与特点

硅氧骨干的联结方式虽然繁多,但其基本形态类型却只有以下5种。

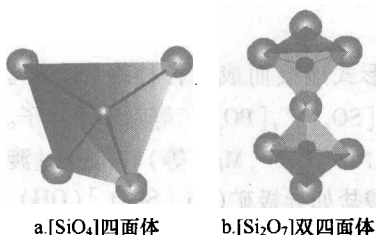


图 19-2 岛状硅氧骨干

岛状硅氧骨干 单个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体(图 19-2a)或 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 双四面体(图 19-2b)在结构中不被其他阳离子所包围,彼此并不直接相连,因而称岛状(island)硅氧骨干。前者如橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$,后者如异极矿 $(\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。此外,孤立四面体和双四面体还可并存,组成两者的混合类型,如绿帘石 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 。

环状硅氧骨干 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以角顶相连形成封闭的环时称为环状(ring)硅氧骨干。环中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的数目可为3、4、6或它们的倍数,称三方环状 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (如硅酸钡钛矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$)、四方环状 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (如包头矿 $\text{Ba}_4\text{Ti}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{O}_{16}\text{Cl}$)、复三方环状 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (如镁电气石 $\text{NaMg}_3\text{Al}_5[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3](\text{OH})_4$)和六方环状 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (如绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$)(图 19-3)。相同的环还能共用 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的1个氧而重叠成双环,如六方双环 $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ (如整柱石 $\text{KCa}_2\text{AlBe}_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)等。

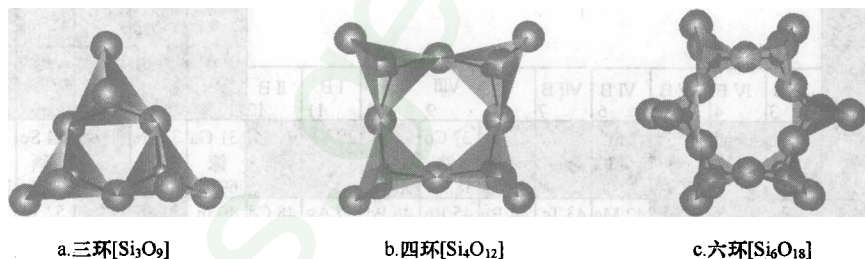


图 19-3 环状硅氧骨干

链状硅氧骨干 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以角顶相连并沿一个方向延伸便构成链状(chain)硅氧骨干。常见的硅氧骨干有单链和双链。在单链中,每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体有两个角顶与相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用,按 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的重复周期可分为二重单链 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (如辉石)、三重单链 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (如硅灰石)、五重单链 $[\text{Si}_5\text{O}_{10}]$ (如蔷薇辉石)等(图 19-4)。双链犹如两个单链并联而成,如两个辉石二重单链 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 并联成角闪石二重双链 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 、两个硅灰石单链 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 并联成硬硅钙石三重双链 $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ 。链的类型还有很多,如星叶石双链 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 。有时, $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的部分Si可被Al所置换,如矽线石的双链 $[\text{AlSiO}_5]$ 是由一条 $[\text{SiO}_4]$ 链和一条 $[\text{AlO}_4]$ 链并联而成的。上述双链见图 19-5。

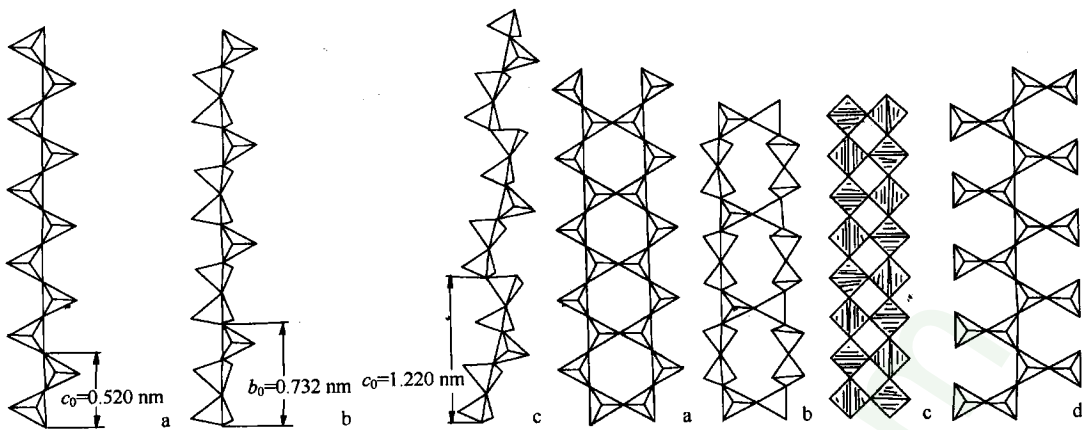


图 19-4 单链状硅氧骨干

(据潘兆椿等,1993)

a—辉石二重单链 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$; b—硅灰石三重单链 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$;
c—蔷薇辉石五重单链 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$

图 19-5 双链硅氧骨干

(据潘兆椿等,1993;其中c有修改)

a—角闪石双链 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$; b—硬硅钙石双链 $[\text{Si}_4\text{O}_{17}]$;
c—矽线石双链 $[\text{AlSiO}_5]$; d—星叶石双链 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$

层状硅氧骨干 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以角顶相连,在二维空间无限延伸时便形成层状(sheet)硅氧骨干。在层状硅氧骨干中,每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以3个角顶与相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相联结,即有3个“桥氧”(“惰性氧”)而只有1个“端氧”(“活性氧”)。端氧可全部指向一方也可指向两个相反的方向,层内的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体也可以不同方式联结。硅酸盐中较常见的是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相联成六方网层,活性氧指向一方,如滑石 $(\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$ (图19-6a);有的层状骨干由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相联成四方形网,活性氧分别指向网的上、下两方,如鱼眼石 $(\text{KCa}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2\text{F} \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ (图19-6b)。

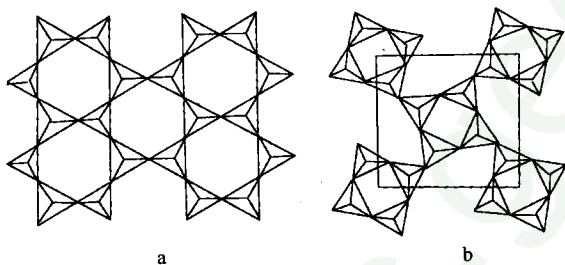


图 19-6 层状硅氧骨干

a—滑石的层状硅氧骨干;b—鱼眼石的层状硅氧骨干

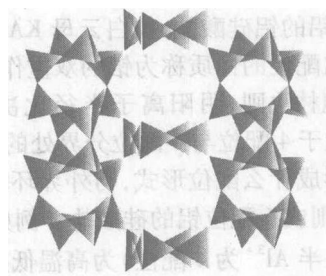


图 19-7 方柱石的架状硅氧骨干

架状硅氧骨干 $[\text{SiO}_4]$ 四面体全部4个角顶均与其相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用便形成在三维空间延伸的架状(framework)硅氧骨干。其中,所有的氧都为“惰性氧”。石英(SiO_2)族矿物的架状结构就是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体4个角顶共用而形成的。如果四面体中的阳离子全部为 Si^{4+} ,结构中便不存在剩余电价,便不能形成硅酸盐矿物。因此,在架状硅酸盐的骨干中,必须有部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所置换,使氧离子带有部分剩余电荷才能与骨干外的其他阳离子结合,形成铝硅酸盐。架状硅氧骨干的化学式一般写作 $[\text{Si}_{n-x}\text{Al}_x\text{O}_{2n}]_x^-$,如钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 、方柱石 $(\text{Na},\text{Ca})_4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_3(\text{SO}_4,\text{CO}_3)_2$ 等(图19-7)。

以上是硅酸盐矿物中硅氧骨干的基本类型。研究硅酸盐矿物的硅氧骨干,应当特别注意其形态特征、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用氧的个数、络阴离子的组成及其 $n_{\text{Si}}/n_{\text{O}}$ 比值(表19-2),还应注意:

某些矿物中可以存在两种不同骨干,如绿帘石 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 中, $[\text{SiO}_4]$ 为单四面体, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 为双四面体;不同骨干间存在过渡类型,如葡萄石 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 它的骨干由 3 层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成,中间 1 层的每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体与 4 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相连,构成层状向架状过渡的骨干类型。

表 19-2 硅氧骨干基本类型及主要特征

骨干类型	骨干形态	[SiO ₄]共用氧数	络阴离子组成	n _{Si} /n _O	举例
岛状	四面体	0	[SiO ₄] ⁴⁻	1/4	榍石 CaTi[SiO ₄]O
	双四面体	1	[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	2/7	硅钙石 Ca ₃ [Si ₂ O ₇]
环状	三方环	2	[Si ₃ O ₉] ⁶⁻	1/3	蓝锥矿 BaTi[Si ₃ O ₉]
	四方环	2	[Si ₄ O ₁₂] ⁸⁻	1/3	铁斧石 Ca ₂ Fe ²⁺ Al ₂ [BO ₃][Si ₄ O ₁₂](OH)
	六方环	2	[Si ₆ O ₁₈] ¹²⁻	1/3	绿柱石 Be ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]
链状	单链	2	[Si ₂ O ₆] ⁴⁻	1/3	透辉石 CaMg[Si ₂ O ₆]
	双链	2,3	[Si ₄ O ₁₁] ⁶⁻	4/11	透闪石 Ca ₂ Mg ₅ [Si ₄ O ₁₁](OH) ₂
层状	平面层	3	[Si ₄ O ₁₀] ⁴⁻	4/10	蛇纹石 Mg ₆ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈
架状	骨架	4	[AlSi ₃ O ₈] ⁻	1/2	钾长石 K[AlSi ₃ O ₈]
			[AlSiO ₄] ⁻		霞石 (Na, K)[AlSiO ₄]

(2) 铝在硅酸盐中的作用

在硅酸盐中,铝可呈 4 次配位 (Al^{IV}) 置换部分 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 Si^{4+} 而进入络阴离子,形成“铝硅酸盐”(aluminosilicate)。架状硅酸盐除少数铍硅酸盐(如铍榴石 $\text{Fe}_4^{2+}[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$)和硼硅酸盐(如硼钠长石 $\text{Na}[\text{BSi}_3\text{O}_8]$)外,均为铝硅酸盐(如钠长石 $\text{Na}[\text{Al}^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_8]$)。铝还可呈 6 次配位 (Al^{VI}),存在于硅氧骨干之外,起着与 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 等一般阳离子类似的作用,形成“铝的硅酸盐”(aluminum silicate),如高岭石 $\text{Al}_4^{\text{VI}}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 。有时 Al 在同一结构中以上述两种形式存在,形成铝的铝硅酸盐,如白云母 $\text{KAl}_2^{\text{VI}}[\text{Al}^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。铝在硅酸盐中既可呈 4 次配位,也可呈 6 次配位的性质称为铝的双重作用。

据鲍林法则,阴阳离子半径比决定阳离子的配位数,而 Al^{3+} 与 O^{2-} 的半径比 $r_{\text{Al}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.419$, 近于 4 配位与 6 配位分界处的阴阳离子半径比 0.414, 所以铝在硅酸盐中可有双重作用。铝具体形成什么配位形式,与外界环境有关:在高温、低压或碱性条件下主要形成 4 配位铝硅酸盐,相反则成 6 配位铝的硅酸盐。例如,蓝晶石 $\text{Al}_2^{\text{VI}}[\text{SiO}_4]\text{O}$ 为高压低温矿物,矽线石 $\text{Al}^{\text{VI}}[\text{Al}^{\text{IV}}\text{SiO}_5]$ (一半 Al^{3+} 为 4 配位) 为高温低压矿物。

在硅酸盐的 4 配位结构中, $\text{Al}-\text{O}$ 键的键强 (阳离子电荷/配位数 = 3/4) 小于 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键强 (4/4), 且 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的体积也略大于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。因此, $[\text{AlO}_4]$ 四面体为一种不稳定的配位形式 (高压或低温时尤甚)。假定离子比 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}} > 1$, $[\text{AlO}_4]$ 四面体必有彼此邻接的情况。此时,连接两个 Al^{3+} 的桥氧键强和为 $3/4 + 3/4 = 1.5$, 据鲍林第二法则,某离子的键强和等于其电价才是稳定的, 1.5 偏离氧离子电价 (-2) 达 25%, 超过了稳定化合物键强和偏差容忍极限 16%, 因此两个 $[\text{AlO}_4]$ 四面体不能邻接 (铝回避原理), 需与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接才能稳定存在。因此,在硅氧骨干中, $n_{\text{Al}}/n_{\text{Si}} \leq 1$; 从岛状→环状、链状、层状→架状, $[\text{AlO}_4]$ 四面体从不存在→存在→必须存在。

(3) 结构中的离子堆积

在硅酸盐矿物中,氧及其他离子的堆积特点与硅氧骨干类型密切相关。在岛状硅酸盐中,孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在结构中能自由调整其位置,如果阳离子大小适于充填到氧堆积所形成的四面体或八面体空隙中,氧离子便能达到或近于达到最紧密堆积 (如橄榄石、黄玉等); 如果阳离

子大小不合适,氧的最紧密堆积就会被破坏,但整个结构还是趋于紧密堆积的(如石榴子石)。

在环状、链状和层状硅酸盐中,环与环、链与链、层与层之间作平行排列且尽可能排得最紧,但氧不作最紧密堆积。

在架状硅酸盐中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体彼此共4个角顶相联,不能自由调整位置,离子和整个结构都不能呈最紧密堆积。

(4) 骨干外阳离子与硅氧骨干的适配关系

在岛状硅酸盐中,孤立 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的氧可近似紧密堆积且剩余电荷高,骨干外的阳离子通常电价高、半径小而配位数 CN 不大于6(如锆石 $\text{Zr}^{4+}[\text{SiO}_4]$)。在架状硅氧骨干中,一般 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 的量不多,氧离子剩余电荷低,骨架中的空隙也较大。因此,架状骨干外的阳离子通常电价低、半径大而配位数高(常见 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Rb^+ , Cs^+ ; CN 常为8、10或12),骨架间隙还可有附加阴离子和水分子。环状、链状、层状骨干外的阳离子在价态、半径和配位数等方面通常介于中间状态,如 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 等,它们在岛状硅酸盐中也颇常见,配位数多为6。

一般来说, $[\text{SiO}_4]$ 四面体的体积很稳定,但骨干外阳离子的配位多面体的体积随阳离子大小和温压环境变化较大。为了适应这种变化,硅氧骨干常发生变形,以与骨干外阳离子的配位多面体相匹配。

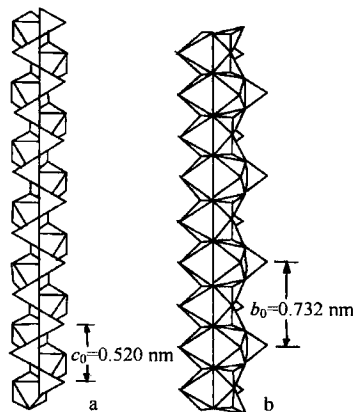


图 19-8 顽火辉石中 $[\text{MgO}_6]$ 八面体链与 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链状硅氧骨干的匹配(a);硅灰石中 $[\text{CaO}_6]$ 八面体链与 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 链状硅氧骨干的匹配(b)
(据潘兆椿等,1993)

例如,在单链状硅酸盐中,如果骨干外阳离子为 Mg ,骨干外的八面体链内两个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体的长度与两个以角顶相连的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的长度相适应,所以硅氧骨干为 $[\text{SiO}_4]$ 四面体重复周期为2的 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 单链,形成顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (图 19-8a);如果阳离子为 Ca ,因 Ca 比 Mg 大,两个 $[\text{CaO}_6]$ 八面体的长度与3个以角顶相连的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的长度相当,所以硅氧骨干为 $[\text{SiO}_4]$ 四面体重复周期为3的 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 单链,形成硅灰石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (图 19-8b);若阳离子为 Mn 和 Ca ,则较小的 $[\text{MnO}_6]$ 八面体与较大的 $[\text{CaO}_6]$ 八面体结合起来要求 $[\text{SiO}_4]$ 四面体重复周期为5的 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 单链与之相适应,形成蔷薇辉石 $(\text{Mn}, \text{Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 。

又如,层状硅酸盐叶蛇纹石 $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 结构中 $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体片与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片构成一定的匹配关系。由于八面体片中 $\text{O}(\text{OH})-\text{O}(\text{OH})$ 间距较四面体片中 $\text{O}-\text{O}$ 间距略小,因此为了使 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片与八面体片相适应,结构层发生弯曲,八面体片在外圈,四面体片在内圈,并使方向相反的结构层联结起来,形成波浪状(图 19-9)。

在架状硅酸盐中,由于硅氧骨干比较牢固,骨干外的阳离子种类也较少,因此骨干外阳离子的配位对硅氧骨干不起控制作用。在岛状硅酸盐中,硅氧四面体孤立分布,骨干外阳离子配位对骨干的排布方向有明显的影

(5) 类质同象

硅酸盐矿物中类质同象替代的难易程度及相互代替的范围与硅氧骨干类型密切相关。岛状硅酸盐橄榄石 $\text{A}_2^{2+}[\text{SiO}_4]$ 中, A^{2+} 位离子可为 Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , 其半径变化范围为 $0.068(\text{Ni}^{2+}) \sim 0.144 \text{ nm}(\text{Ba}^{2+})$, 极差达



图 19-9 叶蛇纹石中 $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体片与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片示意图
(据潘兆椿等,1993)

0.076 nm。链状硅酸盐普通角闪石 $A_2B_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 中, A 位离子 Ca, Na, K 大小变化范围为 0.108(Ca^{2+}) ~ 0.146 nm(K^+), 相差 0.038 nm; B 位离子 $Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}$ 大小变化范围为 0.061(Al^{3+}) ~ 0.080 nm(Mg^{2+}), 相差 0.019 nm。层状硅酸盐云母 $AB_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ 中, A 位离子为 K^+, Na^+ , B 位离子 $Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ (或 Li^+ 和 Al^{3+}) 大小变化范围为 0.061(Al^{3+}) ~ 0.080 nm(Mg^{2+}), 相差 0.019 nm。架状硅酸盐斜长石系列 $Na[AlSi_3O_8]-Ca[Al_2Si_2O_8]$ 中, 相互代替的 Na^+ 与 Ca^{2+} 半径差仅为 0.004 nm。

显然, 在不破坏原来晶体结构的前提下, 岛状硅氧骨干与阳离子配位多面体之间的调整是最易实现的, 因此从岛状→环状→链状→层状→架状, 硅酸盐中不同大小的离子替代难度逐渐增大, 替代范围逐渐缩小。

此外, 硅酸盐中各种附加阴离子之间的类质同象也是很常见的, 其中 $(OH)^-$ 与 F^- 的代换几乎没有限制。

二、形态与物理性质

1. 形态

硅酸盐矿物的晶体形态主要受硅氧骨干类型和骨干外阳离子配位多面体 (特别是 $[AlO_6]$ 八面体) 的联结方式影响。

岛状硅酸盐多具三向等长习性, 如石榴子石、橄榄石等; 但有的呈柱状, 如红柱石、绿帘石, 有的呈板状, 如蓝晶石, 这与骨干外 $[AlO_6]$ 共棱成链或成层有关。红柱石和绿帘石中的 $[AlO_6]$ 八面体分别沿 c 轴和 b 轴成链, 蓝晶石中的 $[AlO_6]$ 八面体沿 (100) 成层排列, 故它们的形态分别为平行 c 轴和 b 轴的柱状, 或平行 (100) 的板状。

环状硅酸盐常呈柱状或板状, 柱的延长方向垂直于环状硅氧骨干的平面, 如绿柱石呈六方柱状或板状, 电气石呈复三方柱状。

链状硅酸盐常呈平行硅氧骨干延长方向的柱状或针状, 如辉石为短柱状, 角闪石和硅灰石为长柱状。

层状硅酸盐晶体呈平行于硅氧骨干层的板状、片状或鳞片状, 如云母、绿泥石。

架状硅酸盐的形态取决于架内强键的分布, 如钠沸石骨干中存在较强的链, 从而平行此链成柱状; 片沸石骨干中存在较强的层, 故平行此层成片状; 方沸石骨干各向键力均等, 故为粒状。在长石的架状结构中平行 a 轴和 c 轴有较强的链, 因此形成平行 a 轴或 c 轴的板条状晶体。

2. 光学性质

硅酸盐矿物的硅氧骨干与骨干外阳离子以离子键相连, 一般具离子晶格的特性。其颜色深浅, 主要取决于所含的色素离子。含铁族元素的硅酸盐往往带色, 而岛状、环状、链状和层状硅酸盐中此类矿物很多, 常为深色; 架状硅酸盐含色素离子较少, 多呈浅色。尽管硅酸盐矿物的颜色深浅有别, 但其条痕色却都呈白色或灰白色, 极少例外。硅酸盐为玻璃或金刚光泽, 不出现半金属和金属光泽; 所有硅酸盐矿物几乎都透明。

3. 解理

硅酸盐矿物的解理发育机理与晶体形态类似, 也取决于硅氧骨干的类型和骨干外阳离子配位多面体 (特别是 $[AlO_6]$ 八面体) 的联结方式。层状硅酸盐常发育平行骨干层的极完全解理, 如云母、滑石等。链状硅酸盐常出现平行链体的中等—完全解理, 如辉石、角闪石等。岛状和架状硅酸盐的解理取决于结构中强键的分布, 如蓝晶石、绿帘石和矽线石分别发育 $\{100\}$ 、 $\{001\}$ 和 $\{010\}$ 完全解理, 长石则发育 $\{010\}$ 和 $\{001\}$ 2 组完全解理。环状硅酸盐一般不发育解理, 出现时多平行环面 (绿柱石、电气石的 $\{0001\}$ 不完全解理) 或柱面 (如堇青石的 $\{010\}$ 中等解理)。

4. 硬度

除层状硅酸盐外, 其他硅酸盐矿物的硬度均较高, 仅次于无水氧化物。其中, 岛状硅酸盐因

结构紧密,阳离子电荷高,硬度可达6~8;环状硅酸盐大体相似;链状者稍低,在5~6之间;架状硅酸盐虽结构疏松,但[SiO₄]四面体的连接都很牢固,故大多硬度并不低,约5~6,只有沸石族矿物因含水而出现弱的氢键,硬度可低到3.5~5。层状骨干的硅酸盐硬度很小,多为1(如滑石、累托石)~3(如蛇纹石、云母),这是由于层间键的联结力极弱所致;结构为层—架过渡类型的葡萄石硬度可达6~6.5。

5. 密度

硅酸盐矿物的相对密度与结构紧密程度和主要阳离子的半径及相对原子质量有关。岛状硅酸盐为紧密堆积,阳离子半径小而质量大(如Zr⁴⁺和Ti⁴⁺),故相对密度较大,常在3.5以上。架状硅酸盐结构疏松,阳离子(以K⁺,Na⁺,Ca²⁺为主)半径大而质量小,相对密度多低于3。环状、链状和层状硅酸盐的结构紧密程度介于岛状和架状之间,它们的相当密度也多在3~3.5之间。

在同种结构的硅酸盐中,含水者相对密度较小。

三、成因产状

岩浆作用 在岩浆演化过程中,硅酸盐有按岛、链、层、架的顺序逐渐由贫硅富铁镁矿物向富硅贫铁镁矿物依次晶出的趋势。在伟晶作用中,除生长长石、云母等一般硅酸盐矿物外,尚有半径过小(如Li和Be等)或过大(如Rb和Cs)离子的硅酸盐(如绿柱石)和含挥发分(B和F)的硅酸盐矿物(如电气石)形成。

热液作用 硅酸盐矿物主要在热液作用的较高温阶段通过对围岩的交代蚀变生成,也可从热液中直接结晶出来充填到围岩的裂隙系统中。较常见的热液硅酸盐蚀变作用包括钾长石化、钠长石化、绢云母化、伊利石化、叶蜡石化、高岭石化、滑石化、蛇纹石化、绿帘石化、阳起石化、绿泥石化等。这些蚀变硅酸盐是找矿的重要标志。

变质作用 接触变质和区域变质作用中有大量硅酸盐矿物形成。在区域进变质作用(温度压力增大)中,密度小和结构疏松的矿物向密度大、结构紧密的矿物转化,含水矿物向无水矿物转化,出现十字石、红柱石、蓝晶石、石榴子石等变质矿物;角闪石转化为辉石;许多层状含水硅酸盐矿物如黑云母、绿泥石、高岭石等逐渐消失。如果出现退变质作用(温度压力下降),情况则恰恰相反:辉石向角闪石转化,角闪石又向黑云母转化。这种转化大体也遵循由岛状经链状向层状过渡的趋势。

外生作用 外生作用所形成的硅酸盐主要为层状含水矿物如蒙脱石、伊利石、高岭石、蛭石、海泡石、海绿石、绿泥石、坡缕石、埃洛石及硅孔雀石等,也有少数其他结构的含水矿物如岛状的异极矿。岛状和架状硅酸盐矿物抗风化能力强,在表生条件下一般能以碎屑矿物稳定存在于沉积岩(物)中,许多砂岩中的白云母鳞片也是顺水漂流沉积的产物。

四、亚类划分

按硅氧骨干的型式将硅酸盐类矿物分为岛状、环状、链状、层状和架状等5个亚类,表19-3为常见亚类与常见矿物。

表 19-3 硅酸盐矿物亚类及常见矿物

硅氧骨干类型	无水无附加阴离子	含附加阴离子或络阴离子	含水
[SiO ₄]基型	锆石、橄榄石、石榴子石、 硅铍石 Be ₂ [SiO ₄]、硅锌 矿 Zn ₂ [SiO ₄]	红柱石、蓝晶石、黄玉、十字石、 榍石、蓝线石 Al ₇ [SiO ₄] ₃ (BO ₃) O ₃	斜晶石 CaZn[SiO ₄]·H ₂ O
[Si ₂ O ₇]基型	硅钙石 Ca ₃ [Si ₂ O ₇]	黑柱石 CaFe ₂ ³⁺ Fe ³⁺ [Si ₂ O ₇]O(OH)	异极矿
[SiO ₄] + [Si ₂ O ₇]基型		符山石、绿帘石、黝帘石	

续表

硅氧骨干类型	无水无附加阴离子	含附加阴离子或络阴离子	含水	
具[Si ₃ O ₉]环	硅酸钡钛矿 BTi[Si ₃ O ₉]	异性石		
具[Si ₄ O ₁₂]环		斧石、包头矿、硅铝铜钙石 Ca ₂ Cu ² Al ₂ [Si ₄ O ₁₂](OH) ₁₂	不常见	
具[Si ₆ O ₁₈]环	绿柱石、堇青石	电气石	不常见	
二重链	顽火辉石、斜方铁辉石、霓石、锂辉石、硬玉、普通辉石、透辉石	不常见	不常见	
三重链	硅灰石			
五重链	蔷薇辉石			
双链	矽线石	直闪石、镁铁闪石、透闪石、普通角闪石、蓝闪石、角闪石族石棉	不常见	
层状	不常见	蛇纹石、高岭石、滑石、叶蜡石、白云母、铬云母、海绿石、黑云母、金云母、锂云母、绿泥石	伊利石、埃洛石、蒙脱石、贝得石、累托石、蛭石、坡缕石、海泡石	
架状	透长石、正长石、微斜长石、钠长石、歪长石	方柱石、方钠石	三向等长	方沸石、菱沸石
			两向延展	片沸石
			一向延长	钙沸石、浊沸石

第二节 岛状硅酸盐矿物亚类

岛状硅酸盐中的硅氧骨干主要包括孤立四面体[SiO₄]⁴⁻、双四面体[Si₂O₇]⁶⁻和二者皆有的类型,还可以包括一些类似于链状、层状和架状但其硅氧骨干在空间延伸极其有限的矿物。本亚类常见的附加阴离子有O²⁻,OH⁻,F⁻,Cl⁻等。

主要的岛状硅酸盐矿物中,每个硅氧四面体所给出的负电价分别为-4和-3,在各种硅氧骨干中是最高的。相应地,加入到岛状硅酸盐晶格中的阳离子也是电价较高的,如Zr⁴⁺,Ti⁴⁺,Al³⁺,Fe³⁺,Cr³⁺等,二价阳离子Mg²⁺,Fe²⁺,Mn²⁺,Ca²⁺等也大量参加到晶格中来,但多数情况下是和三、四价阳离子一同进入晶格。与其他各亚类硅酸盐矿物相比,本亚类的阳离子成分是最丰富的。由于[AlO₄]四面体不稳定,它在本亚类矿物中很难存在。

岛状硅酸盐矿物结构紧密;其化学键在骨干内以共价键为主,骨干外以离子键为主,故显示离子晶格的特性。

岛状硅酸盐矿物常具自形晶;多无色或浅色,含过渡元素时可呈褐、黄、绿、蓝等颜色或色调;玻璃或金刚光泽;透明一半透明;硬度为(5~6)、相对密度大于3和折光率都比较高。

岛状硅酸盐矿物主要形成于内生和变质作用中,在表生作用中形成的很少。

锆石族

本族矿物包括锆石和钍石Th[SiO₄]。锆石是目前地学界研究最多的矿物之一。

锆石(Zircon)

【化学组成】Zr[SiO₄]。ZrO 含量为 67.22%,SiO₂ 含量为 32.78%,常含 Hf,Th,U,TR 等类质同象组分和水等混入物。其变种有山口石(TR₂O₃ 含量为 10.93%,P₂O₅ 含量为 17.7%)、大山石(TR₂O₃ 含量为 5.30%,P₂O₅ 含量为 7.60%)、苗木石(TR₂O₃ 含量为 9.12%,(Nb,Ta)₂O₅ 含量为 7.69%)、铍锆石(BeO 含量为 14.73%,HfO₂ 含量达 6%)、曲晶石(含较多的 TR 及 U,放

射性使晶面弯曲)、富铪锆石(HfO_2 含量可达 24%)、水锆石(含水量一般为 3%~10%)等。锆石的 Hf 和 Y 含量、 $w(\text{Hf})/w(\text{Y})$ 、 $w(\text{Th})/w(\text{U})$ 、 $w(\text{ZrO}_2)/w(\text{HfO}_2)$ 比值等具有重要的成因意义:从碱性岩→基性岩→中性岩→酸性岩→花岗伟晶岩, $w(\text{ZrO}_2)/w(\text{HfO}_2)$ 比值从大于 60 逐渐降低;富铪锆石是寻找 Nb 和 Ta 等稀有元素矿床的标志。由于锆石结晶时 Pb 很难进入其晶格而与 U 强烈分馏,加之在阴极射线下载石增生环带清晰可见,使锆石成为微区 U-Pb 年龄精测和地质体演化研究的主要对象。

【晶体结构】四方晶系;单岛状结构(图 19-10);空间群 $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$; $a_0 = 0.662 \text{ nm}$, $c_0 = 0.602 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $4/mmm$ 。四方双锥状、柱状(图 19-11)。可依 {011} 成膝状双晶。锆石形态是重要的成因标志:基性—中酸性岩浆岩中柱面发育而锥面不发育,长宽比 l/b 约 4~5;酸性花岗岩中柱面和锥面均发育并呈柱状,由老到新 l/b 逐渐减小;偏碱性—碱性岩中呈锥状, $l/b \leq 2$ 。

【物理性质】无色或黄、褐、紫、蓝、绿、灰等色;玻璃至金刚光泽,断口油脂光泽;透明至半透明。硬度 7.5~8;{110} 不完

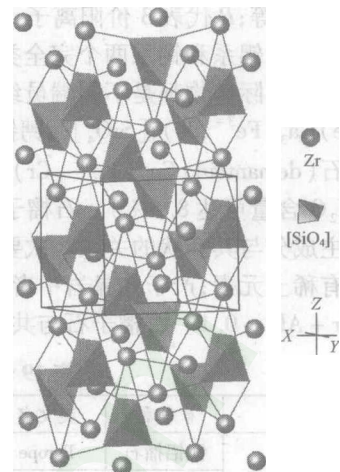


图 19-10 锆石的单岛状结构
[SiO₄]四面体与[ZrO₆]畸变立方体沿 c 轴相间共棱连接,沿 a 轴相间共角顶连接;[ZrO₆]畸变立方体彼此沿 b 轴共棱连接;c 轴为键强较大的方向

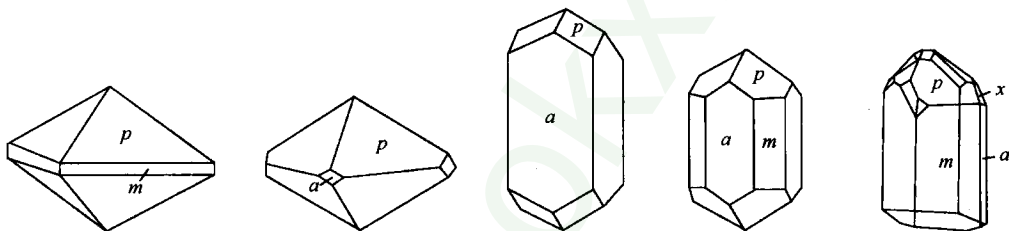


图 19-11 锆石的晶体形态
(据潘兆璜,1993)

四方柱 $m\{110\}$;四方柱 $a\{100\}$;四方双锥 $p\{111\}$ 和 $u\{331\}$;复四方双锥 $x\{311\}$

全解理;不平坦或贝壳状断口;性脆。相对密度 4.4~4.8。

【成因产状】锆石作为副矿物出现在各类岩浆岩,尤其是酸性和碱性岩浆岩中。在伟晶岩中常与铌钽铁矿、褐钨铌矿、褐帘石、钼矿、独居石等共生。在热液成因的钠沸石、碳酸盐、萤石类及沉积岩和变质岩中亦较常见。

【鉴定特征】晶形、大硬度、金刚光泽。与金红石的区别是硬度较大,无{110} 完全解理、完全不溶于热磷酸(金红石粉末可溶,并有 Ti 的反应);与锡石的区别是相对密度较小,在锌板上遇盐酸无反应(锡石反应可产生 Sn 膜)。

【主要用途】提取锆和铪的主要矿物原料,应用于工业及国防尖端技术;色泽绚丽透明无瑕者可作宝石;在陶瓷工业中作乳浊剂能提高釉面硬度、白度、抗磨强度、防止釉面龟裂。近年广泛用于高精度的岩石定年和成因研究。

石榴子石族

石榴子石族矿物主要有 8 个矿物种,它们的特征非常相似,这里以“石榴子石”一并描述。

石榴子石(Garnet)

【化学组成】通式为 $A_3B_2[\text{SiO}_4]_3$ 。其中, A 代表 2 价阳离子 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} 及 Y^{+} ,

K^+ , Na^+ 等; B 代表 3 价阳离子 Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} 及 Ti^{4+} , Zr^{4+} 等。按阳离子间的关系将本族矿物分为铝系和钙系两个完全类质同象系列(表 19-4), 两个系列间也可发生不完全类质同象代换。实际矿物都是不同端员组分的混晶, 有时还能形成一些新的变种, 如黑色的黑榴石(melanite) $Ca_3(Fe^{3+}, Ti)_2[SiO_4]_3$, 钙钛榴石(schorlomite) (TiO_2 含量达 4.6% ~ 16.44%); 翠绿色的翠榴石(demantoid) $Ca_3(Fe^{3+}, Cr)_2[SiO_4]_3$; 水钙铝榴石(hydrogrossular) $Ca_3Al_2[SiO_4]_{3-x}(OH)_{4x}$ (H_2O 含量可达 8.5%)。石榴子石的化学成分是很有意义的成因标型。表 19-5 反映了石榴子石主成分与其产状的关系。次要及微量元素也是重要的标型特征: 产于碱性岩和花岗岩中者富稀有稀土元素; 产于伟晶岩中者富 Y, Li, Be, P; 产于富金刚石的金伯利岩中的镁铝榴石 $w(Cr)/w(Cr + Al) > 0.1$ 。石榴子石与共生矿物间的元素分配可作为有效的矿物温压计。

表 19-4 石榴子石族矿物化学成分及结构特征

系列	矿物种	英文名	化学式	化学成分 $w_B/\%$	a_0/nm
铁铝榴石系列	镁铝榴石	Pyrope	$Mg_3Al_2[SiO_4]_3$	MgO 为 29.8, Al_2O_3 为 25.4, SiO_2 为 44.8	1.1459
	铁铝榴石	Almandite	$Fe_3Al_2[SiO_4]_3$	FeO 为 43.3, Al_2O_3 为 20.5, SiO_2 为 36.2	1.1526
	锰铝榴石	Spessartite	$Mn_3Al_2[SiO_4]_3$	MnO 为 43.0, Al_2O_3 为 20.6, SiO_2 为 36.4	1.1621
钙铁榴石系列	钙铝榴石	grossular	$Ca_3Al_2[SiO_4]_3$	CaO 为 37.3, Al_2O_3 为 22.7, SiO_2 为 40.0	1.1851
	钙铁榴石	Andradite	$Ca_3Fe_2^3+[SiO_4]_3$	CaO 为 33.0, Fe_2O_3 为 31.5, SiO_2 为 36.5	1.2048
	钙铬榴石	Uvarovite	$Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$	CaO 为 33.5, Cr_2O_3 为 30.6, SiO_2 为 35.9	1.2000
	钙钒榴石	Goldmanite	$Ca_3V_2[SiO_4]_3$	SiO_2 为 41.6, CaO 为 30.9, V_2O_5 为 27.5	1.2035
	钙锆榴石	kimzeyite	$Ca_3Zr_2[SiO_4]_3$		1.2460

表 19-5 石榴子石族矿物主要物理性质及成因产状

矿物名称	颜色	硬度	相对密度	主要成因产状
镁铝榴石	紫红、血红、橙红、玫瑰红	7.5	3.582	榴辉岩, 金伯利岩, 橄榄岩, 蛇纹岩
铁铝榴石	褐红、棕红、橙红、粉红	7 ~ 7.5	4.318	中级变质岩, 花岗岩, 伟晶岩
锰铝榴石	深红、橘红、玫瑰红、褐	7 ~ 7.5	4.190	低级变质岩, 花岗伟晶岩, 锰矿床
钙铝榴石	红褐、黄褐、蜜黄、黄绿	6.5 ~ 7	3.594	砂卡岩, 热液脉
钙铁榴石	黄绿、褐黑	7	3.859	
钙铬榴石	鲜绿	7.5	3.90	超基性岩, 砂卡岩
钙钒榴石	翠绿、暗绿、棕绿	6.5	3.68	碱性岩, 角岩
钙锆榴石	暗棕色	7.25	4.0	碱性岩, 伟晶岩

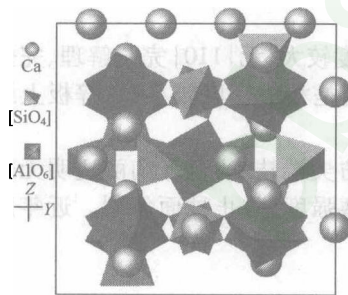


图 19-12 石榴子石的岛状结构孤立的 $[SiO_4]$ 四面体由 $[AO_4]$ 畸变立方体和 $[BO_6]$ 八面体相联系

【晶体结构】等轴晶系; 岛状结构(图 19-12); 空间群 $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$; $a_0 = 1.1459 \sim 1.248 \text{ nm}$; $Z = 8$ 。石榴子石中 8 配位的 A 位阳离子半径和 a_0 值与矿物形成压力关系密切(表 19-4 和表 19-5)。已知 Ca^{2+} (0.112 nm), Mn^{2+} (0.096 nm), Fe^{2+} (0.092 nm), Mg^{2+} (0.089 nm) 的半径依次递减。按配位理论, 较大的 Ca^{2+} 呈 8 配位时需压力不大, 但较小的 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} (一般具 6 配位) 呈 8 配位时所需压力则要依次增大。因此, 钙系石榴子石形成于压力不大的岩浆岩、接触变质岩和热液脉中, a_0 值较大; 而铝系的锰铝榴石、铁铝榴石、镁铝榴石则分别形成于压力稍高的低级、压力更高的中级、压力极高的高级区域变质岩及金伯利岩中, a_0 值较小。

【形态】对称型 $m\bar{3}m$ ，常见菱形十二面体、四角三八面体及其聚形(图 19-13)。菱形十二面体晶面上常有平行四边形长对角的聚形纹。有时见邻接颗粒分离后的感应面。集合体常为致密粒状或块状。

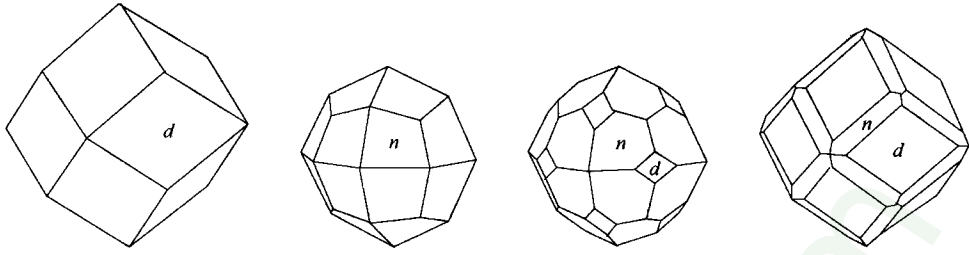


图 19-13 石榴子石晶体
菱形十二面体 $d\{110\}$ ；四角三八面体 $n\{211\}$

【物理性质】不同色调的红、黄、绿色(表 19-5)，白色或略呈淡黄褐色条痕；玻璃光泽，断口油脂光泽；透明—半透明。硬度 6.5~7.5；无解理；有脆性(裂纹发育)。相对密度为 3.5~4.2，随铁、锰、钛含量增加而增大。

【成因产状】广泛分布于各种地质作用产物中(表 19-5)。由于性质稳定，在砂矿中常见。受热液蚀变和强烈风化后可转变成绿泥石、绢云母、褐铁矿等。

【鉴定特征】等轴状晶形、油脂光泽、缺乏解理、硬度高。矿物种鉴定需作 X 射线衍射或电子探针分析。

【主要用途】利用其高硬度作研磨材料。晶粒粗大($>8\text{ mm}$ ，绿色者可小至 3 mm)且色泽美丽、透明无瑕者，可作宝石原料。

橄榄石族

本族矿物的化学通式为 $R_2[\text{SiO}_4]$ 。其中 R 主要为 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 及 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等。本族最常见矿物是 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ — $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 完全类质同象系列，划分为镁橄榄石(forsterite)和铁橄榄石(fayalite)两个矿物种。 R 中也可含较多 Ca^{2+} 而成复盐 $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$ — $\text{CaFe}[\text{SiO}_4]$ 完全类质同象系列，划分为钙镁橄榄石(monticellite)和钙铁橄榄石(kirschsteinite)两个矿物种。上述两个系列间很少有类质同象发生。 Mn^{2+} 代替 Fe^{2+} 时可形成 $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$ — $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 完全类质同象系列，产生锰橄榄石(tephroite)矿物种，但这类矿物并不多见。

本族矿物的 R 阳离子可占据两个结构位置，即 M_1 畸变八面体位和 M_2 八面体位。大阳离子 Ca^{2+} 在橄榄石型结构中只占据 M_2 位。

以下按习用的“橄榄石”描述镁橄榄石—铁橄榄石系列。

橄榄石(Olivine)

【化学组成】 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 。成分中除 Mg 和 Fe 呈完全类质同象外，还可能有 Fe^{3+} 、 Mn 、 Ca 、 Ti 、 Ni 等次要的类质同象组分。镁橄榄石端员 MgO 含量为 57.29%， SiO_2 含量为 42.71%；铁橄榄石端员 FeO 含量为 70.51%， SiO_2 含量为 29.49%。

【晶体结构】斜方晶系；单岛状结构(图 19-14)， O^{2-} 平行(100)近似六方最紧密堆积， Si^{4+} 充填其 $1/8$ 的四面体空隙， Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 充填其 $1/2$ 的八面体空隙；空间群 $D_{2h}^{16} - Pbnm$ ，其中镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 的 $a_0 = 0.4754\text{ nm}$ ， $b_0 = 1.0197\text{ nm}$ ， $c_0 = 0.59861\text{ nm}$ ；铁橄榄石 $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ 的 $a_0 = 0.48261\text{ nm}$ ， $b_0 = 1.0478\text{ nm}$ ， $c_0 = 0.6089\text{ nm}$ ， $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/mmm$ 。柱状或厚板状(图 19-15)。常见他形粒状集合体，或呈散粒状分

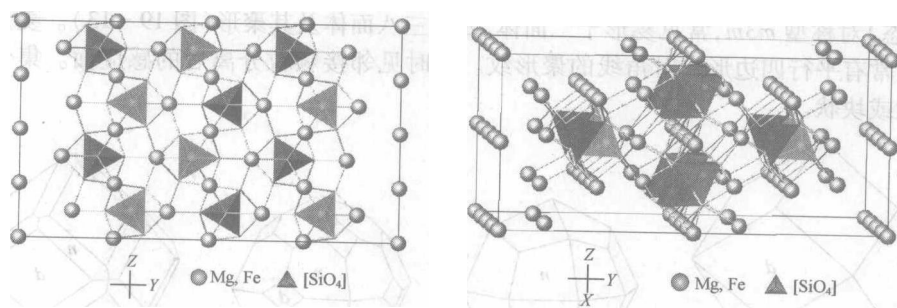


图 19-14 橄榄石的单岛状结构

$[\text{SiO}_4]$ 四面体为单岛状, Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 等阳离子存在于 M_1 畸变八面体和 M_2 八面体中

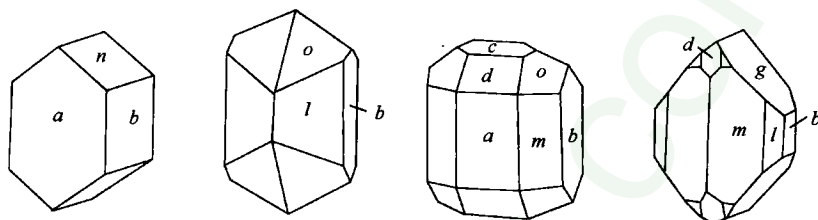


图 19-15 橄榄石的晶体形态

平行双面 $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$; 斜方柱 $m\{110\}$, $l\{120\}$, $d\{101\}$, $n\{011\}$, $g\{021\}$; 斜方双锥 $o\{111\}$

布于其他矿物中。

【物理性质】镁橄榄石为淡黄、淡绿色;铁橄榄石为绿色、墨绿色;通常为橄榄绿色,随 Fe^{2+} 含量增高而颜色加深;玻璃光泽;透明至半透明。硬度 6.5~7;解理 $\{010\}$ 中等;常见贝壳状断口。相对密度为 3.27~4.37,随 Fe^{2+} 含量同步增大。

【成因产状】产于富镁铁贫硅的基性岩、超基性岩等地幔岩和石陨石、富镁矽卡岩中。镁橄榄石不与石英共生,铁橄榄石可见于黑耀岩、流纹岩等酸性及碱性火山岩。受热液作用易蚀变成滑石、蛇纹石。

【鉴定特征】橄榄绿色、粒状、解理差、贝壳状断口。

【主要用途】镁橄榄石可作耐火材料;透明,且晶粒粗大(8 mm 以上)者可作宝石原料。

红柱石族

本族矿物包括化学成分为 Al_2SiO_5 的同质多象变体蓝晶石和红柱石,另一个同质多象变体矽线石属链状硅酸盐亚类。

Al_2SiO_5 的上述 3 个同质多象变体在结构上的差异表现在 Al^{3+} 的配位数不同。蓝晶石中两个 Al^{3+} 均位于岛状硅氧骨干之外,与氧成两个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体,配位数均为 6,其化学式为 $\text{Al}_2^{\text{VI}}[\text{SiO}_4]\text{O}$;红柱石中的两个 Al^{3+} 也都位于岛状硅氧骨干之外,但形成 1 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 1 个 $[\text{AlO}_5]$ 三方双锥,配位数一个为 6,一个为 5,其化学式为 $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{V}}[\text{SiO}_4]\text{O}$;蓝晶石和红柱石都是铝的硅酸盐,都有 1 个附加阴离子 O^{2-} 。矽线石中 1 个 Al^{3+} 位于链状硅氧骨干之外,形成 1 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体,配位数为 6,另 1 个与 Si^{4+} 一道进入四面体中,形成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体链与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体链并联的双链,配位数为 4,化学式为 $\text{Al}^{\text{VI}}[\text{Al}^{\text{V}}\text{SiO}_4]$,为铝的铝硅酸盐。

上述 3 个同质多象变体都是典型的富铝泥质岩石的变质矿物,其中 1 个 Al 在结构中的位置和配位数的差异正是其变质条件不同所致:蓝晶石产于高一中压变质带的较低温部分,红柱石

产于低压变质带的较低温部分,矽线石产于中—低压变质带的较高温部分。它们均处于温压相图中的稳定范围(图 19-16)。显然,这 3 个矿物是反映变质作用中相对温压条件的所谓“标型矿物”。

在这 3 种矿物的结构中,平行 c 轴方向都存在较牢固的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共棱所成的链。因此,虽然蓝晶石和红柱石为岛状硅酸盐,结构中没有链状硅氧骨干,但却具有平行 c 轴延长的柱状、针状、板条状等形态和相应的力学性质。

红柱石 (Andalusite)

【化学组成】 $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{V}}[\text{SiO}_4]\text{O}$ 。Al 可被 Fe^{3+} ($\leq 9.6\%$) 和 Mn ($\leq 7.7\%$) 类质同象置换。

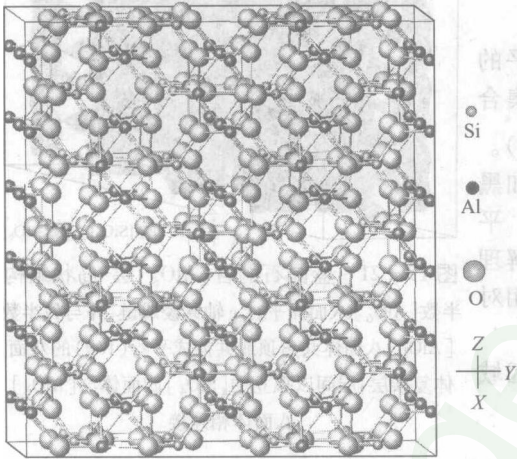


图 19-17 红柱石的含 $[\text{AlO}_6]$ 链-岛状结构
 $[\text{AlO}_6]$ 八面体平行 c 轴共棱成链;链间以 $[\text{AlO}_5]$ 三方双锥和孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接

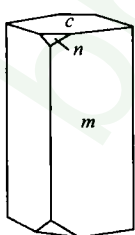


图 19-18 红柱石晶体形态
 斜方柱 $m \parallel 110$ 和 $n \parallel 101$; 平行双面 $c \parallel 001$

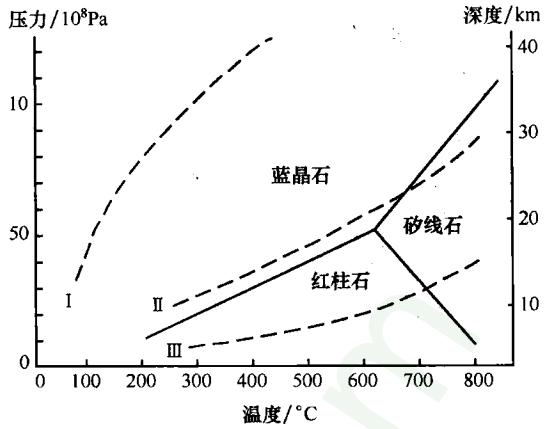


图 19-16 Al_2SiO_5 同质多象变体的稳定范围
 (据潘兆璜,1993)
 I—高压变质线; II—中压变质线; III—低压变质线

【晶体结构】斜方晶系;含 $[\text{AlO}_6]$ 链-岛状结构(图 19-17);空间群 $D_{2h}^{12} - Pnnm$; $a_0 = 0.778 \text{ nm}$, $b_0 = 0.792 \text{ nm}$, $c_0 = 0.557 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 mmm ;柱状,横断面近于正四边形(图 19-18)。生长过程中俘获炭质和粘土并定向排列时,横断面见黑十字(图 19-19),纵断面见黑色纵纹,称空晶石。集合体为粒状和放射状,后者称菊花石(图 19-20)。双晶面 (101) ,少见。

【物理性质】常为灰、黄、褐、红、绿(含锰的变种)等色,无色者少见;玻璃光泽;透明一半透明。硬度 $6.5 \sim 7.5$; $\{110\}$ 中等解理。相对密度为 $3.15 \sim 3.16$ 。

【成因产状】主要形成于温度和压力较低的区域变质作用产物中,见于富铝的泥质片岩中,常与堇青石、白云母、石榴子石、十字石共生;亦

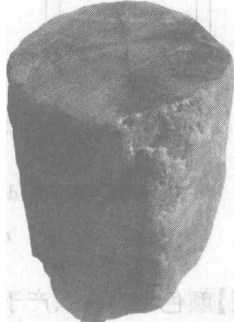


图 19-19 红柱石中炭质包裹体定向分布(空晶石)

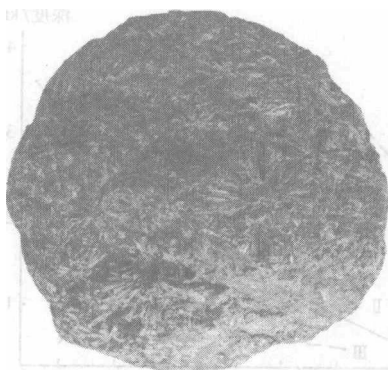


图 19-20 放射状红柱石集合体(菊花石)

见于泥质岩和侵入岩的接触热变质角岩中。

【鉴定特征】灰色、肉红色，柱状，近正方形横截面， $\{110\}$ 两组中等解理。空晶石具独特的炭质包裹物。硝酸钴试验呈 Al 的反应。

【主要用途】制造高级耐火材料、雷达天线罩原料；用于陶瓷工业，以增加制品的机械强度和耐急冷急热性能。空晶石、菊花石为观赏石；色泽好、透明、晶粒粗大者可作宝石原料。

蓝晶石 (Kyanite)

【化学组成】 $\text{Al}_2^{\text{VI}}[\text{SiO}_4]\text{O}$ 。组分同红柱石。可含 Cr^{3+} ($\leq 12.8\%$) 和 Fe_2O_3 (达 $1\% \sim 2\%$ ，有时达 7%)，以及少量 CaO 、 MgO 、 FeO 、 TiO_2 等混入物。

【晶体结构】三斜晶系；含 $[\text{AlO}_6]$ 层—岛状结构 (图 19-21) 空间群 $C_2^1 - P\bar{1}$ ； $a_0 = 0.710 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.774 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.557 \text{ nm}$ ； $\alpha = 90^\circ 06'$ ， $\beta = 101^\circ 02'$ ， $\gamma = 105^\circ 45'$ ； $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $\bar{1}$ ；常沿 z 轴和 (100) 面呈偏平的柱状或片状 (图 19-22a 和 b)。有时呈放射状集合体。双晶面 (100) 或 $(12\bar{1})$ ，常见 (图 19-22c 和 d)。

【物理性质】蓝、青、白色，亦有灰、绿、黄、红和黑色者；玻璃光泽，解理面珍珠光泽；透明—半透明。平行 c 轴硬度为 4.5，垂直 c 轴为 6~7，称二硬石；解理 $\{100\}$ 完全、 $\{010\}$ 中等；可有 $\{001\}$ 裂开；性脆。相对密度为 3.53~3.65。

【成因产状】由富铝泥质岩在高—中压低温区域变质作用形成，产于结晶片岩中。

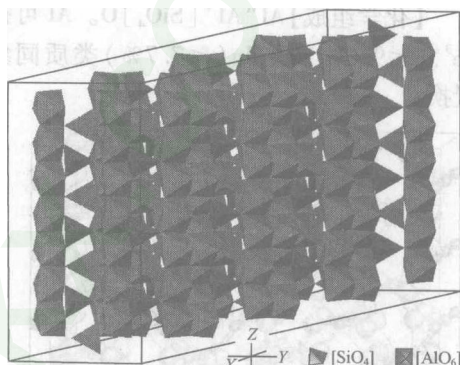


图 19-21 蓝晶石的含 $[\text{AlO}_6]$ 层—岛状结构
半数 $[\text{AlO}_6]$ 八面体平行 c 轴共棱成链，并与另半数 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共角顶或共棱成平行 (100) 的八面体复杂层；层间以孤立的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体与 $[\text{AlO}_6]$ 八面体相连接

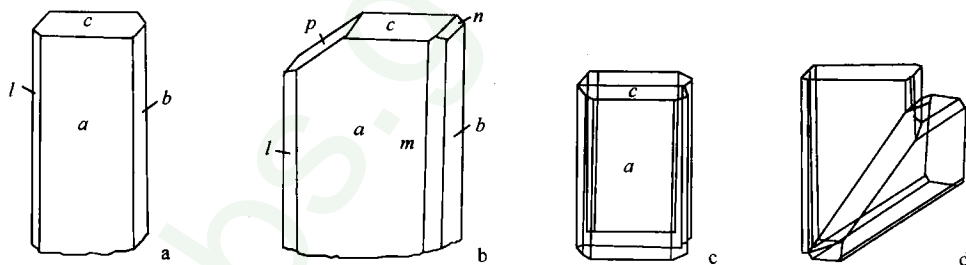


图 19-22 蓝晶石的晶体 a 和 b 与双晶 c 和 d

(据潘兆椿等, 1993)

c—双晶面 $\parallel (100)$ ；d—双晶面 $\parallel (12\bar{1})$ ；平行双面 $a\{100\}$ ， $b\{010\}$ ， $c\{001\}$ ， $m\{110\}$ ， $l\{1\bar{1}0\}$ ， $n\{011\}$ ， $p\{01\bar{1}\}$

【鉴定特征】颜色、二硬性、产于结晶云母片岩。硝酸钴试铝呈 Al 反应。

【主要用途】制造耐火材料及高强度轻质硅铝合金材料；色泽好、透明且晶粒粗大者可做宝石原料。

黄 玉 族

黄玉 (Topaz)

又名黄晶。

【化学组成】 $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ 。 Al_2O_3 含量为 55.4%， SiO_2 含量为 32.6%，F 含量为 20.7%。从伟晶岩→云英岩→热液脉， $n(\text{F})/n(\text{OH})$ 比值从大→小(约 3→1)。

【晶体结构】斜方晶系；岛状结构(图 19-23)。空间群 $D_{2h}^{16} - Pbnm$ ； $a_0 = 0.465 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.880 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.840 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

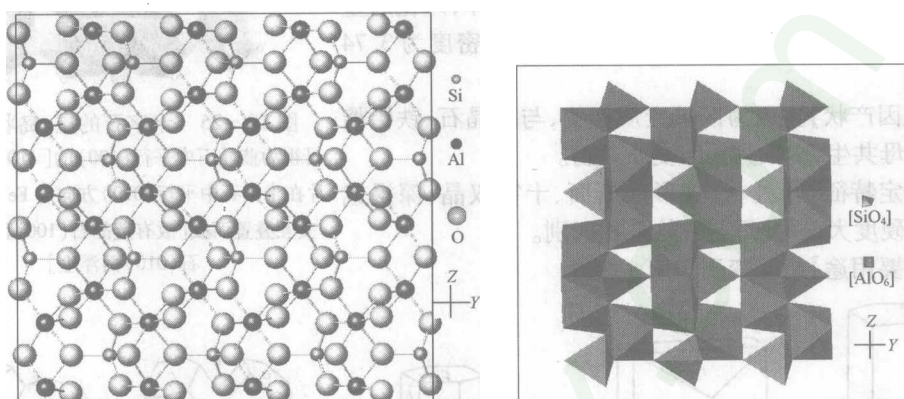


图 19-23 黄玉的岛状结构

由 O^{2-} ， F^- ， OH^- 共同平行于(010)作 ABCB 四层最紧密堆积(“双六方”堆积)， Al^{3+} 占据八面体空隙， Si^{4+} 占据四面体空隙；孤立 $[\text{SiO}_4]$ 四面体借助 $[\text{AlO}_4(\text{F}, \text{OH})_2]$ 八面体相联系

【形态】对称型 mmm ；柱状(图 19-24)，柱面常有纵纹。集合体呈不规则粒状、块状。

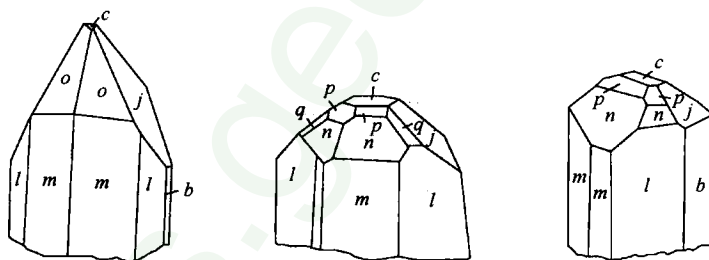


图 19-24 黄玉晶体形态

斜方柱 $m\{110\}$ ， $l\{120\}$ ， $j\{021\}$ ；斜方双锥 $n\{111\}$ ， $o\{221\}$ ；平行双面 $c\{001\}$ ， $b\{010\}$

【物理性质】无色、淡蓝、淡绿、淡黄、淡红、乳白、黄褐等色；玻璃光泽；透明。硬度 8； $\{001\}$ 完全解理。相对密度为 3.52 ~ 3.57。

【成因产状】典型高温气成热液矿物，主要产于花岗伟晶岩、云英岩、高温气成热液矿脉中。

【鉴定特征】柱状、菱形横断面、柱面有纵纹、 $\{001\}$ 完全解理、硬度为 8。

【主要用途】作研磨材料、精细仪表轴承等；透明色美者作宝石原料，名托帕石。

十字石族

十字石 (Staurolite)

【化学组成】 $\text{FeAl}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 。FeO 含量为 15.8%， Al_2O_3 含量为 55.9%， SiO_2 含量为

26.3%, H₂O 含量为 2%。Fe²⁺ 可被 Mg²⁺ (≤4%)、Co (≤8.5%) 和 Zn (≤7.4%) 代替; Al³⁺ 可被 Fe³⁺ (≤5%) 代替。

【晶体结构】单斜晶系; 层-岛状结构 (图 19-25); 空间群 $O_{2h}^3 - C2/m$; $a_0 = 0.787 \text{ nm}$, $b_0 = 1.662 \text{ nm}$, $c_0 = 0.566 \text{ nm}$; $\beta = 90.1^\circ$; $Z = 1$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。短柱状或不规则粒状, 十字或 X 形穿插双晶见图 19-26。

【物理性质】深褐、红褐、黄褐色; 玻璃光泽, 风化后呈土状光泽。硬度 7.5; {010} 中等解理。相对密度为 3.74 ~ 3.83。

【成因产状】主要为区域变质产物, 与蓝晶石、铁铝榴石、白云母共生, 少数为接触变质产物。

【鉴定特征】短柱状、菱形横断面、十字双晶、深褐或红褐色、硬度大, 以此可与红柱石相区别。

【主要用途】指示变质作用。

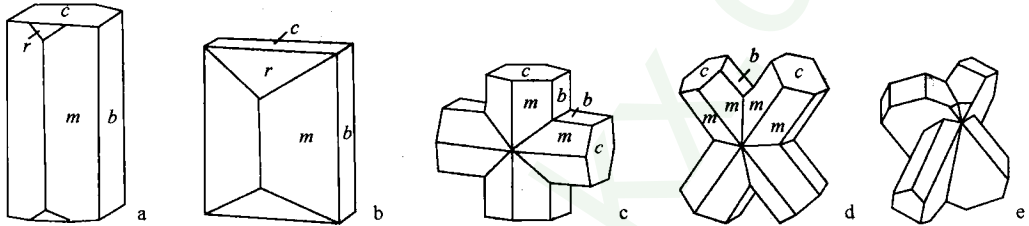


图 19-26 十字石的晶体 a 和 b 与双晶 c—e
(据潘兆橐等, 1993)

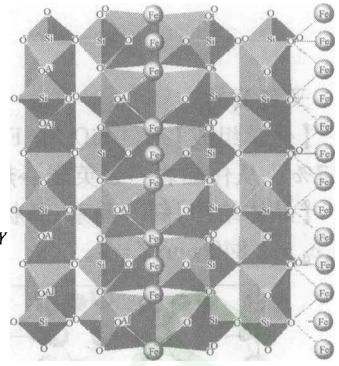


图 19-25 十字石的层-岛状结构
可视为蓝晶石中平行(100)的[AlO₆]八面体片在十字石中平行(010)方向与 Fe(OH)₂ 层交互叠置而成[故有蓝晶石(100)面依十字石(010)面浮生]

榴石族

榴石 (Titanite)

【化学组成】CaTi[SiO₄]O。CaO 含量为 28.6%, TiO 含量为 40.8%, SiO₂ 含量为 30.6%。Ca 可被 Na, TR, Mn, Sr, Ba 代替; Ti 可被 Al, Fe³⁺, Nb, Ta, Th, Sn, Cr 代替; O 可被 (OH), F, Cl 代替。

【晶体结构】单斜晶系; 岛状结构, 孤立的 [SiO₄] 四面体被 [TiO₆] 八面体和 [CaO₇] 多面体连接。空间群 $C_{2h}^6 - C2/c$; $a_0 = 0.655 \text{ nm}$, $b_0 = 0.870 \text{ nm}$, $c_0 = 0.743 \text{ nm}$; $\beta = 119^\circ 43'$; $Z = 4$ 。

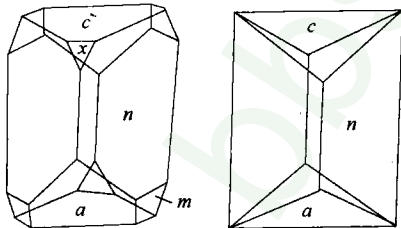


图 19-27 榴石的晶体

(据潘兆橐等, 1993)

斜方柱 $m \parallel 110$, $n \parallel 111$; 平行双面
 $c \parallel 001$, $x \parallel 102$, $a \parallel 100$

【形态】对称型 $2/m$ 。常见具楔形横截面的扁平信封状晶体 (图 19-27)。

【物理性质】蜜黄色常见, 也有褐、绿、灰、黑、红 (含 MnO) 等色; 无色或白色条痕; 金刚光泽, 油脂或树脂光泽; 透明至半透明。硬度 5 ~ 6; {110} 中等解理; 可具 {221} 裂开。相对密度 3.29 ~ 3.60。可溶于 H₂SO₄ 中。

【成因产状】作为副矿物广泛分布于各种岩浆岩、正长伟晶岩、砂卡岩、片岩和片麻岩。

【鉴定特征】扁平信封状、楔形横截面。

【主要用途】大量时作钛矿石, 色泽美丽透明者作宝石原料。稀有元素矿床的找矿标志。

符山石族

符山石 (Vesuvianite)

【化学组成】 $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH}, \text{F})_4$ 。成分变化很大, CaO 含量为 33% ~ 37%, Al_2O_3 含量为 13% ~ 16%, SiO_2 含量为 5% ~ 39%, MgO 含量为 2% ~ 6%, FeO 含量为 4% ~ 9%, H_2O 含量为 2% ~ 3%。铍符山石 BeO 含量可达 9.5%; 铬符山石 Cr_2O_3 含量可达 4.9%。F 替代 OH 可达 2%。

【晶体结构】四方晶系; 岛状结构, 与钙铝榴石近似。空间群 $D_{4h}^4 - P4/nnc$; $a_0 = 1.566 \text{ nm}$, $c_0 = 1.185 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $4/mmm$ 。短柱状。放射状或粒状集合体。

【物理性质】灰绿、灰黄、棕褐色常见; 玻璃光泽; 硬度 6.5; $\{110\}$ 不完全解理; 相对密度为 3.33 ~ 3.45。

【成因产状】产于矽卡岩, 与石榴子石、透辉石等共生。

【鉴定特征】四方柱状、颜色、强玻璃光泽、高硬度。

【主要用途】色泽艳丽、透明、粗粒者可做宝石原料。

绿帘石族

本族矿物化学通式 $A_2B_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 。其中, A 主要为 Ca^{2+} , 也可有 K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} 和 Tr^{3+} ; B 主要为 Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , 也可有 Ti^{3+} , Cr^{3+} 和 V^{3+} 等; A 和 B 可相互置换。本族主要矿物种有绿帘石 $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 、黝帘石 $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 、斜黝帘石 $\text{Ca}_2\text{AlAl}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 、褐帘石 $(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Ce}^{3+})_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$, 少见红帘石、穆硅钒钙石。黝帘石为斜方晶系, 其他为单斜晶系。黝帘石和斜黝帘石为同质二象。以下仅叙述绿帘石。

绿帘石 (Epidote)

【化学组成】 $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 。 Fe^{3+} 原子数大于 1 者称富铁绿帘石。绿帘石与斜黝帘石 $\text{Ca}_2\text{AlAl}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ 可形成完全类质同象系列。类质同象替代除 Fe^{3+} 以外, 还有 Mn, Mg, Ti, Fe^{2+} , Na, K 等。

【晶体结构】单斜晶系; 链-岛状结构(图 19-28)。空间群 $C_{2h}^2 - P2_1/m$; $a_0 = 0.888 \sim 0.898 \text{ nm}$, $b_0 = 0.561 \sim 0.566 \text{ nm}$, $c_0 = 1.015 \sim 1.030 \text{ nm}$; $\beta = 115^\circ 25' \sim 115^\circ 24'$; $Z = 2$ 。

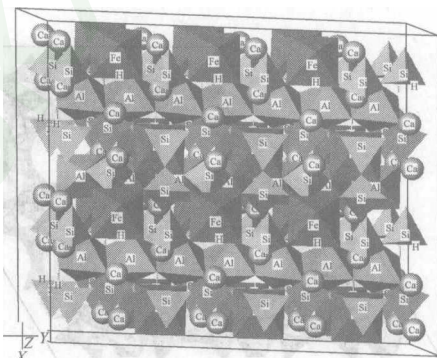


图 19-28 绿帘石的链-岛状结构
[$\text{AlO}_5(\text{OH})$]八面体沿 b 轴共棱成链, 此链与 [FeO_6]八面体共棱并联成折状链; 链间由 [SiO_4]四面体和 [Si_2O_7]双四面体连接; 链间大空隙被 Ca^{2+} 充填成 8 配位多面体

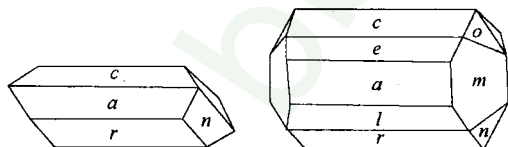


图 19-29 绿帘石的晶体
(据潘兆椿等, 1993)

平行双面 $a\{100\}$, $c\{001\}$, $l\{10\bar{1}\}$, $r\{102\}$, $e\{101\}$;

斜方柱 $m\{110\}$, $o\{111\}$, $n\{11\bar{1}\}$

【形态】对称型 $2/m$ 。平行 b 轴柱状(图 19-29)。平行 b 轴的晶面具纵纹。可依 (100) 成聚片双晶。常呈柱状、放射状、晶簇状集合体。

【物理性质】常见黄绿色, 也可呈灰、黄、绿褐、黑等色, 随 Fe^{3+} 含量增加而变深, 含少量 Mn 可呈粉红色; 玻璃光泽; 透明。硬度 6; $\{001\}$ 完全解理。相对密度为 3.38 ~ 3.49 (随 Fe 含量增加而变大)。

【成因产状】生成于中温热液作用、绿片岩相和动力变质作用。

【鉴定特征】以柱状、具晶面纵纹、黄绿色、{001} 一组完全解理可与相似的橄榄石及角闪石相区别。

【主要用途】色泽鲜艳、透明、粒粗者可作宝石原料。

第三节 环状硅酸盐矿物亚类

环状硅酸盐矿物中虽然也出现三方的硅酸钡钛矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ，四方的包头矿、硅铝铜钙石等矿物，但这些矿物产出很少，只有由 6 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的绿柱石、堇青石和电气石才是最重要的环状硅酸盐。本亚类矿物多呈不同长宽比的柱状外形，环状络阴离子间主要以阳离子 Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 等联结，相当牢固，故矿物的硬度和化学稳定性较大。但因在环中有很大的空隙，所以本亚类矿物的密度不大。矿物中的空隙联成通道，还能容纳各种离子和分子。

绿柱石族

绿柱石 (Beryl)

【化学组成】 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。BeO 含量为 13.96%， Al_2O_3 含量为 18.97%， SiO_2 含量为 67.07%。 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 等碱金属可进入结构通道，不成对代换骨干外阳离子，通道中还可有 He 及 H_2O 等分子。

【晶体结构】六方晶系；典型六方环状结构（图 19-30）；空间群 $D_{6h}^2 - P_6/mcc$ ； $a_0 = 0.9188 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.9189 \text{ nm}$ ； $Z = 2$ 。

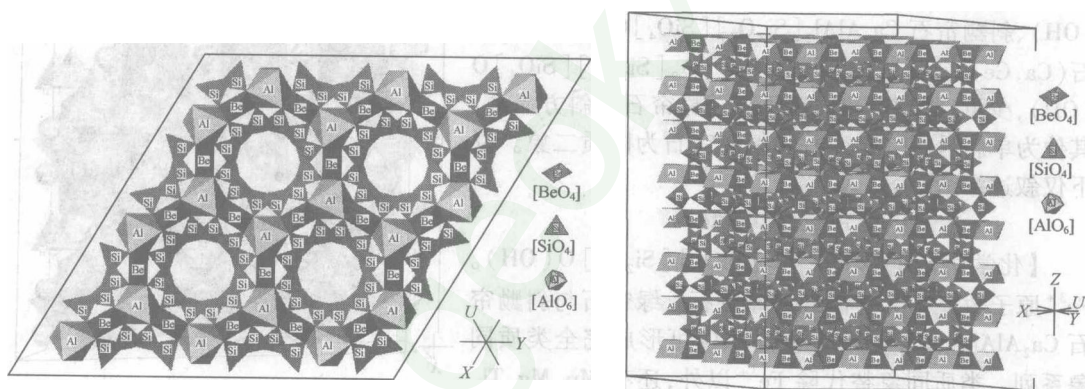


图 19-30 绿柱石的六方环状结构

$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 六方环垂直 c 轴同心平行排列，上下两个环错动 25° ，形成平行 c 轴的宽阔通道； $[\text{BeO}_4]$

四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体分布在环的外侧，将上下左右的 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 六方环连在一起

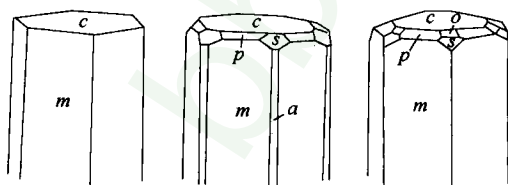


图 19-31 绿柱石晶体形态

（据潘兆椿等, 1993）

六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ ， $a\{11\bar{2}0\}$ ；平行双面 $c\{0001\}$ ；六

方双锥 $s\{11\bar{2}1\}$ ， $p\{10\bar{1}1\}$ ， $o\{11\bar{2}2\}$

【形态】对称型 $6/mmm$ 。长柱状，柱面常有纵纹；少见放射状集合体或不规则块体（图 19-31）。

【物理性质】纯者无色，常见绿、黄绿（含 Fe^{3+} 及 Cl^- ）、碧绿（含 Cr_2O_3 ）、蓝（含 Fe^{2+} ）、粉红（含 Cs）等色；玻璃光泽；透明至半透明。硬度 7.5~8；{0001}、{10 $\bar{1}0$ } 不完全解理。相对密度为 2.6~2.9。

【成因产状】主要产于花岗伟晶岩、云英

岩及高温热液脉中。

【鉴定特征】晶形、硬度、解理不发育。

【主要用途】Be 的重要矿石矿物。色泽美丽且透明无瑕者为高档宝石原料,深蓝色者称海蓝宝石,碧绿苍翠的称祖母绿,是一种极珍贵的宝石。

堇青石族

堇青石 (Cordierite)

【化学组成】 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 。Mg 与 Fe 为完全类质同象,以 Mg 为主。结构孔道中常含 H_2O , K, Na 等。

【晶体结构】斜方晶系;绿柱石型结构的衍生结构,环外 Al 和 Mg 相当绿柱石之 Be 和 Al,环内 Al 代换 Si 使对称降低;空间群 $D_{2h}^{20} - Cccm$; $a_0 = 1.713 \sim 1.707 \text{ nm}$, $b_0 = 0.980 \sim 0.973 \text{ nm}$, $c_0 = 0.935 \sim 0.929 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm 。短柱状或粒状。

【物理性质】无色,或浅蓝、浅黄色;玻璃光泽;透明至半透明。硬度 $7 \sim 7.5$; $\{010\}$ 中等解理;贝壳状断口。相对密度为 $2.53 \sim 2.78$ 。

【成因产状】是一种典型变质矿物,产于角岩、片岩、片麻岩中,与富镁、铝的矿物如角闪石、黑云母、矽线石、基性斜长石、滑石等共生。

【主要用途】粗粒者可作宝石原料。

电气石族

本族矿物为硼硅酸盐,其化学通式为 $\text{NaR}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH})_4$ 。R 代表 Mg, Fe, Mn, Li + Al, Cr^{3+} 或 Fe^{3+} 。Na 可部分被 K 和 Ca 替代, OH^- 可被 F^- 替代,但没有 Al 代替 Si 的现象。主要的端员矿物种有镁电气石 (dravite) ($R = \text{Mg}$)、黑电气石 (schorl) ($R = \text{Fe}$)、锂电气石 (elbaite) ($R = \text{Li} + \text{Al}$),还有存疑矿物种钠锰电气石 (tsilaisite) ($R = \text{Mn}$)。富 Cr_2O_3 (可达 10.86%) 者称铬电气石。镁电气石与黑电气石、黑电气石与锂电气石形成两个完全类质同象系列;镁电气石与锂电气石形成不完全类质同象系列。其结构见图 19-32。由于本族矿物主要特征极其相似,以下用“电气石”一并描述。

电气石 (Tourmaline)

【化学组成】 $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3(\text{OH}, \text{F})_4$ 。

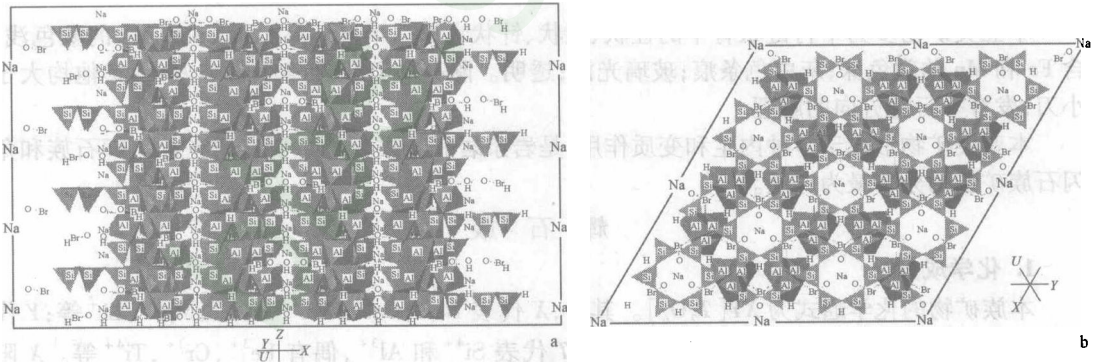


图 19-32 电气石的复三方环状结构

沿 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 六方环通道中心, 1 个 Na^+ (位于 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 六方环上方的空隙中, 配位数为 9) 和 1 个 $(\text{OH})^-$ 交替排列, 3 个 R 阳离子按等角度 (120°) 分布于环的内侧, 3 个 $[\text{RO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体与 3 个 $[\text{BO}_3]$ 平面三角形共氧相连, 使结构孔道呈复三方对称; 环之间以 $[\text{AlO}_5(\text{OH})]$ 八面体相联结

【晶体结构】三方晶系;复三方环状结构。空间群 $C_{3v}^5 - R\bar{3}m$; $a_0 = 1.584 \sim 1.603 \text{ nm}$, $c_0 = 0.709 \sim 0.722 \text{ nm}$; $Z = 3$ 。

【形态】对称型 $3m$ 。柱状,两端晶面不对称(图 19-33)。柱面常有纵纹,横断面呈球面三角形(图 21-33),集合体呈棒状、放射状、束针状、致密块状或隐晶质块状。

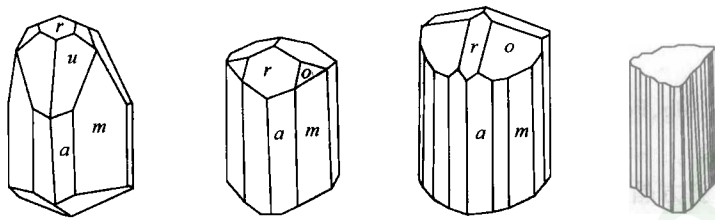


图 19-33 电气石的晶体形态
(据潘兆橹等,1993)

三方柱 $m\{01\bar{1}0\}$; 六方柱 $a\{11\bar{2}0\}$; 三方单锥 $r\{10\bar{1}1\}$, $o\{02\bar{2}1\}$; 复三方单锥 $u\{32\bar{5}1\}$

【物理性质】富铁者黑色,富锂、锰和铯者玫瑰色或淡蓝色,富镁者多褐、黄色,富铬者深绿色;围绕 c 轴常有色带或 c 轴两端颜色不同;玻璃光泽。硬度 $7 \sim 7.5$;无解理;可有垂直 c 轴的裂开。相对密度为 $3.03 \sim 3.25$,随铁、锰增加而增大。具压电性和热释电性(因其 L^3 是唯一的极轴)。

【成因产状】多产于花岗伟晶岩及气成热液矿床中,变质作用中亦有产出。

【鉴定特征】柱状、柱面纵纹、球面三角形横断面、无解理、高硬度。

【主要用途】其压电性可用于无线电工业;其热释电性可用于红外探测、制冷业。色泽鲜艳、清澈透明者可作宝石原料(俗称碧玺)。

第四节 链状硅酸盐矿物亚类

链状硅酸盐矿物基本上只有单链和双链两种硅氧骨干类型。单链硅酸盐包括辉石族、硅灰石族和蔷薇辉石族;双链硅酸盐包括角闪石族和矽线石族。骨干中的 Si^{4+} 常被少量 Al^{3+} 替代,一般代替量小于 $1/3$,个别达 $1/2$ (如矽线石)。骨干外阳离子主要有 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Al^{3+} 等惰性气体型和 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 等过渡型离子。双链的角闪石族含结构水,其他均无水。骨干链平行排列,近于紧密堆积,呈低级对称。骨干内外分别以共价键和离子键为主,具离子晶格属性。

本亚类矿物多为平行链状骨干的柱状、板状、针状自形一半自形晶。含 Ca 和 Mg 的颜色浅,含 Fe 和 Mn 的颜色深;灰白色条痕;玻璃光泽;透明。除硅灰石硬度略小于小刀外,其他均大于小刀;发育平行链方向的解理。

本亚类矿物形成于多种内生和变质作用,是岩浆岩和变质岩的主要造岩矿物。辉石族和角闪石族矿物的分布最为广泛。

辉石族

1. 化学成分

本族矿物的化学通式为 $XY[T_2O_6]$ 。其中, X 代表 Na^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ 等; Y 代表 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} 等; T 代表 Si^{4+} 和 Al^{3+} , 偶有 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} 等。 X 阳离子在晶体结构中占据 $M2$ 位置, Y 占据 $M1$ 位置, T 占据硅氧骨干中的四面体位置。 T 位上 $n(\text{Al}):n(\text{Si}) \leq 1/3$ (合成辉石中可达 $1:1$)。

辉石族矿物中各类阳离子的类质同象十分广泛。主要矿物构成了 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6] - \text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6] - \text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、 $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] - \text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 等几个类质同象系列。

2. 晶体结构

辉石族矿物中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体各以两个角顶与相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用形成沿 c 轴方向无限延伸的单链, 每两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复周期(约为 0.52 nm, 与晶胞参数 c_0 值大致相当), 记为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (图 19-4a)。图 19-34b 为理想化了的辉石族矿物晶体结构沿 c 轴的投影。在 a 轴和 b 轴方向上 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链以相反取向交替排列, 在 a 轴方向上活性氧与活性氧相对形成 M1 位, 惰性氧与惰性氧相对形成 M2 位。M1 和 M2 位阳离子均为 6 配位。

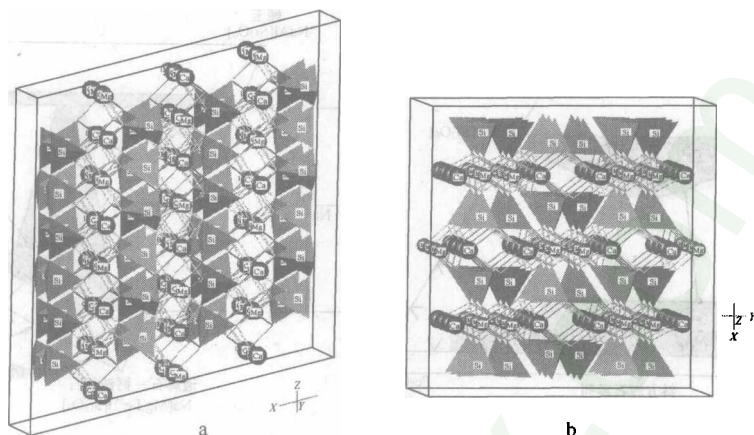


图 19-34 辉石的晶体结构

本族矿物具斜方和单斜对称, 空间群有 $C2/c$, $P21/c$, $P2/n$, $Pbca$, $Pbcn$ 等类型。当 M2 位主要为 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 等小阳离子时, 一般为斜方晶系, 成 $Pbca$ 和 $Pbcn$ 型结构; 当 M2 位主要为 Fe^{2+} 和 Mg^{2+} 但含少量大离子 Ca^{2+} 时, 一般为单斜晶系, 成 $P2_1/c$, $P2/n$ 型结构; 当 M2 位为 Ca^{2+} , Na^+ , Li^+ 等大阳离子时, 则往往为单斜晶系, 成 $C2/c$ 型结构。辉石的对称还与其形成时的热力学条件有关, 如单斜顽火辉石在 $>980^\circ\text{C}$ 形成时空间群为 $C2/c$, $<980^\circ\text{C}$ 时为 $P2_1/c$ 。

3. 形态物性

辉石的链状结构使其均呈平行于 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 链延伸方向(c 轴)的柱状晶形, 横截面呈假正方或八边形; 由于 b 轴方向链的连接力较弱, 故发育平行于链延伸方向的 $\{210\}$ 或 $\{110\}$ 两组解理, 解理夹角近于 90° (为 87° 和 93°) (图 19-35)。

本族矿物的颜色随成分而异, 含 Fe , Ti , Mn 者, 颜色变深; 具玻璃光泽。硬度 5~6; 相对密度中等 (3.10~3.96), 且亦随成分的变化而变化。

4. 分类

根据辉石族矿物的对称特点, 一般将其分为斜方辉石 (orthopyroxene) 和单斜辉石 (clinopyroxene) 两个亚族。按化学成分特点, 则可分为镁铁辉石组 (包括顽火辉石、铁辉石、易变辉石)、钙辉石组 (包括透辉石、钙铁辉石、普通辉石等)、钠辉石组 (包括硬玉、霓石、钠铬辉石)、锂辉石组等类型。

依据国际矿物学会新矿物与矿物命名委员会 1986 年的方案, 类质同象系列只保留两个端员作为矿物种名, 许多中间组分的名称都被废除。图 19-36

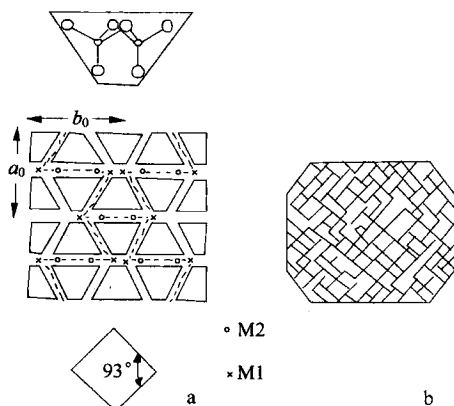


图 19-35 辉石结构(a)与解理(b)关系

所示即为本族最重要的 CaSiO_3 (硅灰石 Wo ——一种似辉石)– MgSiO_3 (顽火辉石 En)– FeSiO_3 (铁辉石 Fs) 三元成分分类图。考虑到实际工作中还经常会涉及传统矿物学中使用的分类,这里将传统的分类方案图解也一并列出(图 19-36 和图 19-37)。

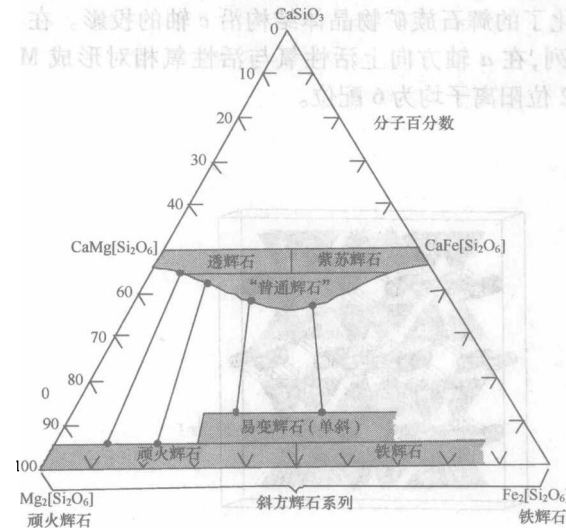


图 19-36 CaSiO_3 (Wo)– MgSiO_3 (En)– FeSiO_3 (Fs) 三元系辉石分类图解
(据 Klein & Hurlbut, 1993)

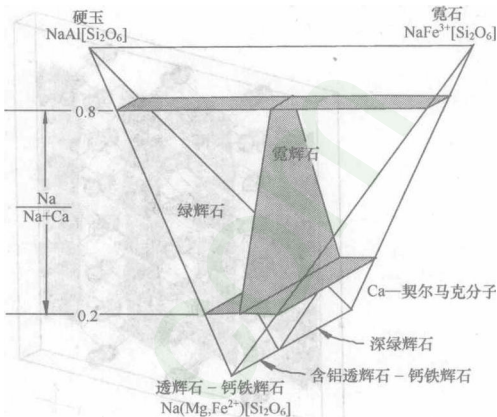


图 19-37 $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ – $\text{CaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 四元系辉石分类图解
(据潘兆麟等, 1993)

以下对辉石族的重点矿物按斜方辉石亚族和单斜辉石亚族进行描述。

斜方辉石亚族

本亚族矿物主要为顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (En) 和斜方铁辉石 $\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Fs) 两个端员构成的类质同象系列。传统上据两端员组分比例划分 6 个矿物种: 顽火辉石 ($\text{En}_{100-90} \text{Fs}_{0-10}$)、古铜辉石 ($\text{En}_{90-70} \text{Fs}_{10-30}$)、紫苏辉石 ($\text{En}_{70-50} \text{Fs}_{30-50}$)、铁紫苏辉石 ($\text{En}_{50-30} \text{Fs}_{50-70}$)、尤来辉石 ($\text{En}_{30-10} \text{Fs}_{70-90}$)、斜方铁辉石 ($\text{En}_{10-0} \text{Fs}_{90-100}$)。按照新方案, 本亚族只保留两个矿物种, 即 $\text{En} > 50$ 的顽火辉石, $\text{Fs} > 50$ 的斜方铁辉石。该系列矿物的晶体结构基本一致 (空间群 $D_{2h}^{15} - \text{Pbca}$), 只是 $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 四面体链中 $\text{O}_{\text{桥}}-\text{O}_{\text{桥}}-\text{O}_{\text{桥}}$ 键角和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体体积有一定差别; 另外, 随着成分中 Mg 和 Fe 相对含量不同, 晶胞参数有一定变化。

本亚族矿物的形态均为短柱状 (图 19-38) 颜色随铁增加而从无色、古铜色向墨绿色转变; 玻璃光泽。硬度 5~6; $\{210\}$ 解理中等—完全。相对密度为 3.21~3.96。

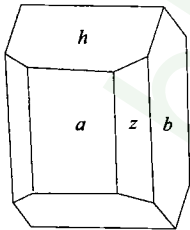


图 19-38 斜方辉石晶体形态
平行双面 $a\{100\}$, $b\{010\}$,
 $z\{210\}$, $h\{101\}$

以下按传统分类介绍该亚族矿物。

顽火辉石 (Enstatite)

【化学组成】 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, 由于 Mg 和 Fe 类质同象替换, 可写成 $(\text{Mg}_{1.0-0.9} \text{Fe}_{0.0-0.1})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。成分中含 Al , Ca , Ti , Mn , Cr , Ni 等。

【晶体结构】斜方晶系; 二重单链状结构; 空间群 $D_{2h}^{15} - \text{Pbca}$; $a_0 = 1.8223 \sim 1.8235 \text{ nm}$, $b_0 = 0.8815 \sim 0.8841 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5169 \sim 0.5187 \text{ nm}$; $Z = 16$ 。

$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 有 4 个同质多象变体: 原顽火辉石 (稳定于 1000

~1557℃, 1 GPa, 具 *Pbcn* 型结构)、顽火辉石 (1000 ~ 630℃)、高温单斜顽火辉石 (>980℃, 具 *C₂/c* 型结构)、(低温)单斜顽火辉石 (<630℃, 具 *P₂1/c* 型结构)。

【形态】对称型 *mmm*。短柱状, 横断面近正方形或正八边形。有时具 (100) 简单双晶或聚片双晶, 常具出溶片晶。

【物理性质】无色、黄色至灰褐色; 条痕无色; 玻璃光泽。硬度 5 ~ 6; {210} 完全解理, 夹角 87°; 具 {100} 和 {001} 裂开。相对密度为 3.209 ~ 3.3。

【成因产状】为超基性岩浆岩如橄榄岩、金伯利岩的主要矿物, 在高温高压下形成的超基性变粒岩中亦可见。

【鉴定特征】短柱状、颜色、解理及产状。准确鉴定需作电子探针或 X 射线衍射分析。

【主要用途】色泽鲜艳透明者可作宝石原料, 缅甸、斯里兰卡等地有产出。

古铜辉石 (Bronzite)、紫苏辉石 (Hypersthene)、铁紫苏辉石

(Ferrohypersthene)、尤莱辉石 (Eulite)

【化学组成】古铜辉石 ($\text{Mg}_{0.9-0.7}\text{Fe}_{0.1-0.3}$)₂[Si₂O₆]; 紫苏辉石 ($\text{Mg}_{0.7-0.5}\text{Fe}_{0.3-0.5}$)₂[Si₂O₆]; 铁紫苏辉石 ($\text{Mg}_{0.5-0.3}\text{Fe}_{0.5-0.7}$)₂[Si₂O₆] 和 尤莱辉石 ($\text{Mg}_{0.3-0.1}\text{Fe}_{0.7-0.9}$)₂[Si₂O₆]。常见磁铁矿、磷灰石、石英等包裹体和出溶片晶。

【晶体结构】斜方晶系, 二重单链状结构; 空间群 $D_{2h}^{15} - Pbca$ 。 $a_0 = 1.8235 \sim 1.8393$ nm, $b_0 = 0.8841 \sim 0.9045$ nm, $c_0 = 0.5187 \sim 0.5233$ nm; $Z = 16$ 。紫苏辉石另有两个同质多象变体: 高温单斜紫苏辉石 (*C₂/c* 型结构) 和 低温单斜紫苏辉石 (*P₂1/c* 型结构)。

【形态】对称型 *mmm*。短柱状。 $a\{100\}$ 、 $b\{010\}$ 、 $c\{210\}$ 较发育。晶片结构极为常见, 带状构造亦较常见。

【物理性质】古铜辉石为古铜色, 紫苏辉石为灰绿色, 铁紫苏辉石为绿褐色、尤莱辉石为暗绿色; 无色至浅绿色条痕; 玻璃光泽。硬度 5 ~ 6; {210} 完全解理。相对密度 3.3 ~ 3.87。

【成因及状】古铜辉石主要产于橄榄岩、苏长岩和变粒岩; 紫苏辉石主要产于安山岩、苏长岩和角闪岩、变粒岩、片麻岩及麻粒岩; 铁紫苏辉石主要产于混染的苏长岩和片麻岩; 尤莱辉石主要产于粗玄岩、花岗岩和榴辉岩。

【鉴定特征】同顽火辉石。

【主要用途】色泽艳丽者可做宝石原料。

斜方铁辉石 (Orthoferrosilite)

【化学组成】($\text{Mg}_{0.1-0.0}\text{Fe}_{0.9-1.0}$)₂[Si₂O₆]。

【晶体结构】斜方晶系, 空间群 $D_{2h}^{15} - Pbca$ 。 $a_0 = 1.8393 \sim 1.84361$ nm, $b_0 = 0.9045 \sim 0.9080$ nm, $c_0 = 0.5233 \sim 0.5238$ nm; $Z = 16$ 。

【形态】对称型 *mmm*。短柱状。

【物理性质】绿色、暗黑色; 绿色条痕; 玻璃光泽。硬度 5 ~ 6; {210} 完全解理。相对密度为 3.87 ~ 3.96。

【成因产状】产于榴辉铁橄岩, 与铁橄榄石、钙铁辉石、铁闪石、铁铝榴石-锰铝榴石共生。亦产于接触变质的富铁岩石中。

【鉴定特征】同顽火辉石。

【主要用途】具矿物标型意义。

单斜辉石亚族

本亚族包括 M2 位占据大阳离子 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Li^{+} 的钙辉石组、钠辉石组和锂辉石组, 也包括镁铁辉石组的易变辉石 (M2 位有少量 Ca^{2+}) 和其他单斜辉石。钙辉石组透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Di)-钙铁辉石 $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Hed) 为完全类质同象系列, 钠辉石组和钙辉石组也能形成类质同

象。普通辉石以 T 位有较多 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 为特征。以下描述几个重点矿物。

透辉石 (Diopside) - 钙铁辉石 (Hedenbergite)

【化学组成】 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6] - \text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 完全类质同象系列。习惯上,据两端员组分的量比 (mol%) 划分 4 个矿物种:透辉石 (Di 为 100% ~ 75%, Hed 为 0 ~ 25%)、次透辉石 (Di 为 75% ~ 50%, Hed 为 25% ~ 50%)、铁次透辉石 (Di 为 50% ~ 25%, Hed 为 50% ~ 75%)、钙铁辉石 (Di 为 25% ~ 0, Hed 为 75% ~ 100%)。按新方案,该系列仅保留两个矿物种,即 Di 含量大于 50% 的透辉石和 Hed 含量大于 50% 的钙铁辉石。成分中有 Na, Al, Cr, Ti, Ni, Mn, Zn, Fe^{3+} 等类质同象替代物和磁铁矿、钛铁矿等机械混入物,成分复杂,可形成许多变种,其中主要有含 Cr 较多的铬透辉石或铬次透辉石。

【晶体结构】单斜晶系;空间群 $C_{2h}^6 - C2/c$; $a_0 = 0.9746 \sim 0.9845 \text{ nm}$, $b_0 = 0.8899 \sim 0.9024 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5251 \sim 0.5245 \text{ nm}$, $\beta = 105^\circ 38' \sim 104^\circ 44'$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。短柱状;主要单形有平行双面 $\{100\}$ 和 $\{010\}$ 及斜方柱 $\{110\}$ 和 $\{111\}$;横断面呈正方形或正八边形。常依 (100) 和 (001) 成简单双晶和聚片双晶。集合体呈粒状、放射状。

【物理性质】随含铁量增加从透辉石的白色变为次透辉石的绿色至钙铁辉石的黑色;无色至深绿色条痕;玻璃光泽。硬度 5.5 ~ 6。 $\{110\}$ 完全解理,解理夹角 87° ;可具 $\{100\}$ 和 $\{010\}$ 裂开 (异剥辉石 diallage)。相对密度为 3.22 ~ 3.56 (随 Fe^{2+} 量的增大而增大)。

【成因产状】透辉石和次透辉石是基性、超基性岩及镁矽卡岩主要矿物,其中铬透辉石是金伯利岩中的特征矿物。铁次透辉石和钙铁辉石产于钙矽卡岩中,与钙铝榴石、符山石等共生,常与 Cu, Pb, Zn, W, Sn 矿化有关。在区域变质的 Ca 质和 Mg 质片岩、辉石角岩相,高级角闪岩相中也广泛出现。亦是硅质白云岩热变质的产物。

【鉴定特征】颜色、晶形、产状。

【主要用途】透辉石可用于陶瓷工业,降低熔点,节约能源。含管状或纤维状包裹体的透辉石具星光效应或猫眼效应,可作宝石原料。

普通辉石 (Augite)

【化学组成】 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ 。 Al^{3+} 代 Si^{4+} 的量多超过 5%,有时可达 $1/8 \sim 1/2$ 。 Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 也可代替 Si^{4+} 。次要成分有 Ti, Na, Cr, Ni, Mn 等。 TiO_2 含量一般为 3% ~ 5%,有的高达 8.97%,称钛辉石。

【晶体结构】单斜晶系;二重单链状结构;空间群 $C_{2h}^6 - C2/c$; $Z = 4$ 。合成无 Al 者 $a_0 = 0.970 \sim 0.982 \text{ nm}$, $b_0 = 0.889 \sim 0.903 \text{ nm}$, $c_0 = 0.524 \sim 0.525 \text{ nm}$; $\beta = 105^\circ \sim 107^\circ$ 。一般 a_0 和 b_0 随 Al 增高而减少, c_0 、 β 随 Al 增高而增大。

【形态】对称型 $2/m$ 。短柱状、粒状,横断面近正八边形;常依 (001) 和 (100) 成简单双晶和聚片双晶,有时依 (101) 和 (122) 成简单双晶 (图 19-39)。

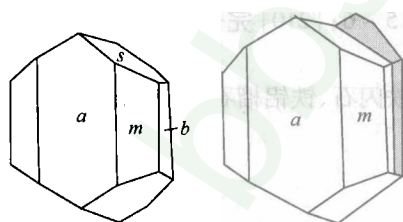


图 19-39 普通辉石晶体 (a) 及双晶 (b)
(据潘兆麟等, 1993)

双晶中以 $\{100\}$ 为接合面;平行双面 $a\{100\}$,
 $b\{00\}$, $c\{001\}$;斜方柱 $m\{110\}$, $s\{\bar{1}11\}$

【物理性质】灰褐、绿黑色;无色至浅褐色条痕。硬度 5.5 ~ 6; $\{110\}$ 完全解理,夹角 87° ;可具 $\{100\}$ 和 $\{010\}$ 裂开。相对密度为 3.23 ~ 3.52。

【成因产状】产于基性侵入岩和喷出岩中,与橄榄石、斜长石共生。在变质岩和接触交代岩中亦常见到。常被蚀变为韭闪石、绿帘石、绿泥石等。

【鉴定特征】绿黑色、短柱状、解理。

【主要用途】具矿物学和岩石学意义。

硬玉 (Jadeite)

【化学组成】 $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。 Na_2O 含量为 15.2%,

Al_2O_3 含量为 25.2%, SiO_2 含量为 59.4%。一般较纯。

【晶体结构】单斜晶系;二重单链状结构;空间群 $C_{2h}^6 - C2/c$; $a_0 = 0.9480 \sim 0.9423 \text{ nm}$, $b_0 = 0.8562 \sim 0.8564 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5219 \sim 0.5223 \text{ nm}$; $\beta = 107^\circ 58' \sim 107^\circ 56'$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。自形晶少见,具两种习性晶,一为平行 c 轴柱状;另一种为平行 (100) 板状。主要单形有平行双面 $a\{100\}$ 和 $b\{010\}$,斜方柱 $m\{110\}$ 和 $o\{111\}$ 。可具平行 (001) 和 (100) 的简单双晶和聚片双晶。常见致密粒状或纤维状集合体。

【物理性质】无色、白色,含铬、铁、锰者呈浅绿或苹果绿色;玻璃光泽。硬度 6.5; $\{110\}$ 完全解理,解理夹角 87° ;刺状断口;坚韧。相对密度为 3.24 ~ 3.43。

【成因产状】产于碱性变质岩中,为高压变质的标型矿物。也见于碱性岩浆岩中。

【鉴定特征】致密块状、高硬度、极坚韧,见于碱性变质岩中。

【主要用途】隐晶集合体称翡翠,为高档玉石。常与钠铬辉石、透闪石、透辉石、霓石、霓辉石、钠长石、铬铁矿、赤铁矿、磁铁矿等共生。

锂辉石 (Spodumene)

【化学组成】 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。 Li_2O 含量为 8.07%, Al_2O_3 含量为 27.44%, SiO_2 含量为 64.49%。常有少量 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 代替 Al^{VI} , Na^+ 代替 Li^+ ; 可含稀有稀土元素及 Cs 等。

【晶体结构】单斜晶系;空间群 $C_2^3 - C2$ 或 $C2/c$; $a_0 = 0.9463 \text{ nm}$, $b_0 = 0.8392 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5218 \text{ nm}$; $\beta = 110^\circ 11'$; $Z = 4$ 。锂辉石 (即 α -锂辉石) 还有另两个同质多象变体: β -锂辉石,四方晶系,与凯石英同结构; γ -锂辉石,六方晶系,与 β -石英同结构。

【形态】对称型 2。柱状,柱面常具纵纹,可见巨晶 (长达 16 m); 可依 (100) 成双晶; 集合体呈 (100) 发育的板柱状、棒状,也可成隐晶块状。

【物理性质】灰白色,灰绿色;含 Cr 的翠绿色者称翠绿锂辉石,含 Mn 呈紫色者称紫色锂辉石;玻璃光泽,解理面微显珍珠光泽。硬度 6.5 ~ 7; $\{110\}$ 完全解理,夹角 87° ; 可具 $\{100\}$ 和 $\{010\}$ 裂开。相对密度为 3.03 ~ 3.23。具负膨胀性。

【成因产状】富 Li 花岗伟晶岩的标型矿物。

【鉴定特征】颜色、晶形及产状。吹管火焰烧之膨胀,并染火焰成浅红色 (Li),与 $\text{CaF}_2 + \text{KH}_2\text{SO}_4$ 合熔后,染火焰成鲜红色 (Li)。

【主要用途】是提取 Li 的原料。透明色美者可作宝石。在陶瓷和玻璃工业中做助熔剂。与正膨胀性矿物制作高温下无膨胀的特种陶瓷。

霓石 (Aegirine)

【化学组成】 $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。 NaO 含量为 13.4%, Fe_2O_3 含量为 34.6%, SiO_2 含量为 52.0%。常有 $\text{NaFe}^{3+} - \text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})$ 置换,形成霓辉石 (可视为霓石与普通辉石的中间产物)。

【晶体结构】单斜晶系,空间群 $C_{2h}^6 - C2/c$; 纯霓石 $a_0 = 0.9658 \text{ nm}$, $b_0 = 0.8795 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5294 \text{ nm}$; $\beta = 107^\circ 42'$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。针状或柱状,晶面常有纵纹,细柱状或放射状集合体。单形较多样 (图 19-40)。

【物理性质】暗绿色;无色条痕;玻璃光泽。硬度 6; $\{110\}$ 完全解理,夹角 87° 。相对密度为 3.55 ~ 3.60。

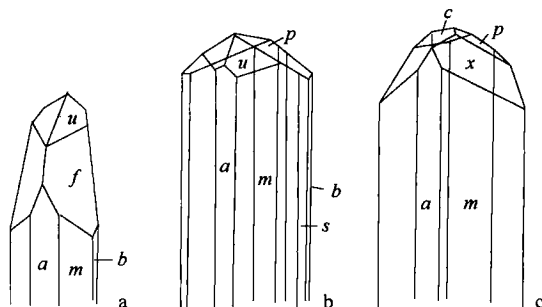


图 19-40 霓石晶体

(a 据潘兆麟等, 1993; b 和 c 据赵珊茸、王文魁, 1990)

斜方柱 $m\{110\}$, $u\{111\}$, $f\{461\}$, $p\{1\bar{1}1\}$, $s\{130\}$,
 $x\{131\}$; 平行双面 $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$

【成因产状】碱性岩浆岩主要造岩矿物,常与正长石、霞石等共生。

【鉴定特征】绿色、长柱状、解理及产状。

【主要用途】仅具矿物学和岩石学意义。

硅灰石族

硅灰石族矿物的单链状硅氧骨干以每 3 个 $[\text{SiO}_4]$ 为一重复周期(长约 0.732 nm,与 b_0 大致相当),沿 b 轴延伸,记为 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (图 19-4b),与骨干外大阳离子 Ca^{2+} 相协调而发生了较大变形,对称降低为三斜晶系。

硅灰石(Wollastonite)

【化学组成】 $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 。 CaO 含量为 48.3%, SiO_2 含量为 51.7%。常含类质同象混入物 Fe , Mn , Mg 等;当达一定量时,可形成铁硅灰石、锰硅灰石等变种。

【晶体结构】三斜晶系;沿 b 轴延伸的三重单链状结构(图 19-4b,图 19-41);空间群 $C_1^1 - P\bar{1}$; $a_0 = 0.794$ nm, $b_0 = 0.732$ nm, $c_0 = 0.707$ nm; $\alpha = 90^\circ 18'$, $\beta = 95^\circ 24'$, $\gamma = 103^\circ 24'$; $Z = 2$ 。有 3 种同质多象变体。

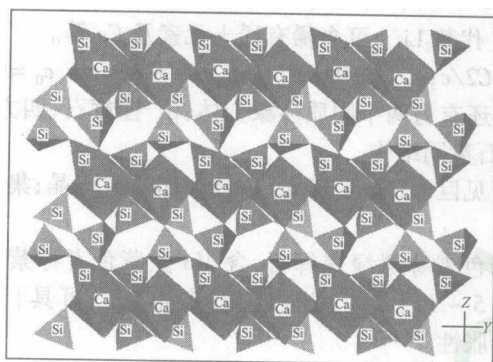


图 19-41 硅灰石的晶体结构

以 3 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复单位的 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 单链平行 b 轴延伸,链与链平行排列;链间的空隙由 Ca 所充填,形成平行 b 轴共棱相连的 $[\text{CaO}_6]$ 八面体链,其中两个 $[\text{CaO}_6]$ 八面体的长度等于四面体链的重复单位(约 0.72 nm)

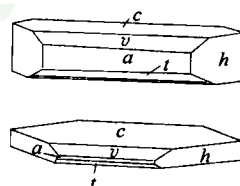


图 19-42 硅灰石的晶体形态
(据潘兆璜等,1993)

平行双面 $a\{100\}$, $c\{001\}$, $h\{110\}$,
 $v\{101\}$, $t\{10\bar{1}\}$

【形态】对称型 $\bar{1}$ 。沿 b 轴延长的板状(图 19-42);依 $\{100\}$ 或 $\{001\}$ 成双晶;片状、放射状或纤维状集合体。

【物理性质】白色,可带灰、红色调;玻璃光泽,解理面可见珍珠光泽。硬度 4.5~5.5;解理 $\{100\}$ 完全, $\{001\}$ 和 $\{102\}$ 中等, $(100) \wedge (001) = 74^\circ$ 。相对密度为 2.75~3.10。已知含 0.2%~0.1% MnO 者具黄色阴极强荧光。熔点 1540°C 。

【成因产状】典型变质矿物,常出现在钙质矽卡岩中与钙铝榴石、透辉石、符山石共生。还见于钙质结晶片岩、碱性火山岩中。我国吉林磐石为著名产地。

【鉴定特征】形态、颜色、共生矿物。与透闪石区别是硅灰石质较软,不似透闪石性脆易折;与矽线石的区别是产状不同,易溶于酸。

【主要用途】广泛用于陶瓷工业。

蔷薇辉石族

本族矿物的硅氧骨干是 5 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复单位的 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 五重单链(图 19-4c)。硅氧骨干外阳离子的两种配位多面体共棱沿 c 轴成链,与 $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 链的匹配变形明显,具三斜对称。

蔷薇辉石 (Rhodonite)

【化学组成】 $(\text{Mn}, \text{Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ 。MnO 含量为 46% ~ 30%, FeO 含量为 2% ~ 12%, CaO 含量为 4% ~ 6.5%, SiO_2 含量为 45% ~ 48%。CaSiO₃ 固溶体含量不超过 20%。含 MgO 达 6.24% 的变种为西湖村石。富 Fe 和 Zn 者分别称铁蔷薇辉石、锌蔷薇辉石。

【晶体结构】三斜晶系, 平行 c 轴的五重单链状结构 (图 19-43c、图 19-43)。空间群 $C_1^1 - P\bar{1}$; $a_0 = 0.668 \text{ nm}$, $b_0 = 0.766 \text{ nm}$, $c_0 = 1.220 \text{ nm}$; $\alpha = 111^\circ 01'$, $\beta = 86^\circ 00'$, $\gamma = 93^\circ 02'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $\bar{1}$ 。平行 (001) 厚板状、三向等长或一向拉长粒状 (图 19-44)。晶面粗糙, 晶棱弯曲。有时依 (010) 成聚片双晶。常呈粒状或致密块状集合体。

【物理性质】蔷薇红色, 表面常覆有黑色氢氧化锰被膜; 玻璃光泽。硬度 5.5 ~ 6.5。{110} 和 $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ 两组解理完全, {001} 解理不完全, 三组解理交角近于 90° 。相对密度为 3.40 ~ 3.75。

【成因产状】常见于片岩和其他变质岩中, 与锰铝榴石、菱锰矿等共生。也作为较低温矿物见于热液脉和接触交代矿床中, 与其他锰矿物及 Mn, Pb, Zn 硫化物共生。表生条件下极易氧化为软锰矿、菱锰矿。水化后形成水蔷薇辉石、硅锰矿或含锰蛇纹石。

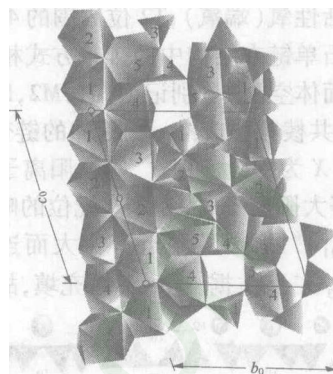


图 19-43 蔷薇辉石的五重单链状结构
[Si₅O₁₅] 五重单链平行 c 轴延伸。骨干外阳离子有 5 种结构位置, 其配位数前 4 种为 6, 第 5 种为 7; 骨干外两种配位多面体共棱成链, 与 [Si₅O₁₅] 链匹配沿 c 轴延伸; [Si₅O₁₅] 链重复单位长度 (约为 1.22 nm) 与 c_0 值相当

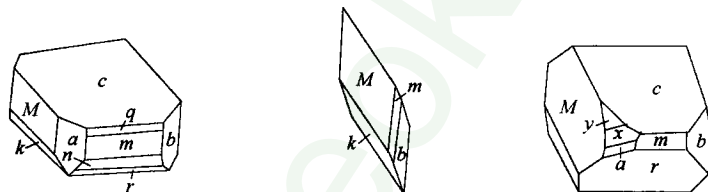


图 19-44 蔷薇辉石晶体形态
(据潘兆橐等, 1993)

平行双面 $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{2\bar{2}\bar{1}\}$, $M\{1\bar{1}0\}$, $k\{2\bar{2}\bar{1}\}$, $r\{11\bar{1}\}$

【鉴定特征】致密块状、蔷薇红色、黑色被膜。以其硬度、加 HCl 不起泡而区别于菱锰矿。

【主要用途】块状者用于雕刻工艺品。

角闪石族

1. 化学成分

角闪石族矿物的化学成分通式可表示为: $A_{0-1}X_2Y_5[T_4O_{11}]_2(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$, 其中, A 代表 Na^+ , K^+ , H_3O^+ , 占据结构中的 A 位; X 代表 Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , 占据结构中的 M4 位; Y 代表 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , 占据结构中的 M1, M2, M3 位; T 代表 Si^{4+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , 占据硅氧骨干中四面体中心, $n(\text{Al})/n(\text{Si}) \leq 1/3$ 。

A, X, Y 组阳离子组内及组间的类质同象替代十分普遍而复杂, 并可形成许多类质同象系列。其中最常见的是透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ —铁阳起石 $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 完全类质同象系列。

2. 晶体结构

角闪石晶体结构(图 19-45a)。角闪石的硅氧骨干可视为由两个辉石单链并联而成的二重双链,以 4 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为一重复单位,记为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ 。 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 双链均平行 c 轴延伸。双链中的 Si 等阳离子有两种四面体位置,记为 T_1 和 T_2 。与 T_1 位阳离子配位的氧中 3 个为桥氧、1 个为活性氧(端氧); T_2 位周围的 4 个氧中 2 个为桥氧、另 2 个则为端氧。双链在结构中的排布与辉石单链在结构中的排布方式相似,即在 $a-b$ 轴方向上活性氧与活性氧相对处形成 3 种较小的八面体空隙(分别记为 $M1, M2, M3$),主要由 Y 类小阳离子 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 等充填形成配位八面体,并共棱相联成沿 c 轴延伸的链带;惰性氧与惰性氧相对处的空隙为 $M4$ 位,由 X 类阳离子占据,当 X 为 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 等小阳离子时,形成畸变八面体,整体结构为斜方对称;当 X 为 Ca^{2+} 和 Na^+ 等大阳离子时,为 8 次配位的畸变立方体,整体结构为单斜对称。在惰性氧相对的双链间, $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ “六方环”附近有宽大而连续的空隙,按照结构电价是否平衡,它可被 A 阳离子 Na^+ , K^+ , H_3O^+ 所占据,也可不被充填,故化学通式中 A 的原子数为 0~1。

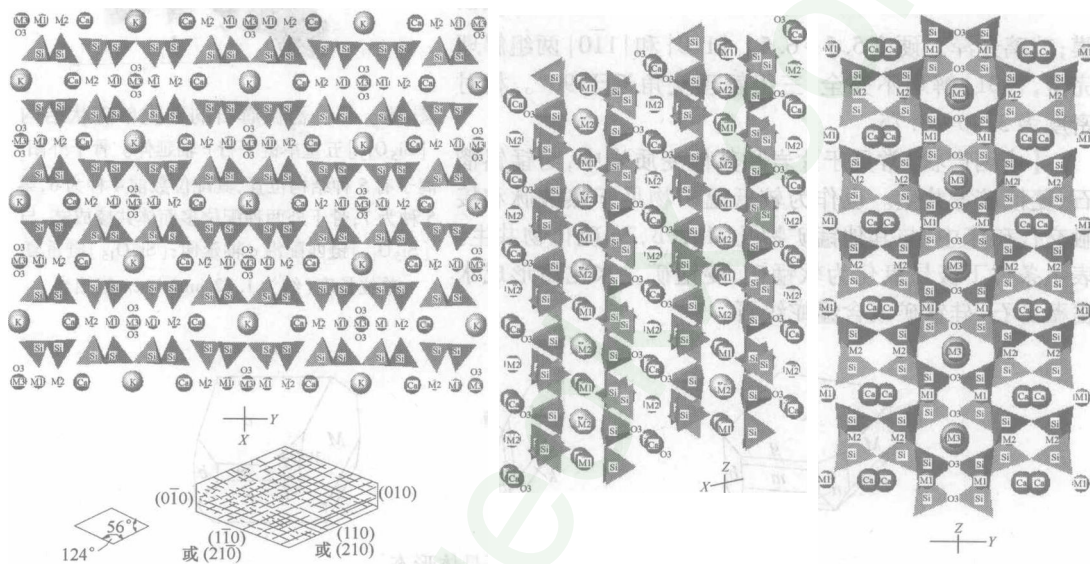


图 19-45 角闪石的晶体结构

3. 形态及物性

角闪石的晶体结构决定了本族矿物具有平行 c 轴延长的柱状、针状甚至纤维状晶形。由于惰性氧相对的链间联系力最弱,故发育平行 $\{110\}$ 或 $\{210\}$ 的完全解理。与辉石族矿物相比,由于硅氧骨干的横宽加大一倍,其解理面夹角从近于 90° 变为 56° 和 124° (图 19-45b);这是区分辉石族与角闪石族矿物非常重要的依据。

角闪石族矿物的一些物理性质,如颜色、相对密度、折射率等随化学成分的变化而变化。当成分中 Fe 含量增高时,其颜色加深,相对密度和折射率增大。

4. 分类

现已发现并确定的角闪石矿物种和亚种(或变种)已超过 100 种,其分类命名方案甚多。1997 年国际矿物学会(IMA)新矿物及矿物命名委员会提出一个详细的分类命名方案,其最上一级的分类是根据 X 阳离子中(Na^+Ca)及 Na 和 Ca 的原子数划分的,即 $(\text{Na}^+\text{Ca})_x < 1.5$ 为镁铁锰闪石; $(\text{Na}^+\text{Ca})_x \geq 1.5$ 及 $\text{Na}_x < 0.5$ 为钙质角闪石; $(\text{Na}^+\text{Ca})_x \geq 1.5$ 及 $0.5 < \text{Na}_x < 1.5$, $0.5 \leq \text{Ca}_x < 1.5$ 为钠钙质角闪石; $\text{Na}_x > 1.5$ 为钠质角闪石。其进一步的划分是根据 Si 原子数、A 阳离子

中的 (Na + K) 原子数和 $Mg/(Mg + Fe^{2+})$ 进行的。

Klein 和 Hurlbut (1993) 用 “ $Ca_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2 - Mg_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2 - Fe_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ ” 三元体系对部分常见角闪石的成分空间进行了标定 (图 19-46)。

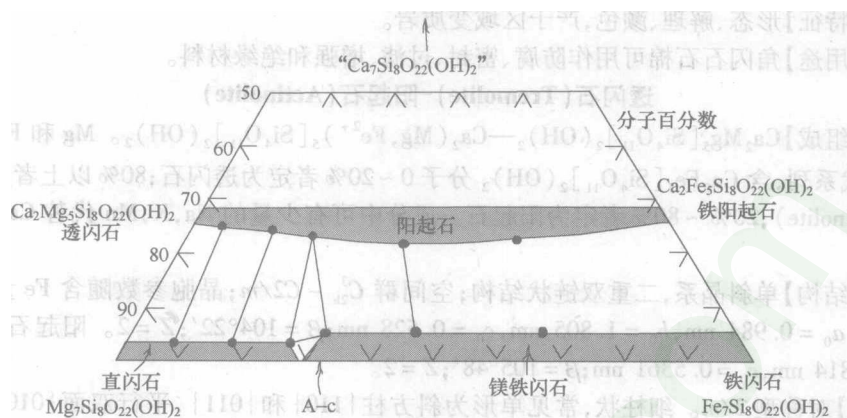


图 19-46 “ $Ca_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2 - Mg_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2 - Fe_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ ” 三元系中角闪石的成分空间
(据 Klein & Hurlbut, 1993)

根据对称特点,可粗略地将本族矿物分为斜方角闪石 (orthoamphibole) 和单斜角闪石 (clinoamphibole) 两个亚族。以下即对两个亚族中几种最常见矿物进行描述。

斜方闪石亚族

直闪石 (Anthophyllite)

【化学组成】 $(Mg, Fe)_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$ 。镁与铁间呈完全类质同象代换, Mg 与 $(Mg + Fe)$ 原子数之比为 0.1 ~ 0.9。

【晶体结构】斜方晶系; 空间群 $D_{2h}^{16} - Pnma$; $a_0 = 1.850 \sim 1.860$ nm, $b_0 = 1.717 \sim 1.810$ nm, $c_0 = 0.527 \sim 0.523$ nm; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm 。柱状和板状, 常见单形为 $\{210\}$, $\{100\}$, $\{001\}$ 。常见柱状和纤维状集合体, 后者称直闪石石棉。

【物理性质】白色、灰色或略带绿色; 玻璃光泽。硬度 5.6 ~ 6; $\{210\}$ 完全解理, 夹角 $125^\circ 30'$ 。相对密度为 2.85 ~ 3.57。

【成因产状】为某些结晶片岩的造岩矿物。

【鉴定特征】形态、解理、颜色, 产于结晶片岩中。

【主要用途】角闪石石棉可用作防腐、密封、过滤、增强和绝缘材料。

单斜闪石亚族

镁铁闪石 (Cummingtonite)

【化学组成】 $(Mg, Fe^{2+})_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ 。镁—铁间呈完全类质同象, 有部分 Mn^{2+} 和极少量的 Ca^{2+} 代替 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 。在富镁的端员中常见 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 。

【晶体结构】单斜晶系; 二重双链状结构; 空间群 $C2/m$; $a_0 = 0.950 \sim 0.956$ nm, $b_0 = 1.796 \sim 1.845$ nm, $c_0 = 0.530 \sim 0.534$ nm; $\beta = 109^\circ 34'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。针状、纤维状, 常见单形有斜方柱 $\{011\}$ 和 $\{110\}$, 平行双面 $\{010\}$ 。依 (100) 有聚片双晶。纤维状集合体称铁石棉。

【物理性质】深绿、棕色, 随 Fe^{2+} 含量增加颜色变深; 玻璃光泽; 半透明到透明。硬度 5 ~ 6;

{110} 完全解理, 夹角 125° 及 55° 。相对密度为 3.10~3.60。

【成因产状】镁铁闪石产于角闪岩、片岩及变粒岩, 与普通角闪石及斜长石共生。镁铁闪石是较早形成的矿物, 边缘可见绿色普通角闪石。

【鉴定特征】形态、解理、颜色, 产于区域变质岩。

【主要用途】角闪石石棉可用作防腐、密封、过滤、增强和绝缘材料。

透闪石 (Tremolite) - 阳起石 (Actinolite)

【化学组成】 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2 - \text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 。Mg 和 Fe 为完全类质同象替代系列, 含 $\text{Ca}_2\text{Fe}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 分子 0~20% 者定为透闪石; 80% 以上者定为铁阳起石 (ferroactinolite); 20%~80% 者定为阳起石。成分中可有少量的 Na, K, Mn 代替 Ca; F 和 Cl 代替 (OH)。

【晶体结构】单斜晶系, 二重双链状结构; 空间群 $C_{2h}^3 - C2/m$; 晶胞参数随含 Fe 量增加而增加: 透闪石 $a_0 = 0.984 \text{ nm}$, $b_0 = 1.805 \text{ nm}$, $c_0 = 0.528 \text{ nm}$; $\beta = 104^\circ 22'$; $Z = 2$ 。阳起石 $a_0 = 0.989 \text{ nm}$, $b_0 = 1.814 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5361 \text{ nm}$; $\beta = 105^\circ 48'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。细柱状, 常见单形为斜方柱 {110} 和 {011}, 平行双面 {010}。集合体常呈柱状、放射状、纤维状, 有时可见致密隐晶的浅色块体。可见 (100) 聚片双晶。

【物理性质】透闪石白或灰色, 阳起石绿色。硬度 5~6; {110} 完全解理, 解理夹角 56° ; 可见 (100) 裂开。相对密度为 3.02~3.44, 随铁含量增加而增加。

【成因产状】产于矽卡岩、结晶片岩及区域变质的泥质大理岩中。

【鉴定特征】颜色、形态及解理。

【主要用途】除角闪石族石棉的一般用途外。透闪石可做玻璃材料、冶金保护渣、涂料填料。致密坚韧具刺状断口的隐晶质块体称为软玉 (nephrite), 可用于雕刻工艺品。阳起石可温肾壮阳。

普通角闪石 (Hornblende)

【化学组成】 $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 。A, X, Y 类阳离子均出现广泛的类质同象替代。铝以 Al^{IV} 和 Al^{VI} 两种方式存在, K 含量可超过 Na, 常含 TiO_2 , 含量为 0.1%~1.25%。

【晶体结构】单斜晶系; 二重双链状结构; 空间群 $C_{2h}^3 - C2/m$; $a_0 = 0.979 \text{ nm}$, $b_0 = 1.790 \text{ nm}$, $c_0 = 0.528 \text{ nm}$; $\beta = 105^\circ 31'$; $Z = 2$ 。

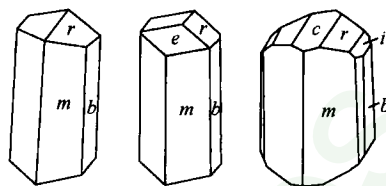


图 19-47 普通角闪石晶体

(据潘兆麟等, 1993)

斜方柱 $m\{110\}$, $r\{011\}$, $i\{031\}$; 平行双面 $b\{010\}$, $c\{001\}$, $e\{101\}$

【形态】对称型 $2/m$ 。柱状 (图 19-47), 横断面假六边形; 依 {100} 成接触双晶。常成细柱状、纤维状集合体。

【物理性质】深绿—黑绿色; 无色或白色条痕; 玻璃光泽。硬度 5~6; {110} 完全解理, 两组解理夹角为 124° 或 56° ; 有时可见 {100} 裂开, 系由聚片双晶所致。相对密度为 3.1~3.3。

【成因产状】为各种中性、中酸性侵入岩和角闪岩、角闪片岩、角闪片麻岩等变质岩的主要组成矿物。基性喷出岩中富含 Fe_2O_3 和 TiO_2 的变种称玄武角闪石。有时依辉石成假象, 称假象纤闪石。

【鉴定特征】柱状、颜色、解理。以 124° 或 56° 解理夹角、菱形或近菱形断面可与普通辉石相区别。

【主要用途】同其他角闪石族石棉。

蓝闪石 (Glaucophane)

【化学组成】 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 。常含 Fe_2O_3 以及 CaO。成分变化大, 与变质原岩

有关。

【晶体结构】单斜晶系;空间群 $C_{2h}^3 - C2/m$; $a_0 = 0.954 \text{ nm}$, $b_0 = 1.774 \text{ nm}$, $c_0 = 0.529 \text{ nm}$; $\beta = 103^\circ 40' \pm 1'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。晶体少见。常见单形为斜方柱 $\{110\}$ 和 $\{011\}$, 平行双面 $\{010\}$ 。可依 $\{100\}$ 成聚片双晶。集合体常呈放射状、纤维状。

【物理性质】灰蓝、深蓝至蓝黑色;蓝灰色条痕;玻璃光泽。 $\{110\}$ 完全解理。硬度 $6 \sim 6.5$; 相对密度为 $3.1 \sim 3.2$ 。

【成因产状】是板块俯冲带靠大洋一侧低温高压变质带蓝闪石片岩的标型矿物。

【鉴定特征】放射柱状,灰蓝—暗蓝色。

【主要用途】同角闪石族石棉;大地构造标型。

钠闪石 (Riebeckite)

【化学组成】 $\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_2^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 。

【晶体结构】单斜晶系;空间群 $C_{2h}^3 - C2/m$; $a_0 = 0.978 \text{ nm}$, $b_0 = 1.808 \text{ nm}$, $c_0 = 0.534 \text{ nm}$; $\beta = 103^\circ 40' \pm 1'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。长柱状,柱面有纵纹。常呈纤维状(青石棉 corcidolite, 商业上称蓝石棉)、棒状、粒状集合体。

【物理性质】黑色;蓝黑色条痕;玻璃或丝绸光泽。硬度 $6 \sim 6.5$; $\{110\}$ 完全解理。相对密度为 $3.02 \sim 3.42$ 。

【成因产状】产于碱性侵入岩、喷出岩和伟晶岩。青石棉主要由泥铁矿层受强烈剪切作用和钠质交代而成。

【鉴定特征】形态、颜色、条痕。

【主要用途】同其他角闪石族石棉。

矽线石族

矽线石 (Sillimanite)

【化学组成】 $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$ 。 Al_2O_3 含量为 62.93% , SiO_2 含量为 37.07% 。是红柱石、蓝晶石的同质多象变体。常有少量 Fe^{3+} 代替 Al , 有时含微量 Ti , Ca , Mg 等。

【晶体结构】斜方晶系;空间群 $D_{2h}^{16} - Pbnm$; $a_0 = 0.743 \text{ nm}$, $b_0 = 0.758 \text{ nm}$, $c_0 = 0.574 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。结构中 1 个 Al^{3+} 位于链状硅氧骨干外成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体, 配位数为 6; 另 1 个进入骨干中, 配位数为 4, $[\text{AlO}_4]$ 四面体与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体沿 c 轴交替排列构成 $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ 双链(图 19-5c、图 19-48)。

【形态】对称型 mmm 。长柱状或针状;在 $[001]$ 晶带的柱面上具条纹;放射状或纤维状集合体;有时呈毛发状(称细矽线石)包裹于石英、长石晶体中。

【物理性质】白、灰、浅绿、浅褐色;玻璃光泽。硬度 $6.5 \sim 7.5$; $\{010\}$ 完全解理。相对密度为 $3.23 \sim 3.27$ 。

【成因产状】产于高温接触变质带的铝质岩和结晶片岩及片麻岩中。加热到 1545°C 转变为莫来石和石英。莫来石结构同矽线石, 但有更多 Al^{3+} 进入四面体双链中, 为平衡电价, 产生 O^{2-} 缺席构造, 化学式为 $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, x 为 O^{2-} 缺席数。莫来石是重要陶瓷材料。

【鉴定特征】形态、产状。

【主要用途】制造高铝耐火材料和耐酸材料, 用于技术陶瓷、内燃机火花塞的绝缘体及飞机、

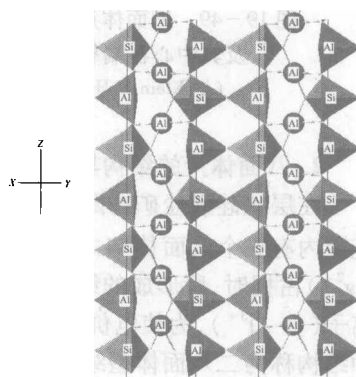


图 19-48 矽线石的晶体结构

汽车、船舶部件用的硅铝合金。具有猫眼效应者,可做宝石原料。

第五节 层状硅酸盐矿物亚类

层状硅酸盐矿物的形态和许多性质特征都是由其结构和不同结构位置的成分所决定的。四面体片与八面体片、二八面体型与三八面体型结构、TO 型与 TOT 型结构单元、层间域及其组成、结构水及层间水等内容,是理解层状硅酸盐矿物之所以具有假六方板、片状或短柱状形态、一组极完全底面解理、低硬度、小密度、具弹性或挠性、具吸附性、具膨胀性和可塑性、具离子交换性,甚至多在表生条件下稳定等内外属性的关键内容。

1. 硅氧骨干及其连接——四面体片与八面体片

本亚类矿物的晶体结构中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体分布在一个平面内,彼此以三个角顶相连,从而形成二维延展的网层(最常见的为六方形网),称四面体片(tetrahedral sheet)(图 19-6),以字母 T 表示。在四面体片中,每个四面体只有一个活性氧(或端氧)。活性氧通常指向同一方向,从而形成一个也按六方网格排列的活性氧平面,羟基 OH 位于六方网格中心,与活性氧处于同一平面上(图 19-49)。一个四面体片的活性氧(及 OH)与另一层 OH 最紧密堆积或上下相对的两个四面体片的活性氧(及 OH)错开并位移 $a_0/3$ 后最紧密堆积,形成八面体空隙,其中充填一定数量的阳离子便构成八面体片(octahedral sheet)(图 19-50),以字母 O 表示。配位八面体均以一对三角形面平行于四面体片和八面体片的平面、通常呈等边三角形网格状排布。

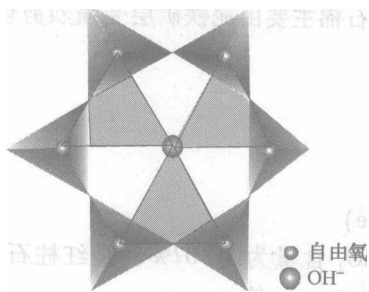


图 19-49 四面体片中的硅氧六方环
及其中心在端氧层面的羟基
(据 Klein & Hurlbut, 1993)

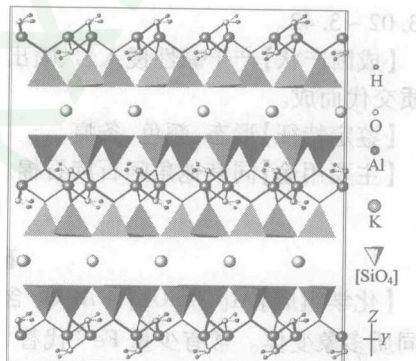


图 19-50 白云母中由上下两个四面体片的活性氧及 OH 与阳离子 Al 构成的八面体片

2. 八面体片的结构与组成——二八面体型与三八面体型结构

在层状硅酸盐矿物四面体片与八面体片的匹配关系中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体所组成的 1 个六方环范围内有 3 个八面体与之相适应(图 19-51)。当这 3 个八面体中心位置均为 2 价离子(如 Mg^{2+})占据时,所形成的结构为三八面体型结构(trioctahedral, 图 1-51b);若其中充填的为 3 价离子(如 Al^{3+}),为使电价平衡,这 3 个八面体位置将只有两个为离子充填,有 1 个是空着的,这种结构称为二八面体型结构(dioctahedral, 图 1-51c)。若二价离子和三价离子同时存在,则可形成过渡型结构。

3. 结构单元层类型——TO 型与 TOT 型

层状硅酸盐的结构单元是由四面体片(T)与八面体片(O)以一定方式组合而成的。结构单元层有两种基本类型:由一个四面体片(T)和一个八面体片(O)组成的 1:1 型或 TO 型(TO layer, 如高岭石, 图 19-52)和由两个四面体片(T)夹一个八面体片(O)组成的 2:1 型或 TOT 型(TOT layer, 如滑石, 图 19-53)。TO 型单元层中的八面体片是由 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 等中心阳离子与

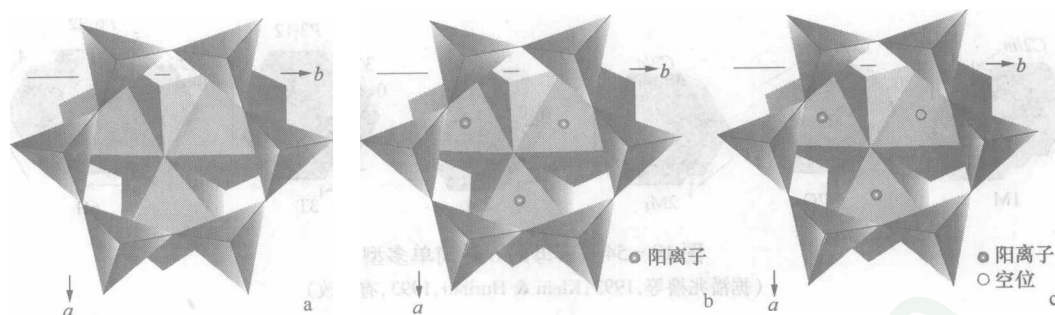


图 19-51 四面体片中六方环与 3 个八面体的适配关系(a)
及三八面体型(b)与二八面体型(c)结构
(据 Klein & Hurlbut, 1993, 有修改)

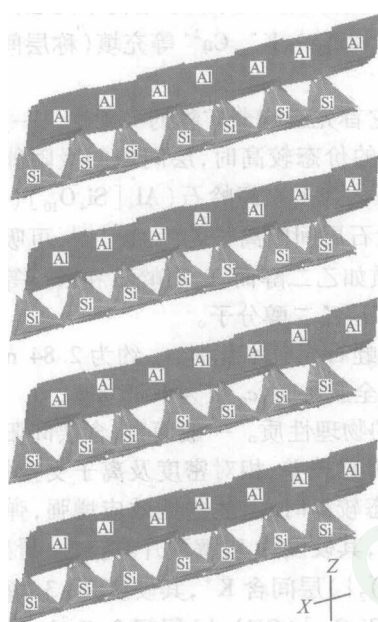


图 19-52 高岭石的 TO 型结构单元层

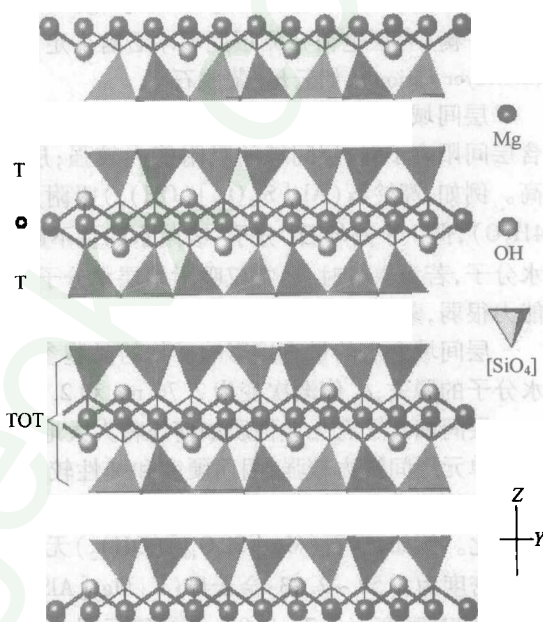


图 19-53 滑石的 TOT 型结构单元层

四面体片的端氧和 OH 及另一层 OH 配位后形成的;TOT 型单元层中的八面体片是由 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 等中心阳离子与上下相对的两个四面体片的活性氧和 OH 配位后形成的。

4. 结构单元层的叠置方式——多型与混层

相同的结构单元层以不同方式相互叠置便构成多型。例如,云母是由 TOT 型结构单元层叠置而成的,在其结构单元层内,两 T 层的活性氧位移 $a_0/3$ 并旋转 0° 或 60° 的整数倍 ($60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$),从而形成不同的多型变体,常见的有 6 种(图 19-54)。

由于不同层状矿物单元层底面结构的相似性,不同的结构单元层也可规则或不规则相间叠置(连生),构成所谓“混层矿物”或“间层矿物”(mixed-layer mineral)。如伊利石结构层和蒙皂石结构层的叠置形成伊蒙混层矿物。据国际粘土矿物学会的规定,规则混层矿物视为一个独立矿物种。目前被确认的规则混层矿物仅 6 种,如云蒙石(云母与蒙皂石 3:1 混层)、累托石(云母与蒙皂石 1:1 混层)等。

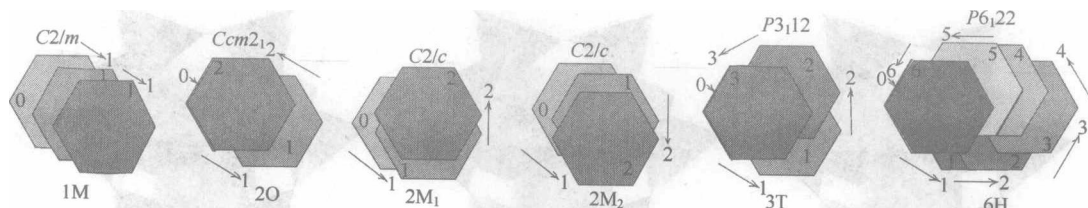


图 19-54 云母的 6 种简单多型
(据潘兆橐等,1993;Klein & Hurlbut,1993,有修改)

5. 层间域的特点与作用

结构单元层在垂直层面方向周期性地重复叠置,单元层间的空隙称为层间域。如果结构单元层内部电荷已达平衡,层间域没有阳离子,如高岭石、叶蜡石,或含中性的层状矿物“片”如绿泥石层间的水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 片(以 $[\text{Mg}(\text{OH})_6]$ 配位八面体片存在);如果结构单元层内部电荷未达平衡(有层电荷),则层间域中必有一定量的阳离子如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 等充填(称层间阳离子 interlayer cation),如云母、蒙脱石。

层间域的特点对层状硅酸盐来说意义极为重要。它首先影响着矿物的吸附性。一般说来,含层间阳离子时,层间域的吸附能力较强;层间阳离子的价态较高时,层间域的吸附能力也较高。例如,高岭石 $(\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$ 吸附层间水后转化为多水高岭石 $(\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$,但 1 个高岭石“分子”吸附水的量不超过 4;蒙脱石层间阳离子若为 Ca^{2+} 时,可吸附双层水分子,若为 Na^+ 时,通常仅吸附单层水分子。对有机质如乙二醇而言,高岭石和云母等的吸附能力很弱,蒙脱石和蛭石则吸附能力较强,其层间可有双层乙二醇分子。

层间域含水的量直接影响矿物的晶胞参数。例如,蛭石充分水化时, c_0 约为 2.84 nm,随着水分子的脱失, c_0 值渐次变为 2.76 nm 和 2.32 nm,至完全脱水时, c_0 仅为 1.85 nm。

层间阳离子有无或性质如何还将大大地影响矿物的物理性质。一般而言,含层间阳离子的矿物单元层间键力较强,因而硬度和弹性较大、解理与滑感较差、相对密度及离子交换性较强;若四面体片中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 代换较多而层间阳离子价态较高时,上述物性效应增强,弹性向脆性转化。例如,滑石 $(\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$ 无层间阳离子,其硬度为 1,解理片具挠性,滑感较强,相对密度为 2.58 ~ 2.83;金云母 $(\text{K}[\text{Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2])$ 层间含 K^+ ,其硬度 2 ~ 3,解理片具弹性,相对密度为 2.7 ~ 2.85;黄绿蛭云母 $(\text{Ca}[\text{Mg}_3[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2])$ 层间含 Ca^{2+} ,其弹性消失而脆性增强。

6. 粘土矿物及其特性

粘土矿物(clay mineral)是指粒径小于 2 μm 的层状结构硅酸盐矿物。粘土矿物在农业、工业、地质找矿及环境研究等许多方面都有着极其重要的意义。

粘土矿物是土壤的主要组成成分之一。土壤中粘土矿物的类型、含量和聚集状态对土壤储纳水分、空气、营养元素、微生物及有机质等方面的能力影响巨大,是土壤质量评价的重要指标。

粘土矿物因其颗粒细微、比表面积巨大并存在特征的结构层间域,因而具有明显的吸附性、膨胀性、可塑性、烧结性和离子交换性等特殊性能,在工业的许多部门得到广泛应用。由于颗粒越细小、结构越无序、缺陷越丰富,粘土矿物的活性越好,所以如何增加矿物的细度和比表面积,“破坏”矿物的结构,制造晶格缺陷,是粘土矿物深加工的重要课题。

各类热液矿床中均存在交代蚀变成因的粘土矿物。粘土矿物的类型、含量、多型及分布等是指示成矿流体性质、迁移途径,以及矿床类型、规模、剥蚀程度的矿物标型。粘土矿物还是表生作用的产物,在第四纪沉积物中的粘土矿物也是环境变迁的有效标志。

蛇纹石-高岭石族

本族矿物的结构单元层为 TO 型,层间无物。由于高岭石和蛇纹石的八面体片分别为二八面体型和三八面体型,在物性、成因方面有较大的差别,因而将它们划为一个族的两个亚族。

蛇纹石亚族

蛇纹石亚族包括 5 个主要的同质多象变体,分别称为正、斜、副纤蛇纹石,利蛇纹石和叶蛇纹石,它们的结构差异主要在于为协调四面体片与八面体片而实现的不同结构变形。

利蛇纹石 (Lizardite)、叶蛇纹石 (Antigorite)、纤蛇纹石 (Chrysotile)

【化学组成】 $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。 MgO 含量为 43.6%, SiO_2 含量为 43.4%, H_2O 含量为 13.0%。代替 Mg 的有 Fe, Mn, Cr, Ni, Al 等,从而可以形成相应的成分变种。

【晶体结构】主要为单斜晶系;TO 型-三八面体型层状结构。 Cm , $C2$ 或 $C2/m$; $a_0 = 0.53 \text{ nm}$, $b_0 = 0.92 \text{ nm}$, $c_0 = n \times 0.73 \text{ nm}$ (n 为不同多型中的重复层数); $\beta = 90^\circ \sim 93^\circ$; $Z = 2$ 。蛇纹石理想的四面体片 $b_0 = 0.195 \text{ nm}$, 八面体片 $b_0 = 0.945 \text{ nm}$; 因为 $a = b/\sqrt{3}$, 故 a 轴方向也有差异。为协调二者的差异,可通过 3 种方式:以 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 代替八面体片中较大的 Mg^{2+} , 代替四面体片中较小的 Si^{4+} , 由此形成板状结构的利蛇纹石;使八面体片和四面体片变形,形成波状褶皱结构的叶蛇纹石(图 19-55);四面体片在内八面体片在外卷曲,形成管状结构的纤蛇纹石(图 19-56)。三个矿物种的结晶学特征如表 19-6。

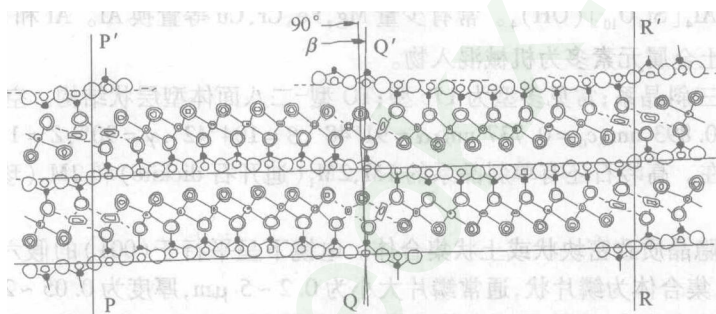
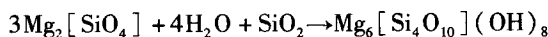


图 19-55 叶蛇纹石的交替反向波状弯曲结构
(据潘兆橐等,1993)

【形态】对称型 $2/m$; 单晶体极罕见,纤蛇纹石多为纤维状集合体(称温石棉),利蛇纹石和叶蛇纹石为细粒或致密块状集合体。有时表面现波状揉皱。

【物理性质】深绿、黑绿、黄绿等各种色调的绿色,常见青、绿斑驳如蛇皮。铁的代入使颜色加深、密度增大。油脂或蜡状光泽,纤维状者呈丝绢光泽。硬度 2.5~4。相对密度为 2.2~3.6。除纤维状者外,解理 $\{001\}$ 完全。

【成因产状】形成于富 Mg 岩石如橄榄岩、辉石岩或白云岩的中温热液交代作用和矽卡岩化晚期。反应式为:



我国四川石棉县的温石棉纤维最长可达 2 m。

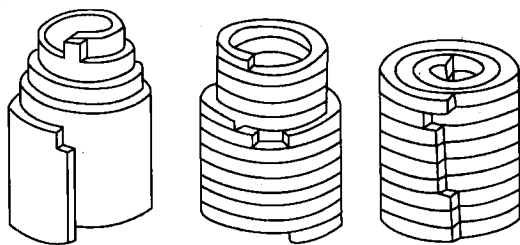


图 19-56 纤蛇纹石的卷曲管状结构
(据潘兆橐等,1993)

表 19-6 蛇纹石矿物种的结构特征

矿物种	晶系	a_0/nm	b_0/nm	c_0/nm	β	单位晶胞内重复层数	纤维轴
利蛇纹石(1M)	单斜	0.513	0.920	0.731	$\approx 90^\circ$	1	
(斜)叶蛇纹石	单斜	0.530	0.920	0.746	$91^\circ 24'$	1	
纤蛇纹石	斜纤蛇纹石($2M_1$)	单斜	0.534	0.925	$93^\circ 10'$	2	//a
	正纤蛇纹石($2O_1$)	斜方	0.534	0.920	90°	2	//a
	副纤蛇纹石	斜方	0.530	0.924	90°	2	//b

(据潘兆璁等,1993)

【鉴定特征】纤维状或块状、颜色、光泽、硬度、产状。蛇纹石矿物种的鉴别可通过扫描电镜、X 射线衍射分析、热分析等精确测定。

【主要用途】温石棉的抗拉强度比角闪石石棉高,被广泛用于建筑、化工、医药、冶金等部门。非石棉状蛇纹石具耐热、耐磨、隔音、质轻等特点,可作不吸水、不燃烧、热绝缘性好、热容量大的高强特种材料或建筑石料。我国辽宁岫岩县出产的岫玉以蛇纹石为主要矿物。

高岭石亚族

高岭石(Kaolinite)

【化学组成】 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_4$ 。常有少量 Mg, Fe, Cr, Cu 等置换 Al。Al 和 Fe^{3+} 置换 Si 的数量很低。碱及碱土金属元素多为机械混入物。

【晶体结构】三斜晶系;常见多型为 1Tc 型;TO 型-二八面体型层状结构。空间群 $C_1^1 - P1$; $a_0 = 0.154 \text{ nm}$, $b_0 = 0.893 \text{ nm}$, $c_0 = 0.737 \text{ nm}$; $\alpha = 91^\circ 48'$, $\beta = 104^\circ 42'$, $\gamma = 90^\circ$; $Z = 1$ 。层间域没有阳离子或水分子存在。高岭石还有单斜晶系的 1M, $2M_1$ (迪开石 dickite) 和 $2M_2$ (珍珠石 nacrite) 等多型。

【形态】多为隐晶质致密块状或土状集合体。电镜下呈平行于(001)的假六方板状、半自形或他形片状晶体,集合体为鳞片状,通常鳞片大小为 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$,厚度为 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

【物理性质】纯者白色,因含杂质可染成深浅不同的黄、褐、红、绿、蓝等各种颜色;致密块体呈土状光泽或蜡状光泽。 $\{001\}$ 极完全解理。硬度 $2.0 \sim 3.5$ 。相对密度 $2.60 \sim 2.63$ 。土状块体具粗糙感,干燥时具吸水性(粘舌),湿态具可塑性,但不膨胀。阳离子交换性能差,只能由颗粒边缘的破键而引起微量交换。

【成因产状】是分布最广的粘土矿物。主要由富铝硅酸盐的火成岩和变质岩,在酸性介质中经受风化作用或低温热液交代变化而形成。钾长石风化成高岭石的反应式为: $4\text{K}[\text{AlSi}_3\text{C}_6] + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 + 8\text{SiO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ 。我国江西景德镇的高岭(山名)产优质高岭石,在国内外久享盛名。

【鉴定特征】致密土状块体易于以手捏碎成粉末,粘舌,加水具可塑性。灼烧后与硝酸钴作用呈 Al 反应(蓝色)。也可据差热曲线和热失重曲线精确鉴定。

【主要用途】用途十分广泛,是陶瓷、造纸、玻璃、耐火材料和功能材料的原料,橡胶、塑料、合成沸石分子筛的填料。

滑石-叶蜡石族

包括滑石和叶蜡石。二者均为 TOT 型,层间无物。但滑石为三八面体型结构,叶蜡石为二八面体型结构,二者成因差异也很明显。

滑石(Talc)

【化学组成】 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。MgO 含量为 31.72%, SiO_2 含量为 63.12%, H_2O 含量为

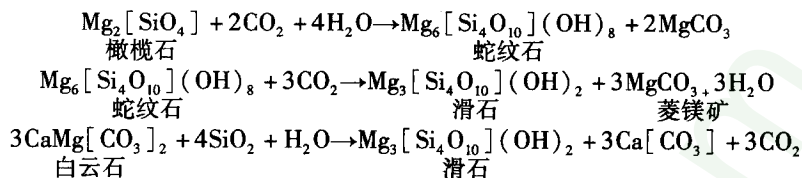
4. 76%。Si 有时被 Al 代替, Mg 可被 Fe, Mn, Ni, Al 代替。

【晶体结构】单斜晶系;多型以 2M1 型较为可能;TOT 型-三八面体型层状结构。空间群 $C_{2h}^6 - C2/c$ 或 $C_2^4 - Cc$; $a_0 = 0.527 \text{ nm}$, $b_0 = 0.912 \text{ nm}$, $c_0 = 1.855 \text{ nm}$; $\beta = 100^\circ$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。假六方或菱形板片状微细晶, 很少见; 常呈致密块状集合体。

【物理性质】白色或其他浅色; 玻璃光泽, 解理面珍珠光泽和晕彩。硬度 1; 解理 $\{001\}$ 极完全; 块状者贝壳状断口; 解理薄片具挠性。相对密度为 2.58 ~ 2.83。具滑腻感和良好滑润性能。

【成因产状】是富镁质超基性岩、白云岩、白云质灰岩经热液交代的产物。其反应式如下:



我国辽宁、山东等地盛产滑石, 辽宁滑石以其规模和质量闻名于世。

【鉴定特征】低硬度、具滑感、片状异种具极完全解理。与叶蜡石相似, 区别在于用硝酸钴法, 滑石灼烧后与硝酸钴作用变为玫瑰色, 而叶蜡石则成蓝色。酸度法试验是更为简便的办法, 在素瓷板上滴上一滴水, 以矿物碎块轻磨约半分钟获得乳浊状的水溶液, 用石蕊试纸定性地检验其酸碱性, 滑石呈碱性 (pH 约为 9), 叶蜡石呈酸性 (pH 约为 6)。

【主要用途】广泛用于陶瓷、造纸、涂料、塑料、橡胶、化妆品等行业, 块滑石瓷具有良好的介电性能和机械强度, 是一种高频电瓷绝缘材料; 滑石还用于滑润剂及镁质化肥的生产。还作为凝剂处理造纸废水。作为中药可利水通便、清热解暑、收湿。

叶蜡石 (Pyrophyllite)

【化学组成】 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。 Al_2O_3 含量为 28.3%, SiO_2 含量为 66.7%, H_2O 含量为 5.0%。 Al^{3+} 可被少量 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} 代替, 可有少量 Al 代替 Si。有时含 K, Na, Ca。

【晶体结构】单斜和三斜晶系; TOT 型-二八面体型层状结构 (图 19-57); 单斜多型 2M 较常见; 空间群 $C_{2h}^6 - C2/c$; $a_0 = 0.515 \text{ nm}$, $b_0 = 0.892 \text{ nm}$, $c_0 = 1.895 \text{ nm}$; $\beta = 99^\circ 55'$; $Z = 2$; 三斜多型 1Tc: 空间群 $C_i^1 - P\bar{1}$; $a_0 = 0.5173 \text{ nm}$, $b_0 = 0.8960 \text{ nm}$, $c_0 = 0.9360 \text{ nm}$; $\alpha = 91.2^\circ$, $\beta = 100.4^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。常呈叶片状、鳞片状或隐晶致密块体, 有时呈放射叶片状集合体。

【物理性质】白色或淡灰、浅绿、浅黄色; 玻璃光泽, 致密块状者油脂光泽, 解理面珍珠光泽。硬度 1 ~ 1.5; $\{001\}$ 极完全解理; 隐晶质致密块体具贝壳状断口, 解理片具挠性。相对密度为 2.65 ~ 2.90。有滑感。

【成因产状】由富铝的酸性喷出岩、凝灰岩 (我国福建寿山、浙江青田) 或酸性结晶片岩经热液交代而成, 在低温热液含金石英脉中也有出现。

【鉴定特征】与滑石相似, 区别方法见滑石一节。

【主要用途】是寿山石、青田石及田黄等玉石的主要矿物, 用作雕刻工艺品和印章。普通者用作陶瓷原料, 耐火材料, 玻纤原料, 造纸、橡胶、化工农药的填料或载体, 航天工业的密封材料, 合成金刚石的反应腔。

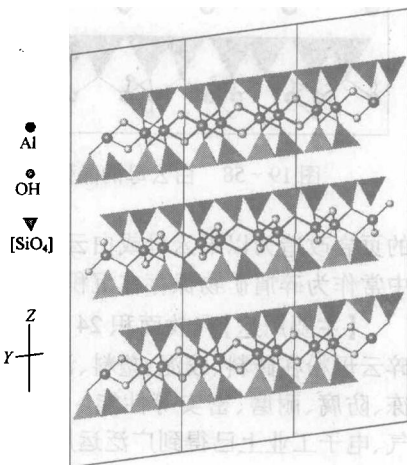


图 19-57 叶蜡石的晶体结构

云 母 族

本族矿物都为 TOT 型层状结构。由于 T 层中有 Al^{3+} 置换 Si^{4+} , 具层电荷, 故层间域有大阳离子 K^+ 和 Na^+ 等。层间阳离子位于四面体片六方环的中轴线上, 与上下各 6 个 O^{2-} 均能接触, 配位数为 12。该 12 次配位多面体受力后作弹性形变, 撤除应力后自形复原, 故本族矿物的解理片均具弹性。由于具层间阳离子, 相邻单元层结合力较强, 故硬度较大。

据八面体片中阳离子种类及占位分为三八面体型和二八面体型两个亚族。

白云母亚族

属二八面体型, 包括白云母、铬云母和海绿石等矿物。

白云母 (Muscovite)

【化学组成】 $\text{K} \{ \text{Al}_2 [\text{AlSi}_3 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \}$ 。 K_2O 含量为 11.8%, Al_2O_3 含量为 38.4%, SiO_2 含量为 45.3%, H_2O 含量为 4.5%。类质同象代替较广泛, 常见 Ba, Na, Rb, Fe^{3+} , Cr 等, 形成多种成分变种, 如钡白云母、铬云母; 当 $n(\text{Si}):n(\text{Al}) > 3:1$, 称多硅白云母 (phengite)。

【形态】对称型 $2/m$ 。假六方板状、短柱状; 集合体呈片状、鳞片状; 呈极细小鳞片状集合体并具丝绸光泽者, 称绢云母 (sericite)。

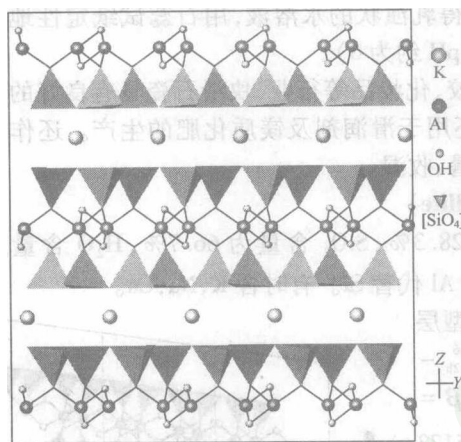


图 19-58 白云母的晶体结构

【晶体结构】单斜晶系; 常见 $2M1$ 多型; TOT 型-二八面体型层状结构 (图 19-58); 空间群 $C_{2h}^6 - C2/c$; $a_0 = 0.519 \text{ nm}$, $b_0 = 0.900 \text{ nm}$, $c_0 = 2.010 \text{ nm}$; $\beta = 95^\circ 11'$; $Z = 4$ 。

【物理性质】无色透明, 含杂质者呈淡灰、浅绿等色; 玻璃光泽, 解理面珍珠光泽; 硬度 2.5; $\{001\}$ 极完全解理; 薄片具弹性; 相对密度为 2.76 ~ 3.00, 具良好电绝缘性。

【成因产状】广泛分布于花岗岩和伟晶岩; 高温气成-热液交代长石常形成大量白云母并与石英共生: $6\text{K} [\text{Al}_3 \text{Si}_3 \text{O}_8] (\text{钾长石}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 = 2\text{K} \{ \text{Al}_2 [\text{AlSi}_3 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \} + 12\text{SiO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$; 中温热液交代长石和泥质岩形成绢云母, 是寻找热液矿床的标志; 区域变质作用可将由各种粘土矿物组成的

页岩改造为以绢云母或白云母为主的千枚岩、绢云母片岩、白云母片岩等; 在风化、搬运过程中常作为碎屑矿物保存在沉积物中, 但其单元层间 K^+ 常部分淋失, 由 H_3O^+ 代替, 形成水白云母。

【主要用途】有效面积 24 cm^2 者, 主要用于电器、电子、航空航天等工业和尖端科技领域。碎云母粉在砖料、胶泥、塑料、油漆、织品颜料等各方面用作填料、混合料, 可大大改变制品的抗冻、防腐、耐磨、密实等性能。白云母粉和玻璃粉混合可制成云母陶瓷; 还可制成云母纸, 在电气、电子工业上已得到广泛运用。超细白云母粉应用化妆品中。

海绿石 (Glauconite)

【化学组成】 $\text{K}_{1-x}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2$ 其成分不很固定, 与白云母相比, 主要有以下不同: 层间阳离子数量不足, 可有 Na 进入, K_2O 含量一般为 4% ~ 9.5%; 四面体片中 Al 代替 Si 的数量少; 八面体片中以 Fe^{3+} 为主, 其次为 Al, Fe^{2+} , Mg^{2+} 。

【晶体结构】单斜晶系; 常见 $1M$ 多型, 也有 $1M_d$ 和 $3T$ 多型; TOT 型-二八面体型层状结构; 空间群 $C_{2h}^6 - C2/m$; $a_0 = 0.525 \text{ nm}$, $b_0 = 0.909 \text{ nm}$, $c_0 = 1.003 \text{ nm}$; $\beta = 100^\circ$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。假六方细粒极少见; 常呈极细小的晶粒集成直径 1 至数毫米的圆

粒,散布于砂岩、粘土岩或石灰岩中。

【物理性质】蓝绿色、暗绿色至绿黑色;光泽暗淡。硬度 2~3;性脆。相对密度为 2.2~2.8。易被 HCl 溶解。

【成因产状】为典型的浅海相沉积产物,见于砂岩、碳酸盐岩(泥灰岩、石灰岩)、粘土岩、磷块岩及绿色淤泥和砂中。

【鉴定特征】据颜色、形态和产状可初步识别。

【主要用途】作钾肥、硬水软化剂;纯净者可作颜料;海相沉积标型。

黑云母亚族

属三八面体型,包括黑云母、金云母、锂云母等矿物种。

黑云母(Biotite)-金云母(Phlogopite)

【化学组成】 $K\{(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}-K\{Mg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$ 。完全类质同象系列。当 $n(Mg):n(Fe) < 2:1$ 时为黑云母,当 $n(Mg):n(Fe) > 2:1$ 时为金云母。可有 Na, Ca, Rb, Cs, Ba 代替 K;有 Al 和 Fe^{3+} 代替 Mg, Fe, Ti, Mn, Li;有 F 和 Cl 代替 OH。

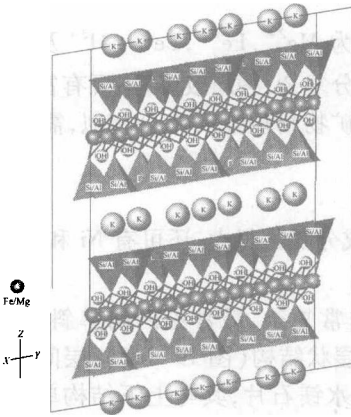


图 19-59 黑云母的晶体结构

【晶体结构】单斜晶系;常见 1M 多型;TOT 型-三八面体型层状结构(图 19-59);空间群 C_3^2-Cm ; $a_0 = 0.53 \text{ nm}$, $b_0 = 0.92 \text{ nm}$, $c_0 = 1.02 \text{ nm}$; $\beta = 100^\circ$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。假六方板状或锥形短柱状。云母律双晶。片状或鳞片状集合体。

【物理性质】黑云母以黑、深褐色为主,富 Ti 者浅红褐色,富 Fe^{3+} 者绿色;金云母以棕色、浅黄色为主。玻璃光泽,解理面呈珍珠光泽;硬度 2.5;{001} 极完全解理;相对密度金云母为 2.7~2.85,黑云母为 3.02~3.12。

【成因产状】黑云母产于基、中、酸、碱各种侵入岩及伟晶岩、接触变质岩和区域变质岩;受热液作用可蚀变为绿泥石、白云母和绢云母等;受风化易分解为水黑云母、蛭石、高岭石。金云母产于超基性侵入岩、伟晶岩及酸性侵入体与富铁贫硅碳酸盐岩接触交代带,与透辉石、镁橄榄石、尖晶石等共生。

【主要用途】黑云母细片常用作云母沥青毡等建材充填物。金云母的用途与白云母相当,其热稳定性优于白云母(三八面体型矿物比二八面体型矿物的热稳定性高),具耐酸、耐碱、耐化学腐蚀、耐各种射线辐射的性能;但化学稳定性不如白云母,抗拉、抗压、抗剪强度较白云母低。

锂云母(Lepidolite)

又称鳞云母。

【化学组成】 $K\{Li_{2-x}Al_{1+x}[Al_{2x}Si_{4-2x}O_{10}](F,OH)_2\}$ 。其中, $x = 0 \sim 0.5$ 。置换 K 的有 Na, Rb, Cs;置换 Li 和 Al 的有 Fe^{2+} , Mn, Ca, Mg 和 Ti。Li 含量与 F 含量成正比。一般将 Li_2O 含量高于 35% 的列入锂云母范围,低于这一含量者称为锂白云母;富铁的称为铁锂云母,为锂云母-黑云母的过渡产物。

【晶体结构】TOT 型-三八面体型层状结构(图 19-60)。晶系、空间群、晶胞参数依多型而不同,见表 19-7。

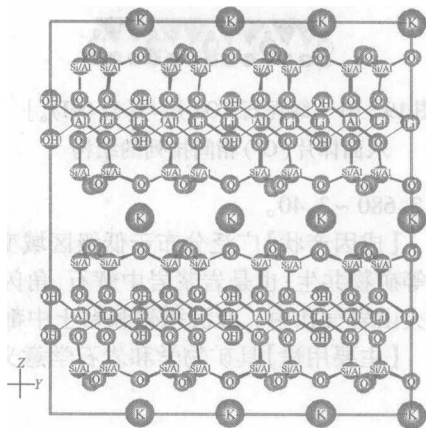


图 19-60 锂云母的晶体结构

表 19-7 不同多型锂云母的晶体结构

多型	对称	a_0/nm	b_0/nm	c_0/nm	β	空间群
1M	单斜	0.53	0.92	1.02	100°	Cm 或 $C2/m$
2M ₂	单斜	0.92	0.53	2.00	98°	$C2/c$
3T	三方	0.53	—	3.00	—	$P3_112$ 或 $P3_212$

(据潘兆麟等,1993)

【形态】假六方板状晶体少见。常成细小鳞片状集合体,故又名鳞云母。

【物理性质】玫瑰色、浅紫色,有时为白色;含锰时呈桃红色。风化后有些成暗褐色,透明,玻璃光泽,解理面珍珠光泽。硬度 2~3;{001} 极完全解理;薄片具弹性。相对密度为 2.8~2.9。

【成因产状】主要产于花岗伟晶岩,与长石、石英、锂辉石、白云母、电气石等共生。

【主要用途】是提取稀有金属锂及 Rb 和 Cs 的主要原料。细粒集合体可作玉石材料(工艺名为丁香紫)。也可用于陶瓷工业。

绿泥石族

本族矿物的化学通式为 $Y_x[T_4O_{10}](OH)_8$ 。其中 Y 主要为 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 及少量 Mn^{2+} , Cr^{3+} , Li^+ 等;T 主要为 Si^{4+} 和 Al^{3+} , $x=5\sim6$ 。本族矿物成分复杂,种属较多,主要有富镁的“正绿泥石”类和富铁且多为胶状的“鳞绿泥石”类。由于本族矿物物理性质十分相似,需 X 射线衍射和化学分析才能区别,以下统一以“绿泥石”进行描述。

绿泥石 (Chlorite)

【化学组成】 $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al)_6[(Si, Al)_4O_{10}](OH)_8$ 。成分变化很大,还可有 Ni 和 Cr 等进入八面体片。

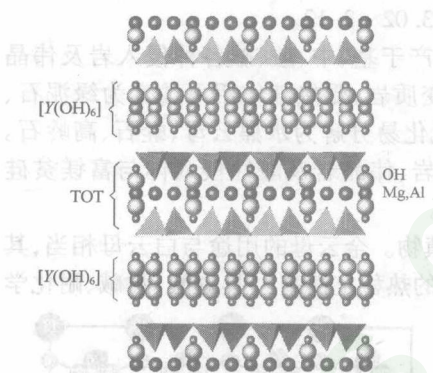


图 19-61 绿泥石 TOT 层与 $[Y(OH)_6]$ 八面体片(O')相间排列的结构

【晶体结构】多型非常复杂,最常见的属单斜晶系;TOT 型-三/二八面体型层状结构(图 19-61),层间域为 $[Y(OH)_6]$ 八面体片(称水镁石片,其与上下结构单元层的键力弱于云母之离子键,强于滑石之分子键,故无弹性亦无滑感);空间群 $C_{2h}^3 - C2/m$; $a_0=0.52\text{ nm}$, $b_0=0.9261\text{ nm}$, $c_0=1.43\text{ nm}$; $\beta=97^\circ$; $Z=4$ 。

【形态】假六方片状或板状,少数呈桶状,但晶体少见。常呈鳞片状集合体、土状集合体。依云母律或绿泥石律成双晶。

【物理性质】富镁者浅蓝绿色,富铁者深绿到黑绿色,含锰者浅褐、橘红色,含铬者浅紫到玫瑰色;条痕无色;玻璃光泽,解理面珍珠光泽。硬度 2~2.5,随含铁量增加可达 3;{001} 完全解理;解理片具挠性。相对密度

为 2.680~3.40。

【成因产状】广泛分布于低级区域变质的绿片岩相岩石中,与钠长石、绿帘石、阳起石、方解石等矿物共生;也是岩浆岩中辉石、角闪石、黑云母等富铁镁矿物受热液蚀变的次生矿物;常见于火山岩气孔中。在沉积岩和粘土中都有产出。

【主要用途】具矿物学和岩石学意义,也能指示矿化。

伊利石族

伊利石 (Illite)

【化学组成】 $K_{0.65}\{Al_2[Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10}](OH)_2\}$ 。K₂O 含量约为 6%, Al₂O₃ 含量为 25%~

23% ;H₂O 含量可达 8% ~9% 。成分不定。层间阳离子以 Na⁺ 为主时称钠伊利石。

【晶体结构】单斜晶系。TOT 型-二八面体型层状结构。 $a_0 \approx 0.52 \text{ nm}$, $b_0 \approx 0.90 \text{ nm}$, $c_0 \approx 1.00 \text{ nm}$; $\beta = 96^\circ$; $Z = 2$ 。

【形态】显微鳞片状或致密块状。

【物理性质】白色,有时带黄、褐、绿等色调;致密块状者呈油脂光泽。硬度 2 ~3; {001} 完全解理;贝壳状断口;有滑感;片状伊利石的弹性比白云母低(层间阳离子少,键力减弱)。相对密度为 2.5 ~2.8。

【成因产状】为云母片岩、片麻岩及中、酸性火成岩等的表生风化和热液蚀变产物。

【主要用途】粘土的重要组成矿物,陶瓷工业的原料。

埃洛石族

埃洛石 (Halloysite)

又名多水高岭石、叙永石。

【化学组成】 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ 。SiO₂ 含量为 40.9%, Al₂O₃ 含量为 34.66%, H₂O 含量为 24.44%。 $w(\text{Al}_2\text{O}_3):w(\text{SiO}_2) = 1.00:1.65 \sim 1.00:2.20$ 。混入物有 Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Na⁺, K⁺ 等, H₂O 的含量有变化,但不超过 4H₂O。变种有铁埃洛石、铜埃洛石、铬埃洛石及镍埃洛石(含 NiO₂ 约 2.5%)。

【晶体结构】单斜晶系;TO 型-二八面体型层状结构,相当于高岭石结构单元层间为一个水分子层(图 19-62);空间群 $C_2^2 - Cm$ 。 $a_0 = 0.515 \text{ nm}$, $b_0 = 0.89 \text{ nm}$, $c_0 = 1.01 \sim 1.025 \text{ nm}$; $\beta = 100^\circ 12'$; $Z = 1$ 。由于埃洛石结构中的硅氧四面体片里的 O 层大小($a_0 = 5.14$, $b_0 = 0.893 \text{ nm}$)与 Al—O(OH)八面体片中 OH 层的大小($a_0 = 5.06$, $b_0 = 0.862 \text{ nm}$)有差异,同时结构单元层之间被水分子层形成的弱键所联系,使得结构层结合时卷曲呈管状。在高岭石结构中,结构层的叠置是有规则的,而且其间有强的氢键联系,所以高岭石不发生卷曲。

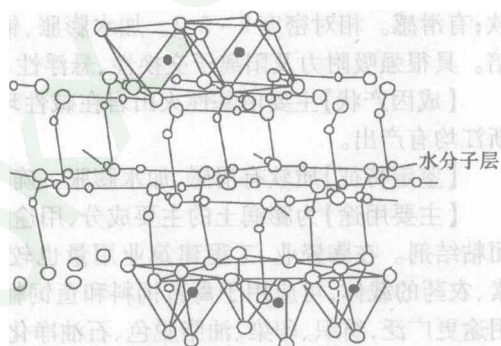


图 19-62 埃洛石的晶体结构
(据潘兆槽等,1993)

【形态】对称型 m 。单体呈管状平行 a 或 b 延伸(空管外径 40 ~190 nm,内径 20 ~100 nm)。部分水析出后小管展开成伸长的薄板状或针状(称变水高岭石)。为致密块状、土状、粉末状集合体。

【物理性质】带各种色调的白色,有时呈淡天蓝色;土状光泽至蜡状光泽;透明,脱水后半透明或不透明。硬度 1 ~2.5;致密块状者土状或贝壳状断口。粘舌。具滑感。相对密度为 2.0 ~2.6。离子交换能力不如蒙脱石(只发生在颗粒边缘),但比变水高岭石稍强。无膨胀性。失水后不再吸水。

【成因产状】主要以透镜体状、结核状产于氧化带,与高岭石、钠明矾石、三水铝石、一水硬铝石、水铝英石等伴生。推测生成于较酸性介质条件下。

【主要用途】是陶瓷工业原料。含铬、镍等的变种可作为铜、铬、镍矿床开采。

蒙脱石-蛭石族

本族矿物的晶体结构为 TOT 型,四面体片中部分 Si⁴⁺ 被 Al³⁺ 置换后出现层电荷,层间域充填有 Na⁺ 和 Ca²⁺ 等阳离子和水分子, c_0 随水含量而变化。

本族矿物依八面体片中的阳离子性质和占位情况分为二八面体型的蒙脱石亚族和三八面

体型的蛭石亚族。

蒙脱石亚族

蒙脱石亚族包括蒙脱石、贝得石 (beidellite, $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_n\{\text{Al}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$) 和绿脱石 (nontronite, $\text{Na}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_n\{\text{Fe}_2^{3+}[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$) 等矿物, 均为单斜晶系, 以蒙脱石最常见。

蒙脱石 (Montmorillonite)

又称微晶高岭石或胶岭石。

【化学组成】 $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_n\{(\text{Al}, \text{Mg})_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$ 。据层间阳离子的种类, 分为钠蒙脱石、钙蒙脱石等成分变种。 H_2O 写在前面, 表示 H_2O 与可交换阳离子一起充填在层间域里。层间水的含量取决于层间阳离子的种类及环境的湿度和温度。水分子以层的形式吸附于结构层之间, 可多达四层。

【晶体结构】单斜晶系; TOT 型-二八面体型层状结构。空间群 $C_{2h}^3 - C2/m$; $a_0 = 0.523 \text{ nm}$, $b_0 = 0.906 \text{ nm}$, $c_0 = 0.96 \sim 2.05 \text{ nm}$ (层间水分子有 1~4 层); β 近于 90° 。当层间加入有机分子时, c_0 可达 4.8 nm 左右。

【形态】电子显微镜下为片状、板状或纤维状。常呈土状、隐晶质块状集合体。

【物理性质】白色, 有时为浅灰、粉红、浅绿色。硬度 2~2.5; 鳞片状者 (001) 完全解理; 甚柔软; 有滑感。相对密度 2~2.7。加水膨胀, 钠蒙脱石可膨胀 20~30 倍, 钙蒙脱石膨胀几至十几倍。具很强吸附力及阳离子交换性、悬浮性、热稳定性、可塑性和粘结性。

【成因产状】主要由基性火山岩在碱性环境中风化或热液蚀变而成, 我国东北、河北、河南、浙江均有产出。

【鉴定特征】质软有滑感, 加水膨胀。确切鉴定需结合 X 射线分析、热分析和化学分析等。

【主要用途】为膨润土的主要成分, 用途多达 400 余种, 主要是钻井泥浆、铸造型砂和铁矿球团粘结剂。在陶瓷业、工程建筑业用量也较大; 在农业上可制作膨润土碳酸氢铵化肥, 可做尿素、农药的载体, 可应用于禽畜饲料和鱼饲料加工, 应用于土壤改良, 增产效果显著; 精深加工后用途更广泛, 纺织、印染、油脂脱色、石油净化、医药卫生、橡胶、洗涤剂、高级化妆品、食品、轻工、造纸、卷烟、味精处理等行业都有蒙脱石的应用。治腹泻的“思密达”就是蒙脱石的提纯品。

蛭石亚族

蛭石亚族包括蛭石、皂石 (saponite, $(\text{Ca}/2, \text{Na})_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_4\{(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$), 锂皂石 (hectorite, $\text{Na}_{0.3}\{(\text{Mg}, \text{Li}^+)_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2\}$, 单斜晶系)、斯皂石 (stevensite, $(\text{Ca}/2)_{0.3}\{\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$, 单斜晶系) 等矿物种, 以蛭石最常见。

蛭石 (Vermiculite)

【化学组成】 $(\text{Mg}, \text{Ca})_{0.3-0.45}(\text{H}_2\text{O})_n\{(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2\}$ 。化学成分复杂多变。四面体片中 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 代 Si^{4+} 是层电荷产生的主要原因。电荷的补偿一方面靠八面体片中 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 代 Mg^{2+} , 另一方面靠层间阳离子, 层间阳离子以 Mg^{2+} 为主, 也可以有 Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , $(\text{H}_3\text{O})^+$, 还可以有 Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , Ba^{2+} 等。层间水的含量取决于层间阳离子水合能力及环境温度和湿度。具水合能力高的 Mg^{2+} , 在正常的温度和湿度下, 单位化学式可含水分子 4~5 个; 但阳离子为水合能力弱的 Cs^+ 时, 几乎不含水分子。层间水含量最大时约相当于双分子层。

【晶体结构】单斜晶系; TOT 型-三/二八面体型层状结构 (图 19-63); 空间群 $C_2^2 - Cc$; $a_0 = 0.53 \text{ nm}$, $b_0 = 0.92 \text{ nm}$, $c_0 = 2.89 \text{ nm}$; $\beta = 97^\circ$; $Z = 4$ 。层间水分子中一部分围绕阳离子成水合络离子 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 另一部分呈游离状态。部分脱水后可重新吸水, 但完全脱水后很难再吸水。

【形态】对称型 m 。粗粒蛭石多由黑云母、金云母等转变而来, 保留云母的片状晶形, 细粒者

成土状与其他粘土矿物混在一起,极难区分。

【物理性质】黄褐、金黄,有时带绿色;油脂或珍珠光泽。硬度 1~1.5; $\{001\}$ 完全解理,解理片微具或不具弹性。相对密度为 2.4~2.7。灼热时,层间水分子汽化压力使结构层被迅速撑开,体积膨胀并弯曲如水蛭。膨胀后,体积增大 15~40 倍,相对密度减小到 0.6~0.9。

【成因产状】主要由黑云母或金云母经热液蚀变或风化而成,基性岩受酸性岩浆热变质也可形成。

【鉴定特征】以无弹性、加热具膨胀性可与粗粒云母相区别;细粒者需 X 射线、差热分析等鉴别。

【主要用途】其良好的阳离子交换性和吸附性被用于土壤改良,作肥料、杀虫剂、放射性和毒重元素及油污的吸附剂。膨胀蛭石可作轻质、保温、隔热、隔音、防火等材料。

坡缕石族

本族矿物的硅氧骨干属层链过渡型,包括坡缕石(凹凸棒石)、海泡石。

坡缕石(Palygorskite)

沉积成因者称凹凸棒石。

【化学组成】 $(\text{Mg}, \text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。化学组成中类质同象混入物有 Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} 等,富 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的变种称为铝坡缕石和铁坡缕石。

【晶体结构】单斜晶系;TOT 型-层链过渡型结构(图 19-64);空间群 $C_{2h}^3 - P_2/m$ 。 $a_0 = 1.34 \text{ nm}$, $b_0 = 1.80 \text{ nm}$, $c_0 = 0.52 \text{ nm}$; $\beta = 90^\circ \sim 93^\circ$; $Z = 2$ 。

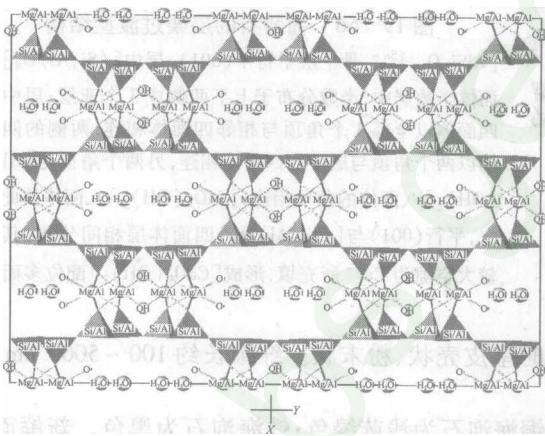


图 19-64 坡缕石的 TOT 型-层链过渡型结构

四面体片中活性氧的指向沿 b 轴周期性反转;两层四面体片间的活性氧与活性氧相对,与 $(\text{OH})^-$ 一起成紧密堆积,阳离子 (Mg, Al) 充填其八面体空隙,构成沿 c 轴无限延伸的 TOT 带,带宽相当于辉石链的 2 倍 ($b_0 = 2 \times 0.9 \text{ nm}$);惰性氧与惰性氧相对的位置成为宽大的通道,其中有沸石水和结晶水充填,结晶水位

于八面体带的边缘与阳离子配位;由此形成的层平行于 $b-c$ 轴,链平行于 c 轴

【形态】纤维状或土状集合体。

【物理性质】灰白、浅绿或浅褐色。硬度 2~3;具 $\{011\}$ 解理;裂片能弯曲。相对密度为

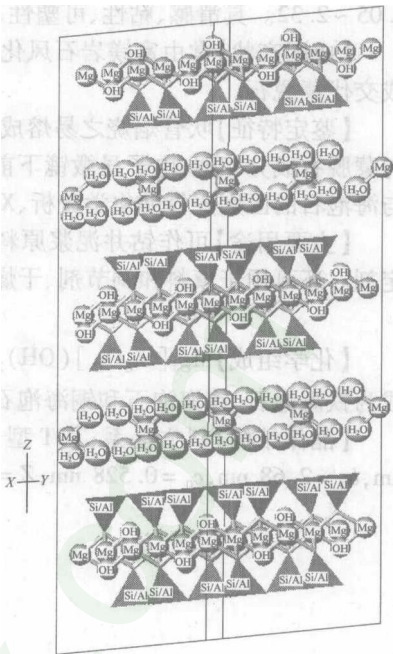
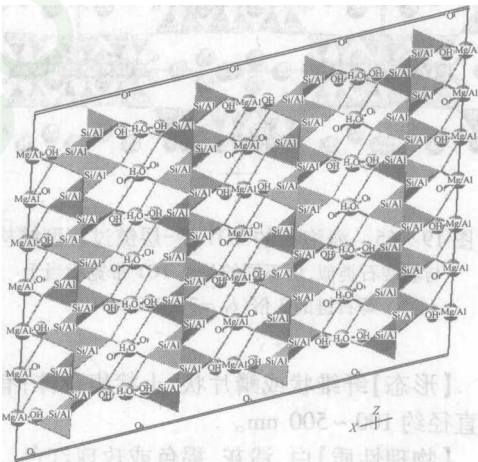


图 19-63 蛭石的晶体结构



2. 05 ~ 2. 32。具滑感、粘性、可塑性、吸水性、吸附性和阳离子交换性。

【成因产状】常由富镁岩石风化或热液蚀变而成,亦可为浅水沉积产物。可见与蒙脱石共生或交代蒙脱石。

【鉴定特征】吹管焰烧之易熔成淡黄色泡沫玻璃;在热硫酸中分解,形成 SiO_2 残骸。坡缕石与蒙脱石成分相似,电子显微镜下前者为长柱状或针状,后者为细叶片状或细鳞片状。坡缕石与海泡石的区别要借助化学分析、X 射线结构分析及光学性质测定。

【主要用途】可作钻井泥浆原料、吸附剂、脱色剂、净化剂、过滤剂、催化剂载体和稠化剂、稳定剂。还可用于填料和调节剂、干燥剂、建筑隔音、隔热材料等。

海泡石 (Sepiolite)

【化学组成】 $\text{Mg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。八面体中的 Mg^{2+} 可被 Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 替代,成为铁海泡石、镍海泡石和铜海泡石等成分变种。

【晶体结构】斜方晶系;TOT 型-层链过渡型结构(图 19 - 65);空间群 $D_{2h}^6 - \text{Pncn}$; $a_0 = 1.34 \text{ nm}$, $b_0 = 2.68 \text{ nm}$, $c_0 = 0.528 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

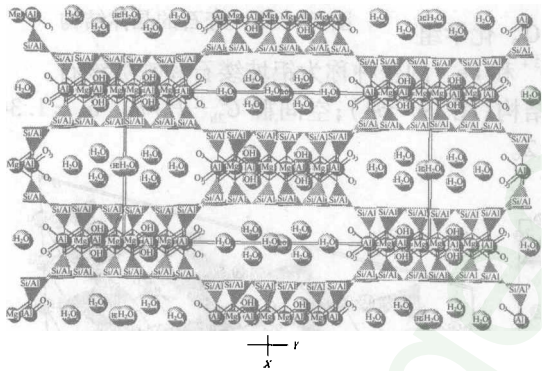


图 19 - 65 海泡石的 TOT 型-层链过渡型结构
与坡缕石类似,所不同的是其 TOT 带宽相当于
辉石链的 3 倍 ($b_0 = 3 \times 0.9 \text{ nm}$)

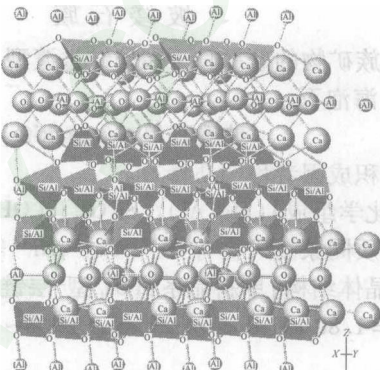


图 19 - 66 葡萄石的层架过渡型结构

$[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{5n-}$ 骨干层平行于 (001), 层内 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体半数居中, 半数分布于上下两侧成 3 个亚层; 居中的四面体以全部 4 个角顶与相邻四面体相连, 两侧的四面体以两个角顶与居中的四面体相连, 另两个角顶与 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体的角顶相连; $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体彼此孤立, 平行 (001) 与 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体层相间分布, 其间较大空隙为 Ca^{2+} 所充填, 形成 $[\text{CaO}_7(\text{OH})_2]$ 配位多面体

【形态】纤维状或鳞片状、土状集合体;有时呈皮壳状、粉末状。纤维长约 100 ~ 5000 nm, 鳞片直径约 100 ~ 500 nm。

【物理性质】白、浅灰、褐色或玫瑰红色。铜海泡石为浅蓝绿色;铁海泡石为黑色。新鲜面珍珠光泽, 风化后土状光泽。硬度 2 ~ 3;贝壳状断口;性软。相对密度为 2 ~ 2.5。有滑腻感;粘舌并具有涩感。

【成因产状】常见于蛇纹岩及硼矿床风化壳,与玉髓、蛋白石、钙和镁的碳酸盐岩共生。还交代蛇纹石及镁碳酸盐岩,为最晚阶段产物,可穿切透闪石、绿泥石、钠长石、石英、电气石等。在碳酸盐岩中的海泡石系成岩作用的产物。

【鉴定特征】根据其主要理化性质,X 射线衍射和红外光谱分析可准确鉴定。

【主要用途】可作钻井泥浆原料,以及吸附剂、脱色剂、净化剂、过滤剂、催化剂载体和稠化剂、稳定剂,还可用作填料和调节剂、干燥剂、隔音隔热材料、橡胶、塑料增强剂等。

葡萄石族

本族矿物为含附加阴离子的层-架过渡型矿物。

葡萄石 (Prehnite)

【化学组成】 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。CaO 含量为 27.16%, Al_2O_3 含量为 24.78%, SiO_2 含量为 43.69%, H_2O 含量为 4.37%。常有 Fe^{3+} 替换 Al^{3+} , 有时达 11%。

【晶体结构】斜方晶系, 层架过渡型结构(图 19-66)。空间群 $D_{2h}^7 - Pnmc$ 。 $a_0 = 0.464 \text{ nm}$, $b_0 = 0.550 \text{ nm}$, $c_0 = 1.840 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 mmm 。柱状、板状, 少见。主要单形有斜方柱 $m\{110\}$ 、平行双面 $a\{100\}$ 和 $c\{001\}$ 。常呈板状、片状集合体或呈葡萄状、放射状或致密块状集合体。

【物理性质】白、浅黄、肉红色, 或带各种色调的绿色; 玻璃光泽; 无色者透明。硬度 6~6.5; $\{001\}$ 完全至中等解理; 断口不平整。相对密度为 2.80~2.95。

【成因产状】见于斜长岩热液蚀变带、玄武岩气孔、砂卡岩、低级区域变质的葡萄石-绿纤石相岩石中。

【鉴定特征】以形态、显微镜下具高的突起和重折率可区别于硬柱石(较低的重折射率和较高的折射率)和杆沸石(正或负延长的纤维状)。

第六节 架状硅酸盐矿物亚类

本亚类矿物的硅氧骨干中每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所有 4 个角顶都与毗邻的四面体共用而成架状, 且硅氧骨干中必有部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 或 Be^{2+} 所代替, 使架状骨干产生剩余负电荷, 进而导致架状骨干外引入阳离子来平衡电价。按照骨干中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 或被 Be^{2+} 所代替, 分别称为铝硅酸盐(aluminosilicate)或铍硅酸盐(beryllium-silicate)。自然界以铝硅酸盐矿物最为常见。

根据铝回避原理, 骨干中代换 Si^{4+} 的 Al^{3+} (或 Be^{2+}) 不超过 1/2, 即所产生的剩余电荷不可能很高, 同时架状骨干外的空隙很大, 因此骨干外引入的阳离子以低电价、大半径、高配位的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} 为主, 偶尔还有 Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ 等, 还常发生大半径阳离子的不等量代换(如 $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$), 在其他硅酸盐亚类中常见的 6 配位小半径的 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 等则很少出现。当骨干外形成巨大空隙甚至连成孔道时, 便可同时容纳阳离子和 F^- , Cl^- , $(\text{OH})^-$, S^{2-} , $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 等附加阴离子, 还可出现“沸石水”。

本亚类矿物由于很少含 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 等色素离子, 结构中存在很大空隙, 因而一般颜色较浅, 相对密度较小, 折射率较低。矿物的形态和力学性质与四面体骨架在不同方向上排列的紧密程度有关: 当四面体在三维空间排列均匀, 各方向键力无明显差异时, 呈粒状, 解理也差, 如白榴石; 当四面体排列不均匀, 某方向键力强于或弱于其他方向时, 则呈片状、板状或柱状、针状, 相应也会出现完全解理, 如长石、沸石等。架状结构中键力较强, 所以硬度较大(略低于氧化物和岛状及环状硅酸盐矿物)。

本亚类矿物包括无附加阴离子的长石族、似长石族, 含附加阴离子的方柱石族、方钠石族和含水的沸石族。其中, 长石族矿物最为重要。

长石族

长石族矿物是地壳中分布最广泛的矿物, 占地壳总量的 50%。它是大多数火成岩, 许多变质岩以及某些沉积岩的主要造岩矿物。许多岩石主要依据长石的种类和含量进行分类命名。

1. 化学成分及分类

长石的化学通式可以 $M[\text{T}_4\text{O}_8]$ 表示。其中, T 为 Si^{4+} 和 Al^{3+} , 也可有少量的 Ti^{4+} , Ge^{4+} , Fe^{3+} , B^{3+} , Be^{2+} 等, 它们多数为离子半径较小(0.02~0.07 nm)的 4 价或 3 价离子, 是硅氧骨干中

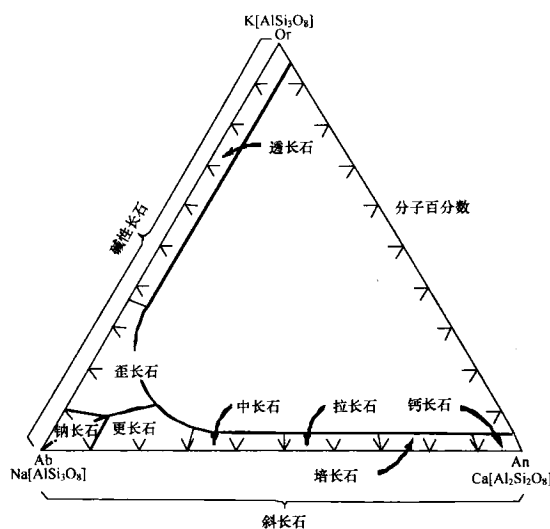


图 19-67 斜长石和高温碱性长石成分命名图解
(据 Klein & Hurlbut, 1993)

此外, M 阳离子为 Ba 的钡长石 $BaAl_2Si_2O_8$ (celsian, 简称为 Cn) 作为端员矿物产出很少, 一般是少量 Ba^{2+} 类质同象置换 K^+ , Cn 与 Or 构成有限类质同象系列, 称为钾钡长石系列或钡冰长石 (hyalophane) 系列。

2. 晶体结构

长石族矿物的晶体结构十分相似。由 4 个 $[TO_4]$ 四面体共角顶连成的四元环是其基本结构单元 (图 19-68), 这种四元环有垂直 a 轴的 $(\bar{2}01)$ 环和垂直 b 轴的 (010) 环, 二者均由两对不等效的 $[TO_4]$ 四面体 (T_1 和 T_2) 组成。 $(\bar{2}01)$ 环和 (010) 环共角顶连成沿 a 轴延伸的曲轴状链 (图 19-69), 构成长石结构中最强的链; (010) 环共角顶连成沿 c 轴延伸的链 (图 19-70); 链间以桥氧相连成架状骨干, 链间的

的中心阳离子; M 为 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} 及少量 Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} 等, 它们为离子半径较大 (0.09 ~ 0.15 nm) 的 1 价或 2 价碱金属及碱土金属离子, 是硅氧骨干外的阳离子。

在化学成分上, 大多数长石都可以 $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$ 的三元系表示, 即相当于由钾长石 (orthoclase, 简称为 Or)、钠长石 (albite, 简称为 Ab) 和钙长石 (anorthite, 简称为 An) 3 种简单的长石端员分子组合而成。属于 $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8$ 系列的称为碱性长石 (alkali feldspar); 属于 $NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$ 系列的称为斜长石 (plagioclase)。高温条件下, 这两个系列都是完全类质同象。他们的分类如图 19-67 所示, 各矿物种的化学成分可用端员分子百分数表示, 如 $Or_{20}Ab_{75}An_5$ 表示含 Or 分子 20%, Ab 分子 75%, An 分子 5% 的歪长石。长石中第 3 组分的含量通常都在 5% 以下。

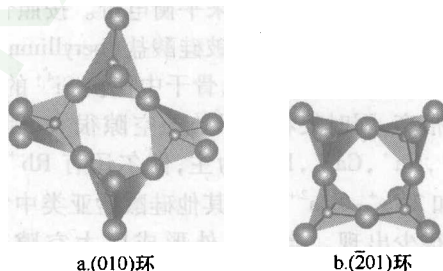


图 19-68 长石结构中的四元环
(据潘兆麟等, 1993 修改)

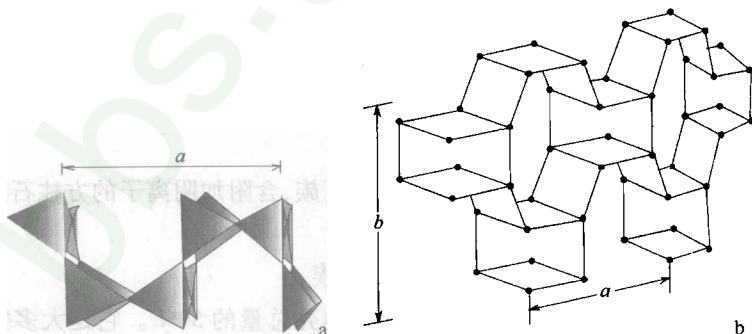


图 19-69 长石结构中沿 a 轴延伸的曲轴状链 (a) 及其在 b 轴方向以相邻 $[TO_4]$ 四面体共角顶连成的弱键 (b)
(据 Klein & Hurlbut, 1993)

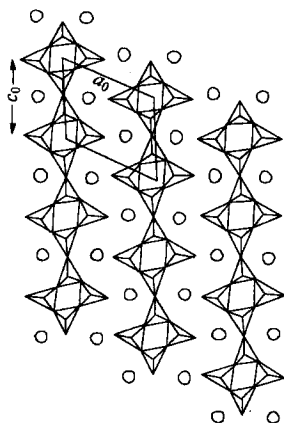


图 19-70 长石结构中沿 c 轴延伸的链
(据潘兆椿等,1993)

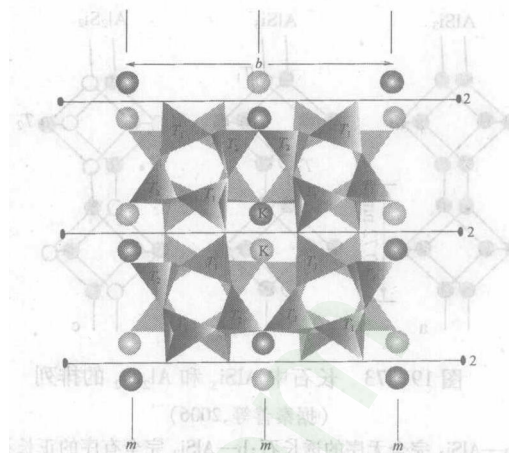


图 19-71 透长石结构在 $(\bar{2}01)$ 面的投影
(据 Klein & Hurlbut,1993)

结合力相对最弱,这样就形成了平行于链方向的解理。图 19-71 是透长石结构在 $(\bar{2}01)$ 面的投影,图中 4 个四元环共角顶相连成的八元环是结构中最大的空隙,是 K^+ (斜长石中 Na^+ 和 Ca^{2+}) 等大阳离子所占据的位置骨干外八元环中充填的阳离子大小对长石的对称影响很大。大阳离子所需配位离子数多,能撑开结构的骨架,对称性高,如成分为 $K[AlSi_3O_8]$ 的透长石和正长石,其八元环中为大半径、9 配位的 K^+ ,属单斜对称;小阳离子所需配位离子少,不能撑开骨架,结构发生收缩变形,对称性降低,如成分为 $Na[AlSi_3O_8]$ 或 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 的斜长石,八元环中为半径远小于 K^+ 、配位数为 6 的 Na^+ 和 Ca^{2+} ,故都呈三斜对称。

根据晶体化学理论,结晶温度越高或形成后冷却速度越快,晶体的对称性越高而有序度(S)越低。对长石族矿物而言,其对称性表现在 $T-O$ 骨架中 Al 占位的有序化。在高温的透长石中,Al 占据 $T-O$ 四元环中每个四面体(以 $T_1(o)$, $T_1(m)$, $T_2(o)$, $T_2(m)$ 表示)的概率是相等的($1/4$),为无序结构($S \approx 0$),具单斜对称(有对称面和 2 次轴,即 $2/m$)。当结晶温度较低或冷却速度较慢时,晶格中的 Al 有时间从 T_2 位向 T_1 位集中,所以结晶出的正长石有序度随之增高($S \leq 0.33$),此时 Al 占据 2 个 T_1 位 [$T_1(o)$, $T_1(m)$] 的概率是相等的($1/2$),其对称仍为单斜晶系($2/m$)。温度更低或冷却速度更慢,Al 有充分时间进而从 $T_1(m)$ 位向 $T_1(o)$ 位集中,结晶成微斜长石,其有序度更高($S = 0.33 \sim 1$; $S = 1$ 时叫最大微斜长石 maximum microcline),此时 Al 占据 $T_1(o)$ 位的概率约为 1,原来的对称性被破坏,属三斜晶系(图 19-72)。

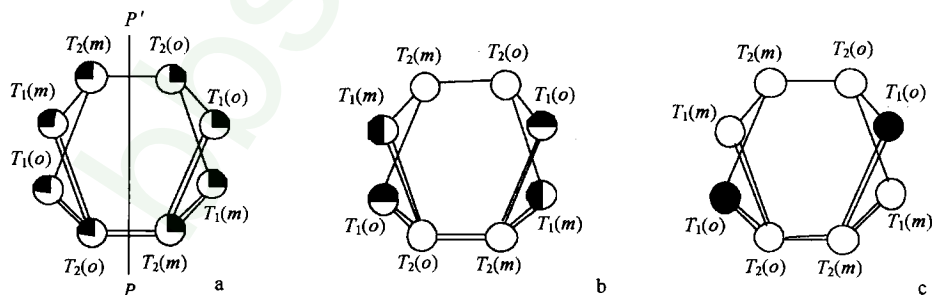


图 19-72 钾长石结构中 Al 的有序化与对称关系
(据潘兆椿等,1993)

a—透长石;b—正长石;c—微斜长石; PP' —对称面

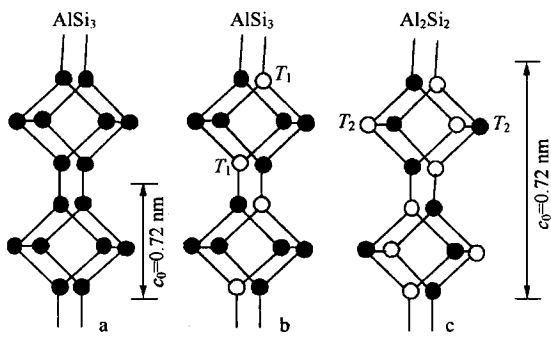


图 19-73 长石中 AlSi_3 和 Al_2Si_2 的排列

(据秦善等,2006)

a— AlSi_3 完全无序的透长石;b— AlSi_3 完全有序的正长石;
c— Al_2Si_2 完全有序的钙长石

对三斜晶系的斜长石而言,随结晶温度降低,其有序度增高将表现为晶胞参数上的变化。其中,钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 由于 Al 与 Si 数目相同,而 $[\text{AlO}_4]$ 四面体与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体必须相间排列,故其结构的有序度接近 1。长石中 AlSi_3 和 Al_2Si_2 的有序和无序排列如图 19-73 所示。

长石有序度有助于确定矿物的形成温度与冷却历史,从而了解有关地质过程。其常用的研究方法有 X 射线衍射法和红外光谱法等。

3. 形态物性

长石族矿物多呈平行 (010) 的板状或沿 a 轴延伸的柱状。发育最好的单形一般是 $\{010\}$ 和 $\{001\}$ 两种平行双面,与结构中链的方向及完善程度最好的解理方向一致。图 19-74 为几种常见的长石习性晶形态。其中,冰长石和肖钠长石的形态颇为特殊:冰长石 $\{110\}$ 特别发育且沿 a 轴压扁,还发育长石中罕见的 $\{100\}$ 面,它是低温热液、低级变质及沉积自生的钾长石变种;肖钠长石是钠长石的低温变种,其形态特征是沿 b 轴延长。歪长石的晶形与冰长石相似, $\{110\}$ 特别发育。不同点是出现 $\{20\bar{1}\}$,而不出现 $\{001\}$ 与 $\{101\}$ 。

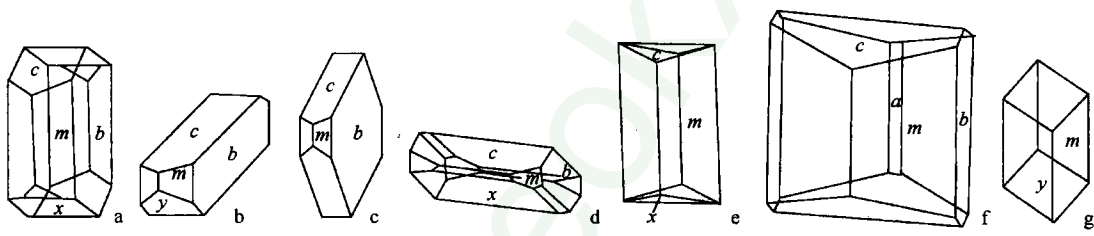


图 19-74 长石的几种常见习性晶

(据潘兆橐,1993;f 据赵珊茸,2004)

a—正长石;b—沿 a 轴延长的正长石;c—透长石;d—肖钠长石;e 和 f—冰长石;g—歪长石;
斜方柱 $m\{110\}$;平行双面 $c\{001\}$, $b\{010\}$, $x\{10\bar{1}\}$, $y\{20\bar{1}\}$, $a\{100\}$

表 19-8 常见的长石双晶律

双晶律名称	双晶要素		双晶特点	出现情况
	双晶轴	双晶结合面		
钠长石律	$\perp (010)$	(010)	聚片双晶	最常见,仅出现于三斜长石
曼尼巴律	$\perp (001)$	(001)	简单接触双晶	较少见,多出现于变质岩
巴温诺律	$\perp (021)$	(021)	简单接触双晶	罕见,出现于火山岩,在斜长石中少见
卡斯巴律	$[001]$, 即 c 轴	通常为 (010)	简单接触双晶	常见
肖钠长石律	$[010]$, 即 b 轴	$(h0l)$, 平行于 $[010]$ 的菱形切面	简单接触或聚片双晶	仅在三斜长石中出现,变质岩和蚀变岩中常见,岩浆岩中少见
钠长石-卡斯巴律	$\perp [001]$, 在 (010) 面内	(010)	复合的聚片双晶	较常见,仅出现于三斜长石
钠长石-肖钠长石律	$[100]$ 和 $[010]$	(010) 和 $(h0l)$	复合的格子双晶	较常见,仅出现于三斜长石

长石族矿物的双晶类型很多,也十分普遍,常见的如表 19-8 及图 19-75。其中,钠长石律聚片双晶在斜长石中、卡斯巴律简单双晶在正长石中、钠长石-肖钠长石律复合双晶在微斜长石和歪长石中最为重要,是鉴定矿物种的重要依据之一。长石聚片双晶多是在有序化过程中,结构由单斜变为三斜,从而出现不同的取向变形连生体而成。

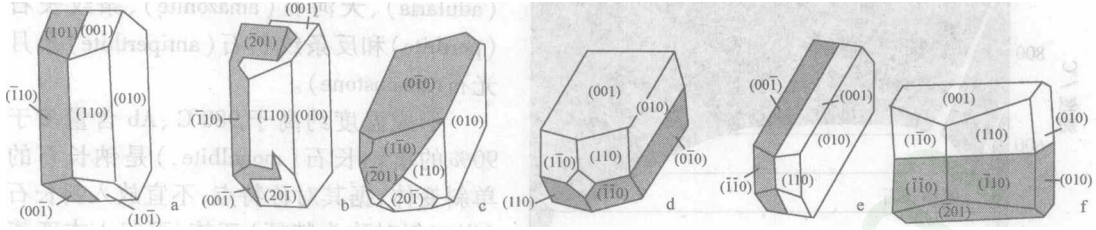


图 19-75 常见的长石双晶
(据潘兆璜,1993)

a—卡斯巴律穿插双晶;c—巴温诺双晶;d—曼尼巴双晶;e—钠长石律双晶;f—肖钠长石律双晶(图中阴影部分为双晶的另一单体)

长石族矿物常呈灰白色和肉红色;硬度 6~6.5;{001} 和 {010} 完全解理,解理交角等于(单斜晶系)或近于 90°(三斜晶系)。相对密度为 2.5~2.7。

4. 成因产状

长石族矿物广泛产出于各种成因类型的岩石中,是岩浆岩、变质岩和沉积岩中重要的造岩矿物。在伟晶岩中可成巨大晶体。长石经风化作用或热液蚀变易转变为高岭石、绢云母、沸石、方柱石、黝帘石、葡萄石、方解石等。

在不同的成因条件下,钾长石、钠长石和钙长石 3 种端员分子的混溶性存在着一定的规律,图 19-76 给出了它们形成固溶体的温压条件。从图可以看出,在 1 kbar^① 压力下,温度低于 650℃ 时,Or-Ab 系列是不连续的,且其成分中几乎不含 An 分子;Ab-An 系列虽然是连续的,但 Or 分子也不高。在 650℃ 以上,第三组分的含量会逐步上升,但温度高达 900℃ 时,第三组分的含量也不超过 10%。

碱性长石亚族

本亚族是由 KAlSi_3O_8 (Or) 和 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Ab) 构成的类质同象混合物,也称钾钠长石系列。图 19-77 为 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ kPa}$ 的 Or-Ab 二元系相图。习惯上,将 Ab 含量多于 90% 的钠长石 (albite, 三斜晶系) 归入斜长石亚族;将 Na_2O 含量多于 K_2O 含量 (Ab 含量约为 63%~90%) 的歪长石 (anorthoclase) (图 19-77)、 Na_2O 含量多于 K_2O 含量 (Or 含量约高于 37%) 的钾长石 (potash feldspar) 归入碱性长石亚族。在钾长石中,形成温度约高于 800℃ 者称为透长石 (sanidine),温度约为 500~800℃ 者称为正长石

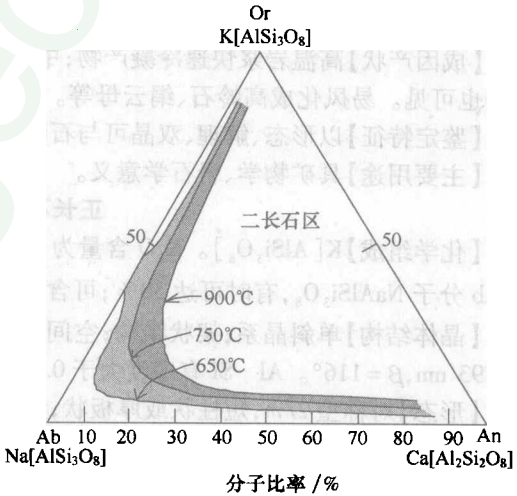


图 19-76 Or-Ab-An 三元系的混
溶性 与 温 度 的 关 系

(据 Klein & hurlbut, 1993)

$P_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ kPa}$

① 1 kbar = 100 kPa。

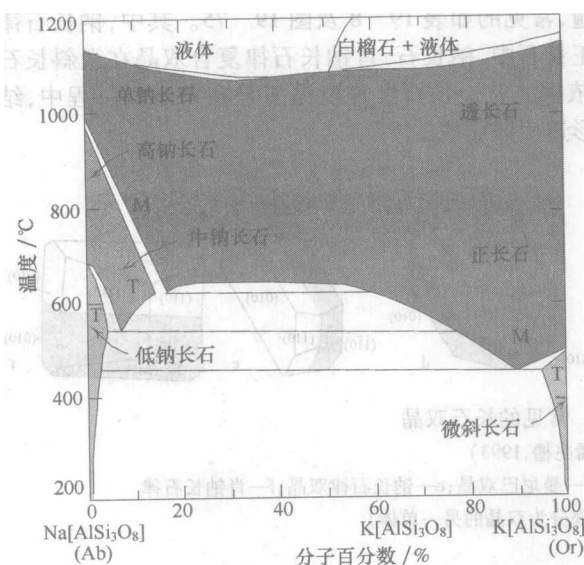


图 19-77 Or - Ab 二元系的混溶性与温度的关系
(据 Klein & Hurlbut, 1993)

M 和 T 分别指单斜和三斜晶系; $P_{H_2O} = 100 \text{ kPa}$

空间群 $C_{2h}^3 - C2/m$ 。 $a_0 = 0.8562 \text{ nm}$, $b_0 = 1.3030 \text{ nm}$, $c_0 = 1.7175 \text{ nm}$, $\beta = 115^\circ 59'$ 。 Al - Si 有序度一般小于 0.1 或略高。

【形态】对称型 $2/m$ 。常平行于 {010} 发育而呈板状, 有的沿 a 轴方向延长。最发育的单形是 {010} 和 {001}。双晶以卡斯巴律最常见, 巴温诺律和曼尼巴律较少。

【物理性质】无色、白或灰白色, 含杂质者肉红、浅黄、棕色等; 玻璃光泽; 透明。硬度为 6; {001} 和 {010} 完全解理, {110} 不完全解理; 有时见 {100} 裂理。相对密度为 2.54 ~ 2.57。

【成因产状】高温岩浆快速冷凝产物; 中酸性火山岩尤其流纹岩和粗面岩中常见, 近地表浅成岩也可见。易风化成高岭石、绢云母等。

【鉴定特征】以形态、解理、双晶可与石英相区别; 以产状可与正长石相区别。

【主要用途】具矿物学、岩石学意义。

正长石 (Orthoclase)

【化学组成】 $K[AlSi_3O_8]$ 。 K_2O 含量为 16.9%, Al_2O_3 含量为 18.4%, SiO_2 含量为 64.7%; 常含 Ab 分子 $NaAlSi_3O_8$, 有时可达 30%; 可含微量元素 Fe, Ba, Rb, Cs 等混入物。

【晶体结构】单斜晶系; 架状结构; 空间群 $C_{2h}^3 - C2/m$ 。 $a_0 = 0.8562 \text{ nm}$, $b_0 = 1.2996 \text{ nm}$, $c_0 = 1.7193 \text{ nm}$, $\beta = 116^\circ$ 。 Al - Si 有序度大于 0.33。

【形态】对称型 $2/m$, 短柱状或厚板状; 集合体呈粒状。主要单形为斜方柱 {110}, 平行双面 {010}、{001}、{101}、{201} 等。卡斯巴双晶最常见, 其次为巴温诺双晶和曼尼巴双晶。

【物理性质】肉红色、白色; 白色条痕; 玻璃光泽; 透明。硬度 6; {001} 和 {010} 完全解理, 解理交角 90° ; 相对密度为 2.57。

【成因产状】主要产于酸性和碱性火成岩如花岗岩、正长岩及相应脉岩和火山岩中, 与斜长石、石英、黑云母、角闪石或霞石等共生。也是片麻岩等变质岩的主要矿物。通过风化搬运可进入砂岩, 如长石砂岩。经表生或热液蚀变易变为绢云母(白云母)、叶蜡石、高岭石等。

【鉴定特征】肉红色、解理、硬度、产状。染色法见斜长石描述。

【主要用途】作为最重要造岩矿物之一而具地质意义; 可用于陶瓷工业作瓷釉粉。

(orthoclase), 温度低于 500°C 者则有微斜长石 (microcline)。本亚族的歪长石和微斜长石属三斜晶系, 透长石和正长石属单斜晶系。本亚族的几个重要变种包括冰长石 (adularia)、天河石 (amazonite)、条纹长石 (perthite) 和反条纹长石 (antiperthite) 及月光石 (moonstone)。

形成温度约高于 980°C 、Ab 含量多于 90% 的单钠长石 (monalbite) 是钠长石的单斜变体, 据其对称特点, 不宜放入斜长石 (以三斜对称特征) 亚族, 而归入本亚族较合适。

透长石 (Sanidine)

【化学组成】 $K[AlSi_3O_8]$ 。常含数量不等的 Ab 分子 $NaAlSi_3O_8$, 最高可达 60% (称钠透长石), 有时含少量 BaO 及 Rb_2O 和 CaO 等成分。

【晶体结构】单斜晶系。架状结构。空

微斜长石 (Microcline)

【化学组成】 $K[AlSi_3O_8]$ 。同正长石,但含 Ab 分子不超过 20%。富含 Rb 和 Cs(可达 4%)的绿色异种称天河石 (amazonite)(其绿色可能与 Rb, Cs, Fe, Pb 有关)。

【晶体结构】三斜晶系;架状结构;空间群 $C_2^1 - P\bar{1}$ 。 $a_0 = 0.854 \text{ nm}$, $b_0 = 1.297 \text{ nm}$, $c_0 = 0.722 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ 39'$, $\beta = 115^\circ 56'$, $\gamma = 87^\circ 39'$; $Z = 4$ 。Al-Si 有序度 $S = 0.33 \sim 1$;最大微斜长石 (maximum microcline) $S = 1$ 。

【形态】对称型 $\bar{1}$ 。板状或短柱状,常成粗大晶体(单晶重达若干吨)。钠长石-肖钠长石律格子状复合双晶 (“tartan” twin) 常见(在 (001) 面见两组聚片双晶近直角相交;歪长石中的格子双晶见于 (100) 面,图 19-78),也见卡斯巴律、曼尼巴律和巴温诺律简单接触双晶。

【物理性质】与正长石相似,但 {001} 和 {010} 两组解理交角为 $89^\circ 40'$ 。伟晶岩中含 Rb 和 Cs 的天河石呈淡绿色。

【成因产状】为高温岩浆缓慢冷却(长石中的 Si 和 Al 排列向有序度高的方向转化,正长石转变为微斜长石)或低温岩浆结晶产物,主要形成于花岗伟晶岩及较大或较老的中深成侵入岩中;也见于片岩、片麻岩、混合岩、接触交代变质岩中;还可搬运到碎屑沉积岩中。正长石转变为微斜长石过程中,Or 与 Ab 分子以任意比例混溶的固溶体(正长石)逐渐熔离成钾长石和钠长石的交生 (intergrowth) 体,构成条纹长石 (perthite, 钾长石为主晶,钠长石为客晶) 或反条纹长石 (antiperthite, 钠长石为主晶,钾长石为客晶)(图 19-79)。如果条纹长石中的钾相和钠相形成显微层片状交生,则会产生漂亮的“浮光”效应,可做为宝石材料,称为月光石 (moonstone)。微斜长石在伟晶岩中还可与石英或正长石共结(同时结晶)形成一种特殊的交生连生体,从断面上看宛如象形文字,故称为“文象结构”(graphic structure)(图 19-80)。

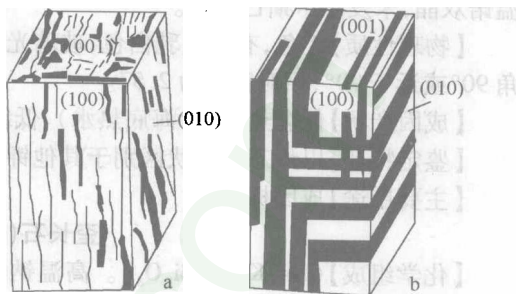


图 19-78 钠长石-肖钠长石律复合双晶在微斜长石 (a) (001) 面和歪长石 (b) (100) 面显示的格子 (据潘兆橐等,1993)

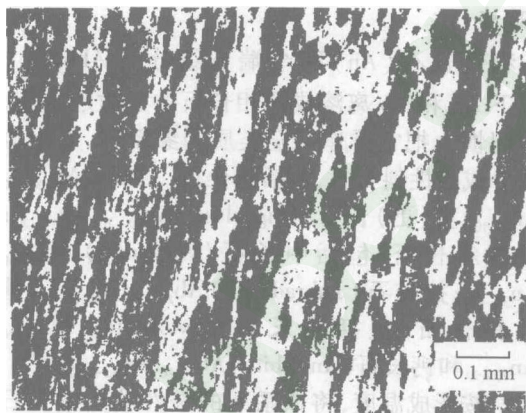


图 19-79 偏光显微镜下观察到的条纹长石

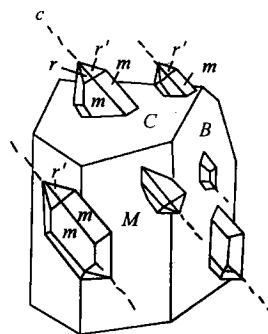


图 19-80 正长石和石英的定向规则连生 (据潘兆橐等,1993)

正长石的 [001] 晶棱与 α 石英菱面体晶面与柱面间的 $[11\bar{2}3]$ 晶棱一致;正长石各晶面 C(001), B(010), M(110);石英各晶面 $m(10\bar{1}0)$, $r(10\bar{1}1)$, $r'(0\bar{1}11)$

【鉴定特征】据产状与正长石可相区别,据产状和颜色可与斜长石相区别。天河石以完全解理可区别于绿柱石和磷灰石。染色法同正长石。

【主要用途】同正长石;天河石可提取 Rb 和 Cs。

冰长石 (Adularia)

【化学组成】 $K[AlSi_3O_8]$ 。K₂O 含量为 16.9%, Al₂O₃ 含量为 18.4%, SiO₂ 含量为 64.7%;成
分较纯净,含 Or 组分在 90% 以上。

【晶体结构】单斜或三斜晶系;架状结构。有人认为单斜晶畴和三斜晶畴共存,为亚稳混合物。

【形态】{110} 特别发育且沿 a 轴压扁,具菱形横切面(见图 19-74)。可具曼尼巴双晶和巴
温诺双晶,未发现卡斯巴双晶。

【物理性质】无色,有时呈乳白色;玻璃光泽;透明。硬度 6;{001} 和 {010} 完全解理,解理交
角 90°或近于 90°;相对密度为 2.57。

【成因产状】低温热液(含海底热水)、低级变质及成岩自生矿物。

【鉴定特征】以形态和产状区别于其他钾长石。

【主要用途】成因标型。

歪长石 (Anorthoclase)

【化学组成】 $(Na,K)[AlSi_3O_8]$ 。高温钠长石-高温钾长石类质同象系列中较富 Ab 的中间
矿物,Ab 分子含量超过 63%,CaO 随 $n(Na)/n(K)$ 比率增大而增高;当接近纯 Ab 时,CaO 含量可
达 3%~4%。

【晶体结构】三斜晶系;架状结构。空间群 $C_1^1 - C\bar{1}$; $a_0 = 0.82 \text{ nm}$, $b_0 = 1.28 \text{ nm}$, $c_0 = 0.761 \text{ nm}$; $\beta = 116^\circ$; $Z = 4$ 。有序度极低。

【形态】类似透长石,但 {110} 和 {201} 等单形较发育。光学显微镜下在 (100) 面可见钠长石
-肖钠长石律格子状复合双晶。

【物理性质】近于透长石。相对密度为 2.56~2.62。

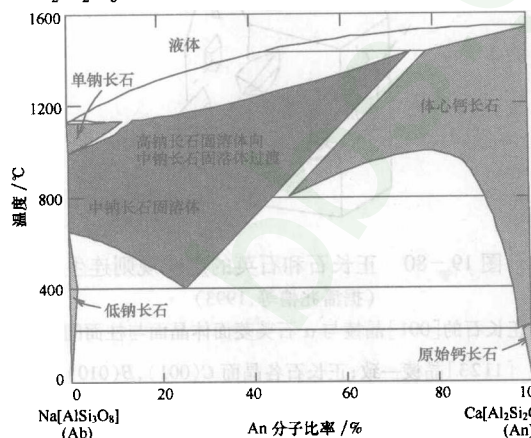
【成因产状】与透长石相似,仅见于中酸性和碱性火山岩中。

【鉴定特征】以其具格子双晶而不同于正长石和透长石;以在 (100) 面见格子双晶可区别于
微斜长石[在 (001) 面见格子双晶]。

【主要用途】具矿物学和岩石学意义。

斜长石亚族

斜长石 (Plagioclase) 亚族是由钠长石 (Ab) 和钙长石 (An) 两个端员组分 $NaAlSi_3O_8 -$
 $CaAl_2Si_2O_8$ 组成的类质同象系列(图 19-81),低温下 Ab 和 An 离溶成两相长石的显微连生体,



但习惯上把它看作完全类质同象系列,人为地
划分成酸性斜长石,包括钠长石 (Albite) Ab_{100-90}
 An_{0-10} , 奥(更)长石 (Oligoclase) Ab_{90-70} An_{10-30} ;
中性斜长石,包括中长石 (Andesine) Ab_{70-50}
 An_{30-50} ; 拉长石 (Labradorite) Ab_{50-30} An_{50-70} ; 基
性斜长石,包括培长石 (Bytownite) Ab_{30-10}
 An_{70-90} 和钙长石 (Anorthite) Ab_{10-0} An_{90-100} 。

按形成温度,将该系列的酸性端员钠长石
划分为高钠长石 (high albite, 温度约 800 ~
1000℃)、中钠长石 (intermediate albite, 温度约
为 600 ~ 800℃) 和低钠长石 (low albite, 温度约
低于 600℃)。

图 19-81 Ab - An 二元系的混溶性与温度的关系
(据 Klein & hurlbut, 1993)

由于本亚族矿物的化学组成、结构特征、物
理性质等方面均作规律变化,故以“斜长石”合

并叙述之。

斜长石 (Plagioclase)

【化学组成】 $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x[\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8]$ 。常含 Or 分子,并可有极少量 Cn ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 分子。一般含 An 越高则含 Or 越少,常不超过 5%,但含 An 少者则稍多。还可含少量 Ti^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} 等, Ti^{4+} 及 Fe^{3+} 应置换 Al^{3+} , 其他离子若不是混入物的话,则应置换 Ca^{2+} 。

【晶体结构】三斜晶系;架状结构。钠长石:空间群 $C_1^1 - C\bar{1}$; $a_0 = 0.8135 \text{ nm}$, $b_0 = 1.2788 \text{ nm}$, $c_0 = 0.7154 \text{ nm}$; $\alpha = 94^\circ 13'$, $\beta = 116^\circ 31'$, $\gamma = 87^\circ 42'$; $Z = 4$ 。钙长石:空间群 $C_1^1 - P\bar{1}$ 及 $\bar{1}$; $a_0 = 0.8177 \text{ nm}$, $b_0 = 1.2877 \text{ nm}$, $c_0 = 1.4169 \text{ nm}$; $\alpha = 93^\circ 10'$, $\beta = 115^\circ 51'$, $\gamma = 91^\circ 13'$; $Z = 8$ 。钙长石和钠长石空间群及 c_0 差异较大,由此导致其类质同象系列某些区间出现不混溶现象。

【形态】平行 {010} 板状,有时沿 a 轴延伸,但很少沿 c 轴延伸。叶片状的叶钠长石 (cleavelandite) 之叶片也平行 {010}, 为高温矿物。如沿 b 轴延伸,称肖钠长石 (pericline), 为低温矿物。常见钠长石律、肖钠长石律双晶和钠长石-卡斯巴复合双晶 (图 19-82) (热液蚀变和成岩自生者可不出现双晶)。

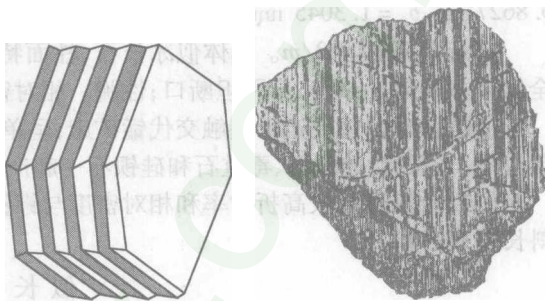


图 19-82 斜长石的钠长石律聚片双晶 (据潘兆椿等,1993)

【物理性质】白色或灰白色,某些拉长石由于聚片双晶使光发生干涉而产生彩虹效应(晕彩);由于含分布均匀、定向排列的微细包裹体(赤铁矿、针铁矿、绿云母等)而产生闪光效应的称为日光石 (sunstone);玻璃光泽;透明。{001} 及 {010} 完全解理;硬度 6 ~ 6.5。相对密度为 2.61 ~ 2.76。物理性质如相对密度、折光率等随成分的规律变化而变化,如含 An 分子越多,相对密度越大。

【成因产状】作为造岩矿物广泛分布于岩浆岩、变质岩和沉积岩中。高温斜长石产于某些火山岩及浅成岩中,低温斜长石则产于深成岩及区域变质岩。酸性斜长石产于酸性和碱性岩中,中性斜长石产于中性岩中,基性斜长石产于基性和超基性岩中。其 An 含量随变质作用的加深而增高。钠长石化就是通过热液蚀变形成钠长石或奥长石的过程。沉积岩中可以有钠长石自生矿物(成分纯净,无条纹;可有简单双晶,但无聚片双晶)。碎屑岩中也可以有斜长石存在,但是远不及碱性长石普遍。

【鉴定特征】各矿物种的精确鉴定一般要靠光性、成分和 X 射线测试资料。与正长石的外观区别见表 19-9。

表 19-9 斜长石与正长石的肉眼鉴定特征

正长石	斜长石
1. 晶面或解理面上无密集的聚片双晶纹,但可见反光程度不同的两部分(卡斯巴双晶的两单体)	1. 晶面或解理面上常见密集的聚片双晶纹
2. 两组解理 $(001) \wedge (010) = 90^\circ$	2. 两组解理 $(001) \wedge (010) = 86^\circ$
3. 颜色为肉红色或白色	3. 颜色为白色、灰色
4. 产于浅色岩(花岗岩、正长岩等),常与石英、黑云母等共生	4. 产于深色岩(辉长岩、橄榄岩等),常与普通辉石、橄榄岩等共生

(据潘兆椿,1993)

【主要用途】钠长石可用作玻璃、陶瓷原料,富钨斜长石可作耐火材料;日光石(又名砂金石)及具晕彩的拉长石是重要的宝石材料。

钡长石亚族

包括钡长石和钡冰长石(hyalophane, $(\text{K}, \text{Ba})[\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8]$)。钡冰长石可作用冰长石的变种,此不赘述。

钡长石(Celsian)

【化学组成】 $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 。通常含较少的 Or 组分和少量的 Ab 组分。此外尚含有极少量的 Ti, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg 等。

【晶体结构】单斜晶系,架状结构, Si 和 Al 相间分布,有序度 $S = 1$ 。空间群 $C2/m$ 。 $a_0 = 0.8627 \text{ nm}$, $b_0 = 1.3045 \text{ nm}$, $c_0 = 1.4408 \text{ nm}$; $\beta = 115^\circ 12'$; $Z = 8$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。晶体似冰长石,柱面特别发育。 $\{001\}$ 和 $\{010\}$ 完全解理, $\{110\}$ 不完全解理。硬度 $6 \sim 6.5$; 不平坦断口; 性脆。相对密度为 3.39 (钡长石) ~ 2.6 (钡冰长石)。

【成因产状】主要产于接触交代锰矿床,呈单矿物细脉或同蔷薇辉石共生。钡长石亦产于石英岩中,与石英、透辉石、毒重石和硅钡石一起产出。在热水沉积岩中多以钡冰长石产出。

【鉴定特征】以较高折射率和相对密度与钾钠长石和斜长石相区别,以无聚片双晶与大多数斜长石相区别。

似长石族

架状硅酸盐中存在一些在成分上与长石相似的所谓似长石矿物。与长石相比,这些矿物有以下特点:① SiO_2 含量较低而碱金属 K 或 Na 含量较高, $n(\text{K 或 Na})/n(\text{Si} + \text{Al})$ 在长石中为 $1:4$, 在似长石族的霞石中为 $1:2$, 白榴石中约为 $1:3$, 故似长石矿物多是在富碱贫硅的介质中形成的,一般不与石英共生;② 结构开阔松弛,具较大空洞,可容纳大半径阳离子 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , Cs^+ 等和较大的附加阴离子或络阴离子如 F^- , Cl^- , $(\text{OH})^-$, $(\text{CO}_3)^{2-}$ 等。③ 相对密度较低,一般为 $2.3 \sim 2.6$, 硬度较小,约为 $5 \sim 6.5$, 折射率低,一般为 $1.480 \sim 1.541$ 。

似长石族包括不含附加阴离子的霞石亚族、白榴石亚族和含附加阴离子的方钠石亚族、日光榴石亚族和方柱石亚族等矿物。

霞石亚族

本亚族化学通式为 $R[\text{AlSiO}_4]$, 其中 R 为 Li^+ , K^+ , Na^+ 等,在高温时 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4] - \text{K}[\text{AlSiO}_4]$ 可形成连续类质同象。主要包括钾霞石(kaliophilite, $\text{K}[\text{AlSiO}_4]$)、霞石等矿物。

霞石(Nepheline)

【化学组成】 $(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSiO}_4]$ 。 SiO_2 含量为 44% , Al_2O_3 含量为 33% , Na_2O 含量为 16% , K_2O 含量为 $5\% \sim 6\%$ 。通常 $n(\text{Si}):n(\text{Al}) > 1:1$ 。 Fe^{3+} 可置换四面体的 Al^{3+} ; 还可有少量 Ca, Mg, Mn, Ti, Be 等。

【晶体结构】六方晶系; β -鳞石英型衍生的架状结构(图 19-83); 空间群 $C_6^2 - P_63$; $a_0 = 1.00 \text{ nm}$, $c_0 = 0.84 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 6。六方柱或厚板状。常呈貌似单晶的双晶(图 19-84)。也可有粒状或致密块状集合体。

【物理性质】无色、白色、灰色或微带各种色调; 无色或白色条痕; 玻璃光泽, 断口油脂光泽, 故块状者称“脂光石”(eleolite); 透明, 混浊者似乎不透明。硬度 $5 \sim 6$; $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{0001\}$ 不完全解理; 贝壳状断口; 性脆。相对密度为 $2.55 \sim 2.66$ 。

【成因产状】产于富 Na_2O 而贫 SiO_2 的碱性侵入岩、火山岩及伟晶岩中, 与富钠的碱性长石(钾微斜长石、钠长石)、碱性辉石、碱性角闪石等共生, 不与石英共生。热液蚀变或风化后变为

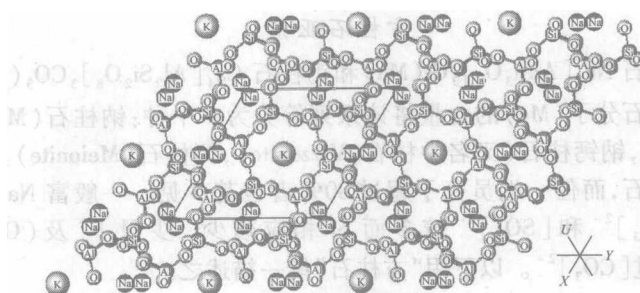


图 19-83 霞石的架状结构

结构中有两种六联环,一种为较大的正六边形,被 K^+ 充填,另一种为较小的畸变六边形,被 Na^+ 充填; K^+ 和 Na^+ 的配位数分别为 9 和 8; β -鳞石英半数 Si 被 Al 取代后,便形成霞石的结构

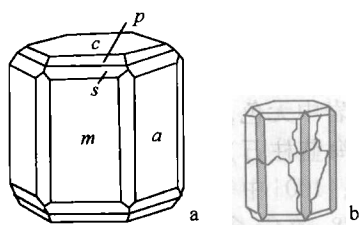


图 19-84 霞石晶体(a)及双晶(b)
(据潘兆麟等,1993)

六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 和 $a\{11\bar{2}0\}$; 六方双锥
 $p\{10\bar{1}1\}$ 和 $s\{20\bar{2}1\}$; 平行双面 $c\{0001\}$

沸石、钙霞石、方钠石、高岭石、方解石等。

【鉴定特征】新鲜者易与碱性长石和石英混淆。以油脂光泽、无完好解理与长石相区别;以常含染色斑点、易风化与石英相区别。此外,其粉末在试管中加浓 HCl 煮沸几分钟后,残渣中出现云霞状硅胶,亦可与石英相区别。

【主要用途】玻璃、陶瓷的工业原料,代替长石具节能效果;可制取碳酸钠、氧化铝和蓝色颜料。

白榴石亚族

本亚族化学通式为 $R[AlSi_2O_6]$, R 代表 K, Cs 和 Li。

白榴石 (Leucite)

【化学组成】 $K[AlSi_2O_6]$ 。 SiO_2 含量为 55.02%, Al_2O_3 含量为 23.40%, K_2O 含量为 21.58%。含微量 Na, Ca 和 H_2O 。

【晶体结构】四方晶系,常呈假等轴晶系;架状结构(图 19-85);空间群 $C_{4h}^2 - I4_1/a$; $a_0 = 1.304 \text{ nm}$, $c_0 = 1.385 \text{ nm}$; $Z = 16$ 。

【形态】对称型 $4/m$ 。具 β -白榴石 (605°C 以上的等轴变体, $a_0 = 1.343 \text{ nm}$) 的副象,呈完整的四角三八面体 $\{211\}$, 有时呈 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 的聚形。可依 $\{110\}$ 成聚片双晶,在晶面上出现双晶纹。常呈粒状集合体。

【物理性质】白色、灰色或炉灰色,有时带浅黄色调;无色或白色条痕;玻璃光泽,断口油脂光泽;透明。硬度 5.5~6;无解理。相对密度为 2.4~2.50。

【成因产状】通常呈斑晶出现于某些富钾贫硅的喷出岩及浅成岩中,常与碱性辉石、霞石共生,而不与石英共生,这是因为它形成时若富余 SiO_2 , 将形成钾长石。

【鉴定特征】完整的四角三八面体晶形、炉灰色、成因产状。

【主要用途】提取钾和铝的原料。

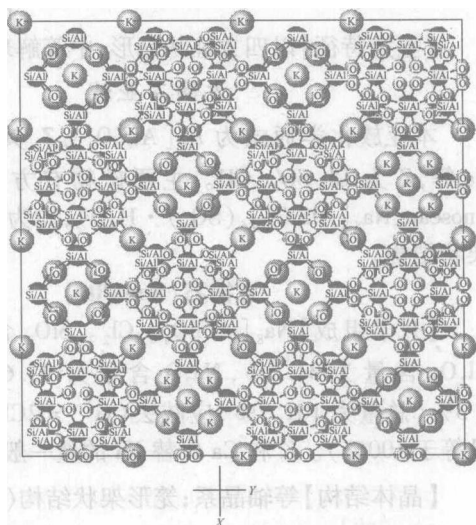


图 19-85 白榴石的架状结构

方柱石亚族

本亚族包括钠柱石 $\text{Na}_4[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_3\text{Cl}(\text{Ma})$ 和钙柱石 $\text{Ca}_4[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_3\text{CO}_3(\text{Me})$ 完全类质同象系列的矿物。据钙柱石分子 (Me) 的含量将该系列等分为 4 个种: 钠柱石 (Marialite), 钙钠柱石 (又名针柱石, Dipyre), 钠钙柱石 (又名中柱石, Mizzonite), 钙柱石 (Meionite)。自然界中尚未发现纯的钙柱石或钠柱石, 而任一端员分子超过 80% 者也甚少见。一般富 Na 端员中 Cl 含量较多, 富 Ca 端员中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 较多而 Si 相应减少。少量 F^- 及 $(\text{OH})^-$ 可代替 Cl^- ; $[\text{SO}_4]^{2-}$ 可代替并超过 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 。以下用“方柱石”统一描述之。

方柱石 (Scapolite)

【化学组成】 $(\text{NaCa})_4[\text{Al}(\text{AlSi})\text{Si}_2\text{O}_8]_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH}, \text{CO}_3, \text{SO}_4)$ 。

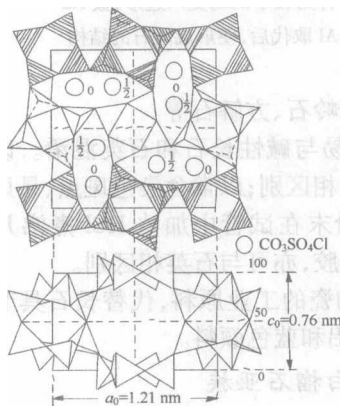


图 19-86 方柱石晶体结构

(据潘兆椿等, 1993)

$[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体组成的四方环以角顶上下联结成平行 c 轴的柱状骨架, 柱间再由 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面环 (四面体的棱平行 c 轴) 联结起来, 平行 c 轴的空洞中充填着 6 配位 (O_3Cl) 的 Na 或 Ca, 以及被 4 个 Na 或 Ca 围绕着的 Cl (或 CO_3)

【晶体结构】四方晶系; 四方柱-架状结构 (图 19-86); $a_0 = 1.2075 \sim 1.213 \text{ nm}$, $c_0 = 0.7516 \sim 0.769 \text{ nm}$ 。晶胞随 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 和 K 含量增高而增大; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $4/m$ 。柱状 (图 19-87), 常成不规则柱状或粒状集合体。

【物理性质】火山岩中无色, 结晶片岩和石灰岩中灰色, 有时为海蓝色 (海蓝柱石); 玻璃光泽; 解理面具珍珠变形。硬度 5~6; $\{100\}$ 中等, $\{110\}$ 不完全解理。相对密度为 2.50~2.78, 随 Ca 含量增加而增大。吹管焰灼烧, 失去挥发分, 发生膨胀, 并融成多孔性玻璃体。长波紫外线照射发鲜艳的橙色至黄色萤光, 有时长时间地发磷光。

【成因产状】气成作用产物。常见于酸性和碱性岩浆岩与石灰岩或白云岩之接触交代矿床中, 与石榴子石、透辉石、磷灰石等共生, 可构成方柱石岩。常交代长石, 可被绿帘石、云母、钙长石等所交代, 风化后变为高岭石。我国山西绿片岩中有灰黑色者 (含大量电气石、黑云母、磁铁矿等包裹体) 产出。

【鉴定特征】以四方柱状晶形、中等解理、较小硬度与长石相区别。

方钠石亚族

本亚族化学通式为 $R_8[\text{AlSiO}_4]_6Z$, 其中, R 为 Na 和 Ca 等, Z 为 Cl , SO_4 , OH 。主要矿物有方钠石和黝方石 (nosean, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$), 均为等轴晶系, 笼形架状结构。

方钠石 (Sodalite)

【化学组成】 $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$ 。 SiO_2 含量为 37.2%, Al_2O_3 含量为 31.6%, Na_2O 含量为 25.6%, Cl 含量为 7.3% (总量为 101.7%, 应减去 $(\text{O}^{2-} = 2\text{Cl}^-)$ 1.7%, 使总量等于 100%)。K 和 Ca 代替 Na 的量一般不超过 1%。

【晶体结构】等轴晶系; 笼形架状结构 (图 19-88); 空间群 $T_d^h - P\bar{4}3n$; $a_0 = 0.887 \text{ nm}$; $Z = 1$ 。

【形态】对称型 $\bar{4}3m$ 。菱形十二面体状或与立方体成聚形。依 (111) 成双晶。通常为粒状或块状集合体。

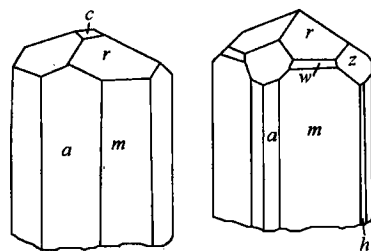


图 19-87 方柱石晶体

(据潘兆椿等, 1993)

四方柱 $a\{100\}$, $m\{110\}$, $h\{210\}$; 四方双锥 $r\{111\}$, $z\{131\}$, $w\{331\}$; 平行双面 $c\{001\}$

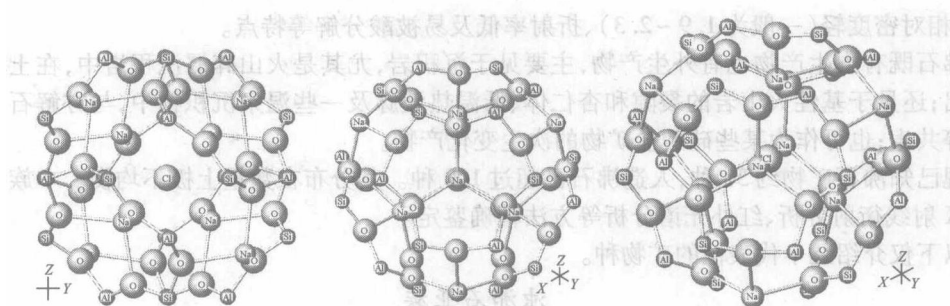


图 19-88 方钠石的笼形架状结构

平行 $\{100\}$ 的 6 个 $[(\text{AlSi})\text{O}_4]$ 四面体四元环和平行 $\{111\}$ 的 8 个 $[(\text{AlSi})\text{O}_4]$ 四面体六元环构成截角八面体状的硅铝氧空心笼骨干;每个六元环为两个笼所共用,使六元环形成一套平行于 L^3 、相交于晶胞角顶和中心的通道;Cl 离子分布于笼的中心,Na 离子位于通道上

【物理性质】无色或蓝、灰、红、黄、绿等色;无色或白色条痕;玻璃光泽,断口油脂光泽;透明;有的在紫外光下发橘红色萤光。硬度 5.5~6; $\{110\}$ 中等解理;断口不平坦。相对密度为 2.13~2.29。

【成因产状】产于富 Na 贫 Si 的碱性侵入岩(如霞石正长岩、霞石正长伟晶岩)、火山岩(粗面岩、响岩)及与碱性火成岩接触的变质钙质岩中,与霞石、钙霞石、黑榴石、透长石、萤石等共生。

【鉴定特征】以其在紫外光下发橘红色萤光可与霞石、长石相区别。

沸石族

沸石族矿物为含水的架状铝硅酸盐,化学通式为 $A_mX_pO_{2p} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 A 为 Na, K, Ca 和少量的 Ba, Sr, Mg 等;X 为 Si, Al, $n(\text{Al}^{\text{IV}}):n(\text{Si}) \leq 1$ (约为 1:5 到 1:1); $n = p/2$ 至 p 。本族矿物化学组成变化很大,许多沸石只能给出近似的化学式。

如果将沸石中每个四面体的中心互相连接起来,便构成各种简单的环、双环或更为复杂的次级结构单位(图 19-89)。它们组成一定形状的多面体空间,即所谓的“笼”。相邻的笼通过次级结构彼此联结,可形成彼此不相通的一维通道(如方沸石)、平行 b 轴和 c 轴的两个方向互相联通的二维通道(如丝光沸石)和三个方向互相联通的三维通道(如菱沸石、钙十字沸石)等各种不同形式的通道。通道相联处成宽阔的空腔。这些空腔和通道被 Na 和 K 及 Ca 等离子和沸石水所占据,构成其作为分子筛和离子交换材料在工业上得到广泛应用的基础。

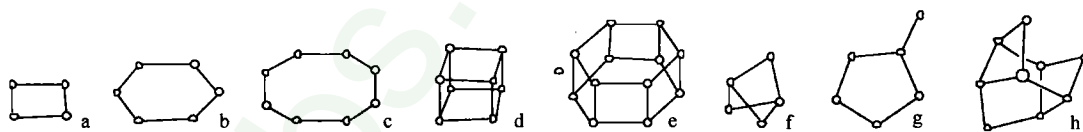


图 19-89 沸石中的次级结构单位

(据 Breck, 1974; 引自潘兆麟等, 1993)

a—简单四元环(single 4-ring), S4R; b—简单六元环, S6R; c—简单八元环, S8R; d—双四元环(double 4-ring), D4R; e—双六元环, D6R; f—复杂 4-1, $T_3\text{O}_{10}$ 单位; g—复杂 5-1, $T_8\text{O}_{16}$ 单位; h—复杂 4-4-1, $T_{10}\text{O}_{20}$ 单位; 4-1 是指 4 个 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体和 1 个 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体构成的次级结构单位, 5-1 和 4-4-1 与此类似

沸石族矿物所属晶系不一,结构孔道的维数有别,导致其形态物性有一定差异。多种沸石都呈纤维状、束状和柱状,部分呈板状和粒状。多无色或白色,因含杂质而染成其他颜色;有的沸石有发光性。一般都有一组完全解理。与无水架状硅酸盐相比,具有硬度低(一般为 3.5~

5.5)、相对密度轻(一般为 1.9~2.3)、折射率低及易被酸分解等特点。

沸石既有内生产物也有外生产物,主要见于沉积岩,尤其是火山碎屑沉积岩中,在土壤中也产出;还见于基性火山岩的裂隙和杏仁体、低温热液脉及一些温泉沉积物中,与方解石、石髓、石英等共生;也可作为某些硅酸盐矿物的次生变化产物。

现已知沸石矿物约 36 种,人造沸石已超过 100 种。其分布在数量上极不均衡。本族矿物需借助 X 射线衍射分析、红外光谱分析等方法精确鉴定。

以下仅介绍几个代表性的矿物种。

浊沸石亚族

本亚族属一维沸石。

浊沸石 (Laumontite)

【化学组成】 $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。Na 和 K 可以 $\text{NaSi} \rightarrow \text{CaAl}$ 或 $2\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ 的形式代入。有时含 Mg 和 Fe^{3+} 。

【晶体结构】单斜晶系,平行 c 轴的一维孔道-架状结构(图 19-90)。空间群 C_2 。 $a_0 = 1.490 \text{ nm}$, $b_0 = 1.317 \text{ nm}$, $c_0 = 0.755 \text{ nm}$; $\beta = 111^\circ 30'$; $Z = 4$ 。

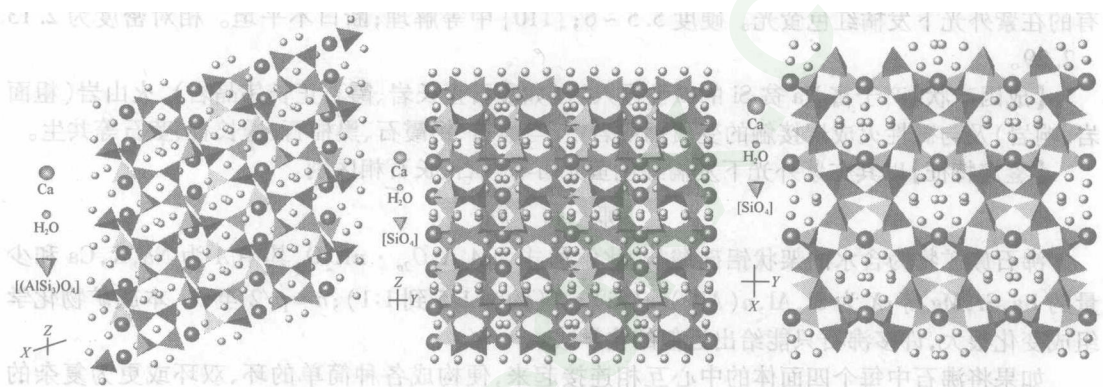


图 19-90 浊沸石平行 c 轴的一维孔道-架状结构

四元环和六元环骨架平行 c 轴成带相连,形成相当于十元环的较大孔道,孔径约 0.40~0.56 nm,呈椭圆形;Ca 为三方柱形式的六次配位,为 4 个 O 和 2 个 H_2O 所围绕

【形态】对称型 2。柱状,常见晶形 $m\{110\}$ 和 $e\{\bar{1}01\}$,较少出现 $c\{001\}$ 。

【物理性质】瓷白色或乳白色,也可因混入物而染成红色。 $\{010\}$ 和 $\{110\}$ 完全解理。硬度 3~3.5。相对密度 2.2~2.3。

【成因产状】作为热液作用的产物,见于火山岩孔洞或热液脉中,与辉沸石、绿帘石、葡萄石、鱼眼石等共生。广泛分布于早上新世各种环境的沉积岩中,作为砂质和砾石的胶结物或长石砂岩的次生产物,常与钠长石、石英、绿泥石、绿帘石共生。是变质作用与成岩作用的界线标志矿物。

片沸石亚族

本亚族属二维沸石。

片沸石 (Heulandite)

【化学组成】 $(\text{Ca}, \text{K})\text{Ca}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。常含 SrO ,有时含 BaO 。其中 $w(\text{Ca}) > w(\text{Na} + \text{K})$,故一般为 Ca 型, $n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 2.8 \sim 3.35$ 。

【晶体结构】单斜晶系;空间群 $C_2^2 - Cm$; $a_0 = 1.773 \text{ nm}$, $b_0 = 1.782 \text{ nm}$, $c_0 = 0.743 \text{ nm}$; $\beta = 116^\circ 20'$; $Z = 4$ 。由 4 个五联环和 2 个四联环以角顶相联形成特殊结构单位并平行 $\{010\}$ 排列成

层。因此片沸石沿 $\{010\}$ 呈片状及具 $\{010\}$ 一组完全解理。

【形态】对称型 m 。三向等长状或板状,可见单形: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $x\{101\}$, $V_2\{221\}$, $t\{223\}$ 。常呈平行连生的片状集合体。

【物理性质】无色、白色、黄色或砖红色(含 Fe_2O_3 混入物);玻璃光泽,解理面珍珠光泽。硬度 $3.5\sim 4$; $\{010\}$ 完全解理;性脆。相对密度为 $2.18\sim 2.22$ 。

【成因产状】产于玄武岩、安山岩和辉绿岩等的空洞中(最初发现于冰岛玄武岩中)。

方沸石亚族

本亚族属三维沸石。

方沸石(Analcime)

【化学组成】 $\text{Na}_2[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。有时含K和Ca或少量Mg。

【晶体结构】等轴晶系;空间群 $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$; $a_0 = 1.3761 \text{ nm}$; $Z = 8$ 。架状结构,其中每一晶胞中八分之一小立方体的 L^3 方向,由六元环围成一维通道,孔径约 0.7 nm 。

【形态】对称型 $m\bar{3}m$ 。四角三八面体 $n\{211\}$,或立方体 $a\{100\}$ 与四角三八面体 $\{211\}$ 的聚形。集合体常呈粒状。

【物理性质】无色、白色或淡红、浅灰、浅绿色;玻璃光泽。硬度 $5\sim 5.5$; $\{001\}$ 不完全解理;参差状或贝壳状断口。相对密度为 $2.24\sim 2.29$ 。

【成因产状】形成温度范围较大,上限为 525°C 。为中性和基性岩浆期后热液及沉积岩成岩作用产物。

思考题及习题

- 1) 何谓含氧盐? 其和氧化物均含氧,有何区别?
- 2) 为何砷酸盐、铬酸盐、硫酸盐常在地表形成? 在还原条件下,As和Cr及S倾向于呈何种价态,出现在什么矿物中?
- 3) 为什么硅酸盐矿物的数量特多? 试从地壳的元素组成分析。
- 4) 为什么硅酸盐矿物种类繁多,性质又相差悬殊? 试从晶体结构特征分析。
- 5) 为什么架状硅氧四面体骨干中必须有铝替代硅才能形成架状硅酸盐?
- 6) 何谓铝在硅酸盐中的双重作用? 什么因素影响双重作用? 试从霞石($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)、黄玉($\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$)、白云石($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)等晶体化学式分析铝在其中起什么作用。
- 7) 试分析上列3个晶体化学式,判断矿物属何亚类。
- 8) 在硅酸盐中,Si—O键的性质既有离子键性又有共价键性,为什么?
- 9) 自然界的硅与氧多以 $[\text{SiO}_4]$ 形成配位四面体,在什么条件下可形成 $[\text{SiO}_6]$ 配位八面体? 试用鲍林法则解释 $[\text{SiO}_4]$ 比 $[\text{SiO}_6]$ 更稳定。

岛状硅酸盐亚类

- 1) 何谓岛状硅酸盐? 本亚类矿物晶格中有哪几种硅氧骨干? 试写出其晶体化学式。
- 2) 岛状硅酸盐中的阳离子成分有何特点?
- 3) 为什么橄榄石只能形成于 SiO_2 不饱和的岩石中? 橄榄石硬度高,为什么不富集于河流沉积物中?
- 4) 按石榴子石的化学成分可将其分为哪两个系列,其成分和成因各有何特点?
- 5) Al_2SiO_5 有几种同质多象变体? 各变体的晶体化学式有何不同? 它们是在什么温压条件下形成的?
- 6) 红柱石和锆石的硅氧骨干是孤立四面体而不是硅氧四面体链,为什么它们的形态呈柱状?

7) 绿帘石的柱体延长方向与其结构有何联系? 从晶体化学式来看, 绿帘石晶体结构中有几种硅氧骨干?

8) 从离子半径与结构的关系方面解释: 为什么镁铝榴石比钙铝榴石的形成压力要大?

9) 对比橄榄石型与尖晶石型两个晶体结构型中哪个密度更大。

10) 如果某矿区发现紫红、玫瑰红色的石榴子石, 该矿区可能有什么矿?

11) 为什么锆石可用于研究有关地质体的演化史?

环状硅酸盐亚类

1) 为什么绿柱石呈六方柱状或板状形态, 其硬度高而相对密度不大? Rb^{+1} 和 Cs^{+1} 及 K^{+1} 等大阳离子及 He 和 H_2O 等分子在绿柱石中占据什么位置?

2) 电气石与绿柱石柱体的横截面有何不同, 为什么?

3) 电气石与绿柱石经常产生在内生作用的什么阶段? 从化学组成说明其形成介质有何特点?

4) 祖母绿、碧玺的矿物学名称是什么?

链状硅酸盐亚类

1) 简述岛状、链状两亚类硅酸盐在结构、成分、物理性质上的主要差异?

2) 辉石族和角闪石族矿物在成分、结构、性质和成因上有何异同? 试举例说明。

3) 普通辉石和普通角闪石的成分有何特点? 它们的晶体化学式可由哪些辉石或角闪石略微改变获得?

4) 辉石族和角闪石族中的几个完全类质同象系列的端员矿物在成分、物性、形成条件、产状等方面有何系统变化? 不同系列间有无可类比之处?

5) 辉石族(角闪石族)各矿物的晶体结构型式相同, 为什么会出现不同的对称性、空间群及晶胞参数?

6) 斜方辉石(角闪石)与单斜辉石(角闪石)矿物的解理符号不同, 解理夹角是否相同? 为什么?

7) 从硅灰石、蔷薇辉石的成分特点, 分析它们的单链结构与辉石的单链结构有什么不同, 为什么? 它们的对称为什么最低?

8) 为什么碱性角闪石石棉质量最好?

9) 矽线石的结构骨干中 $n(\text{Al}):n(\text{Si})$ 为 1:1, 试从其链状骨干的样式分析其能够稳定存在的原因。

层状硅酸盐亚类

1) 何谓 1:1 型和 2:1 型结构单元层? TO 和 TOT 的含义是什么? 试各举两种矿物, 画出其结构示意图。

2) 何谓三八面体型和二八面体型层状硅酸盐? 试各举 4 种矿物, 并写出其晶体化学式。

3) 蒙脱石族矿物为什么具有阳离子交换性和晶格膨胀性?

4) 什么是层间域? 试分析滑石、高岭石、绿泥石、白云母 4 种矿物单元层间的联系方式及其对矿物性质(硬度、弹性、滑感等)的影响?

5) 何谓粘土矿物? 它们有哪些特殊性质?

6) 层状硅酸盐矿物的成因、产状有何特点?

7) 什么叫温石棉? 其特性和工业应用主要是什么?

架状硅酸盐亚类

1) 为什么在硅酸盐中架状硅酸盐矿物相对密度最小, 但硬度较大?

2) 架状硅酸盐硅氧骨干中的阳离子有何特点?

3) 架状硅酸盐主要有哪些矿物族? 它们各有什么特点? 相互间在成分、结构及成因方面有

何联系?

4) 长石族的碱性长石亚族、斜长石亚族如何进一步分类?

5) 影响长石结构对称性的两个主要因素是什么?

6) 什么叫长石的有序度? 钾长石的有序度如何变化, 可形成哪些矿物? 长石的有序化过程对双晶的发育有何影响?

7) 如果某长石呈沿 a 轴压扁的板状且 $\{110\}$ 单形特别发育, 它可能是哪种长石? 形成于什么条件?

8) 长石的主要双晶类型有哪些? 透长石、正长石、微斜长石、斜长石主要发育哪些双晶? 其特点是什么?

9) 似长石包括哪些矿物? 它们在成分上与碱性长石有何异同? 成因上有何特点?

10) 沸石族矿物在结构和性质上有何特殊之处?

11) 如何区分下列相似矿物: ①锆石、锡石、金红石; ②橄榄石、绿帘石; ③石榴子石、白榴石; ④黄玉、石英; ⑤绿柱石、磷灰石、电气石; ⑥透辉石、透闪石、硅灰石; ⑦普通辉石、普通角闪石; ⑧叶蜡石、滑石; ⑨蛭石、黑云母、金云母、绿泥石; ⑩蒙脱石、高岭石; ⑪蔷薇辉石、菱锰矿; ⑫正长石、微斜长石、斜长石; ⑬钠长石、锂辉石; ⑭霞石、石英。

第二十章 含氧盐矿物大类(二)

本章概要

- 1) 杂盐的阳离子组成特点、晶格类型、物理性质及其变化、控制物性变化的主要因素、成因特征。
- 2) 主要碳酸盐矿物族和矿物种及其鉴定;碳酸盐矿物的解理、与盐酸的相互作用及差异;岛状碳酸盐的晶变。
- 3) 主要硫酸盐矿物族和矿物种及其鉴定;硫酸盐矿物的解理和相对密度特征。
- 4) 主要磷酸盐矿物族和矿物种及其鉴定。
- 5) 其他杂盐中的主要矿物种及其鉴定。

本大类(二)简称杂盐,以碳酸盐、硫酸盐为最重要,其次为磷酸盐、钨酸盐、硼酸盐及硝酸盐。其他含氧盐矿物还有砷酸盐、钒酸盐、钼酸盐和铬酸盐。

第一节 碳酸盐矿物类

金属阳离子与碳酸根 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 结合而成的含氧盐矿物便是碳酸盐矿物。目前已知该类矿物100余种,约占地壳总质量的1.7%。钙和镁的碳酸盐在地球表层系统中分布很广,它们不仅能构成海相地层的巨厚沉积,钙的碳酸盐还是生物骨骼的主要组成成分。碳酸盐矿物是重要的非金属矿物原料,也是铁、镁、锰、锌、铜等金属和铀、钍等放射性元素及稀土元素的重要矿物来源。

碳酸盐矿物中的阴离子除 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 外,还可有 $(\text{OH})^-$, F^- 等附加阴离子;其金属阳离子约20余种,以 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ 为主,其次为 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , TR^{3+} 等,有的还含有 H^+ 。有些碳酸盐含有 H_2O 。含 H^+ 的称为“酸性盐”,如天然碱 $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;含 $(\text{OH})^-$ 的称为“基性盐”,如孔雀石 $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$,翠镍石 $\text{Ni}_3[\text{CO}_3](\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

碳酸盐矿物的基本结构单元为 $[\text{CO}_3]$ 配位三角形。大多数常见碳酸盐矿物具岛状结构,其 $[\text{CO}_3]$ 配位三角形呈孤立岛状与其他阳离子相连;少数碳酸盐矿物中的 $[\text{CO}_3]$ 配位三角形借助氢键或阳离子 $-(\text{O}, \text{OH})$ 配位多面体连接成链,前者如重碳酸钠盐 $\text{Na}[\text{HCO}_3]$,碳铵石 $\text{NH}_4[\text{HCO}_3]$,后者如孔雀石 $\text{Cu}_2^+[\text{CO}_3](\text{OH})_2$,蓝铜矿 $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$,碳钠铝石 $\text{NaAl}[\text{CO}_3](\text{OH})_2$;有的则由 $\text{H}, \text{Pb}, \text{Bi}$ 或 UO_2 与 $[\text{CO}_3]$ 构成层状骨干,如斜方碳铀矿 $\text{UO}_2[\text{CO}_3]$ 等。此外,多数碳酸盐矿物为单斜或斜方晶系,次为三方或六方晶系;极少为四方、等轴和三斜晶系。

一些碱金属的碳酸盐矿物可溶于水,而所有碳酸盐矿物均能溶于盐酸,但程度不同,是鉴定碳酸盐矿物的一项重要依据。

本类矿物为离子晶格,大多无色或呈白色,非金属光泽;但含铜者呈鲜绿或鲜蓝色,含锰者呈玫瑰红色,含稀土或铁者呈褐色,含钴者为淡红色,含铀者呈黄色。其硬度一般约为3,稀土碳酸盐矿物可达4.5。

本类矿物有内生、外生和生物3种成因,其中外生成因者分布最为广泛。

根据结构中强键的分布,碳酸盐类矿物可分为岛状、链状和层状等亚类(表20-1)。其中以岛状的方解石族、白云石族、文石族和链状的孔雀石族碳酸盐最为重要。

岛状碳酸盐矿物亚类

方解石族

方解石族矿物包括方解石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$,菱镁矿 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$,菱铁矿 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$,菱锰矿 $\text{Mn}[\text{CO}_3]$,

表 20-1 碳酸盐矿物的亚类划分及其主要矿物种属

岛状	方解石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 族, 白云石 $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ 族, 文石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 族, 钡解石族 $\text{BaCa}[\text{CO}_3]_2$
链状	孔雀石 $\text{Cu}^2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$, 蓝铜矿 $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$, 重碳酸盐 $\text{Na}[\text{HCO}_3]$, 碳酸铵 $\text{NH}_4[\text{HCO}_3]$, 碳钠铝石 $\text{NaAl}[\text{CO}_3](\text{OH})_2$
层状	泡铋矿 $\text{Bi}_2[\text{CO}_3]\text{O}_2$, 水白铅矿 $\text{Pb}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$, 斜方碳铀矿 $\text{UO}_2[\text{CO}_3]$, 天然碱 $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

菱锌矿 $\text{Zn}[\text{CO}_3]$, 菱钴矿 $\text{Co}[\text{CO}_3]$ 和白云石 $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ 。其结构同为岛状的方解石型(白云石为其衍生结构);属三方晶系;对称型除白云石为 $\bar{3}(L^3C)$ 外,其余皆为 $\bar{3}m(L^3L^23PC)$ 。本族矿物组间存在广泛的类质同象置换;其中,方解石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 与菱锰矿 $\text{Mn}[\text{CO}_3]$, 菱锰矿 $\text{Mn}[\text{CO}_3]$ 与菱铁矿 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$, 菱铁矿 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ 与菱镁矿 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$, 菱锰矿 $\text{Mn}[\text{CO}_3]$ 与菱锌矿 $\text{Zn}[\text{CO}_3]$, 各自构成完全类质同象系列;方解石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$, 菱锌矿 $\text{Zn}[\text{CO}_3]$ 及菱铁矿 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ 之间为不完全类质同象系列。

方解石 (Calcite)

【化学组成】 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 。CaO 含量为 56.03%, CO_2 含量为 43.97%。常含 Mn, Fe, Zn, Mg, Co, Pb, Sr, Ba, TR 等类质同象组分;当它们达一定量时,可形成锰方解石、铁方解石、锌方解石、镁方解石等变种。

【晶体结构】三方晶系;方解石型结构(图 20-1); $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$; $a_h = 0.637 \text{ nm}$, $\alpha = 46^\circ 07'$; $Z = 2$ 。如果转换成双重体心的六方格子,则: $a_h = 0.499 \text{ nm}$, $c_h = 1.706 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$ 。自形晶常见,不同聚形晶达 600 种以上,其习性晶见图 20-2。常依 $\{01\bar{1}2\}$ 或 $\{0001\}$ 成聚片双晶,是应力作用的标志,双晶纹在解理面上的方位与白云石不同(图 20-3)。集合体形态多样,常见致密块状(石灰岩)、粒状(大理岩)、板状(层解石)、纤维状(纤维方解石)、土状(白垩)、多孔状(石灰华)、钟乳状(石钟乳)和鲕状、豆状、结核状、葡萄状、被膜状及晶簇状等。方解石晶形随温度的变化见图 20-4。

【物理性质】无色(冰洲石, Icespar)或白色,含 Fe, Co, Mn 及 Cu 等元素者分别呈褐黑、浅黄、浅红、蓝绿等色调;条痕白色;玻璃光泽;透明—半透明。硬度 3;解理 $\{10\bar{1}1\}$ 完全;可沿 $\{01\bar{1}2\}$ 成聚片双晶(图 20-4)并滑移裂开;性脆。相对密度 2.6~2.9。双折射率极高。具发光性。遇冷稀 HCl 剧烈起泡。

【成因及产状】具多种成因类型,在自然界分布很广。海水中的 CaCO_3 达到过饱和时可沉积块状方解石构成石灰岩;中、低温热液脉或晶洞中常见粒状或晶簇状方解石;方解石还是岩浆成因的碳酸岩和碳酸盐熔岩中的主要造岩矿物,常与白云岩、金云母等共生;石灰岩、大理岩被地下水溶解易形成重碳酸钙 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 进入溶液,当 H_2O 蒸发而 CO_2 逸出后可形成钟乳石、石笋、

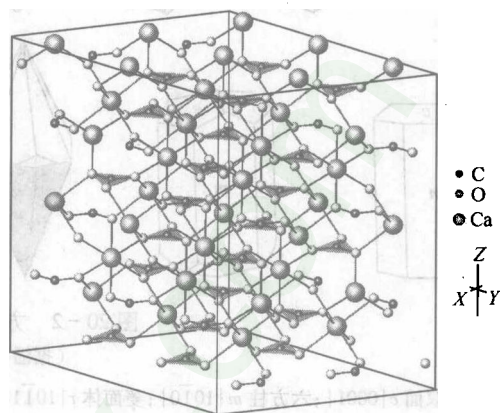


图 20-1 方解石的晶体结构

将 NaCl 结构中的立方面心晶胞沿 1 个 3 次轴方向压扁成钝角菱面体状,用 Ca^{2+} 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 分别取代 Na^+ 和 Cl^- ,使 $[\text{CO}_3]$ 三角形垂直该 3 次轴成层排列,就可得方解石的结构;每 1 个 $[\text{CO}_3]$ 层均与其相邻层中 $[\text{CO}_3]$ 三角形的方向相反;Ca 被 6 个 $[\text{CO}_3]$ 包围且与 6 个 O 成键,故配位数为 6;方解石的 $\{10\bar{1}1\}$ 方向与 NaCl 的 $\{100\}$ 方向相当,为电性中和面而产生该方向的 3 组完全解理(称“菱面体解理”);方解石的钝角菱面体虽由 NaCl 晶胞变形而来,但并非方解石的单位晶胞,因为其高度不是结构中的重复周期,方解石的单位晶胞应是图中的锐角菱面体。方解石的锐角菱面体单位晶胞可转换成具双重体心的六方晶胞

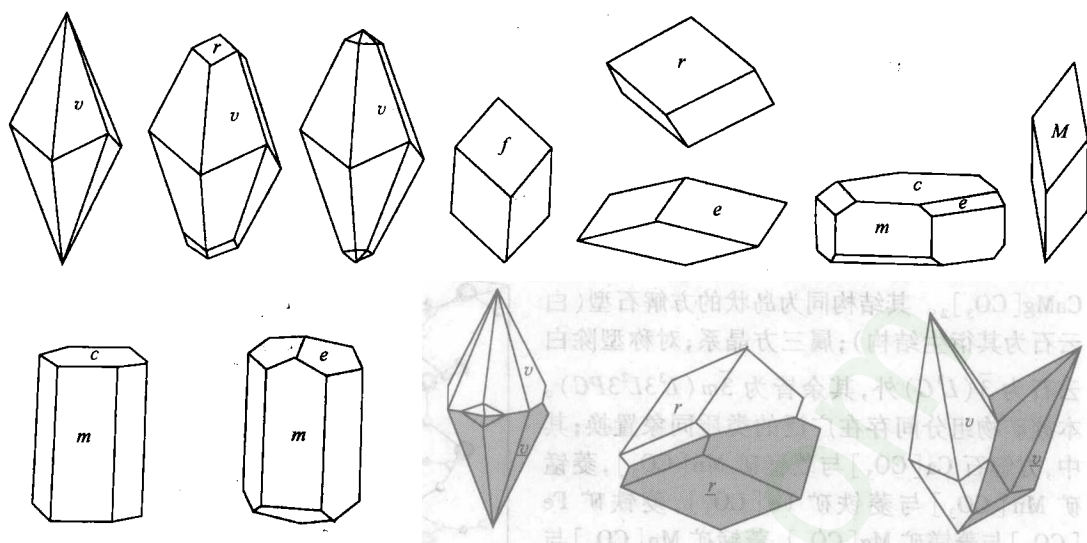


图 20-2 方解石的晶体和双晶
(据潘兆槽等,1994)

平行双面 $c\{0001\}$; 六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$; 菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$, $e\{01\bar{1}2\}$, $f\{02\bar{2}1\}$, $M\{40\bar{4}1\}$; 复三方偏三角面体 $v\{2131\}$

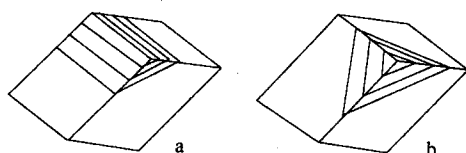


图 20-3 方解石依 $\{01\bar{1}2\}$ (a) 和白云石依 $\{02\bar{2}1\}$ (b) 聚片双晶在菱面体解理面上的表现
(据潘兆槽等,1994)

石柱等。其反应式: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 。河流或湖泊中亦可沉积 CaCO_3 , 称为石灰华。生物介壳中部分 CaCO_3 也是方解石, 其在海底堆积后便成为生物灰岩。

【鉴定特征】菱面体解理、硬度 3, 加盐酸急剧起泡, 聚片双晶纹可平行菱形解理面的棱(白云石的双晶纹只平行菱形解理面对角线)。

【主要用途】其集合体灰岩、大理岩等广泛用于

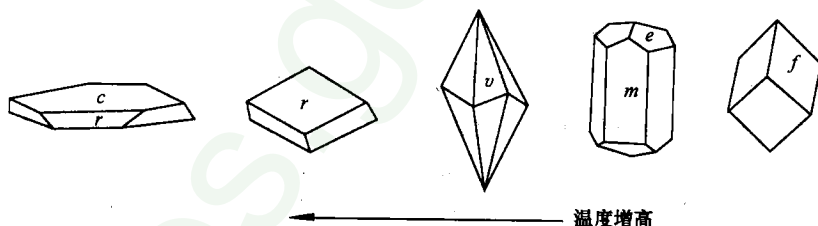


图 20-4 方解石晶形随温度的变化
(据潘兆槽等,1994)
图例同图 20-2

烧石灰、制水泥或做冶金熔剂、建筑饰材。高纯度灰岩是塑料、尼龙的重要原料。冰洲石用于制作显微镜的棱镜、偏光仪及光度计等。

菱镁矿 (Magnesite)

【化学组成】 $\text{Mg}[\text{CO}_3]$ 。MgO 含量为 47.81%, CO_2 含量为 52.19%。与 $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ 可形成完全类质同象, 常含 Mn, Ca, Ni, Co 等类质同象元素。

【晶体结构】三方晶系; 方解石型结构; $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$ 。菱面体晶胞: $a_{\text{th}} = 0.566 \text{ nm}$; $\alpha = 48^\circ 10'$; Z

=2; 六方晶胞: $a_h = 0.462 \text{ nm}$, $c_h = 1.499 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$ 。菱面体状、短柱状或复三方偏三角面体状。常呈粒状、土状、致密块状集合体。

【物理性质】白色, 富 Fe 者黄褐色, 含 Co 者淡红色; 条痕白色; 玻璃光泽; 透明一半透明。硬度 3.5 ~ 4.5; 解理 $\{10\bar{1}1\}$ 完全; 致密块状者具贝壳状断口。相对密度 2.98 ~ 3.48, 以富 Fe 者较大。富 Ni 的翠绿色亚种称“河西石”(Ni, Mg)[CO₃]。

【成因及产状】主要由含 Mg 热液交代白云石及超基性岩而成, 也有沉积成因者。我国辽宁大石桥为其世界著名产地。

【鉴定特征】与方解石相似, 区别在于粉末加冷 HCl 不起泡或作用极慢, 加热 HCl 则剧烈起泡。

【主要用途】可用于制耐火砖(可耐 3000℃ 高温)、含镁水泥, 或提取金属镁。

菱铁矿 (Siderite)

【化学组成】Fe[CO₃]。FeO 含量为 62.01%, CO₂ 含量为 37.99%。常含 Mg, Mn。

【晶体结构】三方晶系; 方解石型结构; $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$ 。菱面体晶胞: $a_h = 0.576 \text{ nm}$; $\alpha = 47^\circ 54'$; $Z = 2$; 六方晶胞: $a_h = 0.468 \text{ nm}$, $c_h = 1.526 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$ 。菱面体单晶常见, 晶面多弯曲。集合体呈粒状、土状、结核状。

【物理性质】黄至褐色; 条痕灰白色; 玻璃光泽; 透明一半透明。硬度 3.5 ~ 4.5; 解理 $\{10\bar{1}1\}$ 完全。相对密度约 3.96。

【成因及产状】为 Fe²⁺ 的碳酸盐, 是还原环境的产物。常见于热液脉或黑色岩系中, 后者为生物沉积或化学沉积, 称为“泥铁矿”。

【鉴定特征】氧化后为褐色, 菱面体解理, 粉末加冷 HCl 缓慢起泡, 烧灼后的残渣显磁性。

【主要用途】规模大的“泥铁矿”可作铁矿开采; 其热液脉常是找金标志。

菱锰矿 (Rhodochrosite)

【化学组成】Mn[CO₃]。MnO 含量为 61.71%, CO₂ 含量为 38.29%。与菱铁矿、菱锌矿和方解石分别成完全类质同象系列。

【晶体结构】三方晶系; 方解石型结构; $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$ 。菱面体晶胞: $a_h = 0.584 \text{ nm}$; $\alpha = 47^\circ 46'$; $Z = 2$; 六方晶胞: $a_h = 0.473 \text{ nm}$, $c_h = 1.549 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$ 。菱面体单晶, 晶面弯曲, 不常见。集合体呈粒状、块状、鲕状或土状。

【物理性质】淡玫瑰红或紫红色, 氧化后变褐黑色; 条痕灰白色; 玻璃光泽; 透明一半透明。硬度 3.5 ~ 4.5; 解理 $\{10\bar{1}1\}$ 完全; 性脆。相对密度约 3.6 ~ 3.7。

【成因及产状】形成于沉积、变质和热液作用中, 以沉积成因者为主。因锰为低价, 故常与热液或接触变质成因的硫化物及低锰氧化物共生。

【鉴定特征】玫瑰红色, 氧化后褐黑色, 菱面体解理, 粉末加冷 HCl 缓慢起泡, 常与含锰矿物共生。

【主要用途】提取锰的重要矿物原料。

菱锌矿 (Smithsonite)

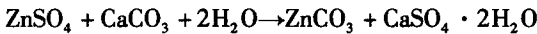
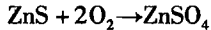
【化学组成】Zn[CO₃]。ZnO 含量为 64.90%, CO₂ 含量为 35.10%。与菱锰矿可成完全类质同象系列; 亦常含铁。

【晶体结构】三方晶系; 方解石型结构; $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$ 。菱面体晶胞: $a_h = 0.567 \text{ nm}$; $\alpha = 48^\circ 26'$; $Z = 2$; 六方晶胞: $a_h = 0.466 \text{ nm}$, $c_h = 1.499 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$ 。单晶少见, 多为肾状、葡萄状、钟乳状、皮壳状或土状集合体。

【物理性质】白色,常因含杂质而显褐(含铁)、黑(含锰)或绿(含铜)等色调;条痕灰白色;玻璃光泽;透明一半透明。硬度 4.5~5;解理 $\{10\bar{1}1\}$ 完全。相对密度约 4~4.5。

【成因及产状】由闪锌矿在表生条件下变化而成,其过程通常为:



菱锌矿常与异极矿、白铅矿、褐铁矿等共生。

【鉴定特征】胶体形态,硬度和相对密度较大,加 HCl 起泡(异极矿不起泡)。

【主要用途】锌的矿石矿物。

白云石族

白云石(Dolomite)

【化学组成】 $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ 。CaO 含量为 30.41%,MgO 含量为 21.86%, CO_2 含量为 47.33%。成分中的 Mg 可被 Fe,Mn,Co,Zn 替代;Ca 可被 Pb,Na 替代。其中,Fe 能完全代换 Mg,当 $\text{Fe} > \text{Mg}$ 时称铁白云石(Ankerite);Fe 与 Mn 的替代有限,富 Mn 时称锰白云石(Kutnohorite);富 Pb,Co,Zn 者分别称铅白云石、钴白云石、锌白云石。

【晶体结构】三方晶系;方解石型结构的衍生结构(图 20-5); $C_{3i}^2 - R\bar{3}$ 。菱面体晶胞: $a_m = 0.6061 \text{ nm}$; $\alpha = 47^\circ 37'$; $Z = 1$;六方晶胞: $a_h = 0.4861 \text{ nm}$, $c_h = 1.601 \text{ nm}$; $Z = 3$ 。

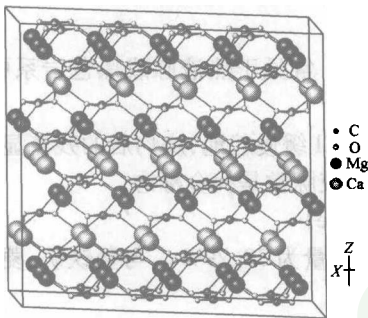


图 20-5 白云石晶体结构

白云石中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均占据方解石型结构中 Ca^{2+} 的位置,但 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 在垂直 3 次轴方向上分别成层交替排列,导致白云石的对称程度低于方解石;若 Fe,Mn 代替 Mg,可导致白云石晶胞增大

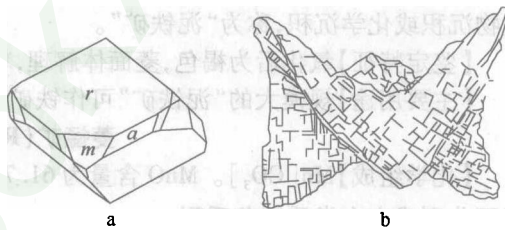


图 20-6 白云石晶体形态

(a—据潘兆椿等,1993;b—马鞍状形态据 Sadebeck,1876)

菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$, $m\{40\bar{4}1\}$;六方柱 $a\{11\bar{2}0\}$

【形态】对称型 $\bar{3}$ 。晶体常呈菱面体,晶面常弯曲成马鞍状(图 20-6),镜下见马鞍形者具晶畴相嵌结构。常依 $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{11\bar{2}0\}$ 及 $\{02\bar{2}1\}$ 形成双晶;其中, $\{02\bar{2}1\}$ 双晶纹平行于菱面体解理面长、短对角线,为机械滑移双晶(图 20-6)。集合体常呈粒状或致密块状,有时呈多孔状和肾状。

【物理性质】无色或白色,含铁者黄褐色,含锰者略显红色;玻璃光泽;透明。硬度 3.5~4;解理 $\{10\bar{1}1\}$ 完全,解理面常弯曲;性脆。相对密度 2.85,随 Fe,Mn,Pb,Zn 含量增多而增大。有的用阴极射线照射发橘红光。

【成因及产状】自然界分布广泛,主要有沉积和热液两种成因,也是岩浆成因碳酸岩的主要组成矿物。在高级变质作用中可被分解成方镁石和水镁石。

【鉴定特征】马鞍状晶形,平行解理面对角线的双晶纹,遇冷盐酸不剧烈起泡。

【主要用途】用作耐火材料及高炉炼铁的熔剂;部分可作提取镁的原料。白云石大理岩可作

建筑石材。

文石族

文石族矿物包括文石 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 、碳锶矿 $\text{Sr}[\text{CO}_3]$ 、碳钡矿 $\text{Ba}[\text{CO}_3]$ 和白铅矿 $\text{Pb}[\text{CO}_3]$ 。其结构为岛状的文石型；属斜方晶系；对称型为 $mmm(3L^23PC)$ ；常依 $\{110\}$ 成三连晶而显假六方对称。本族矿物组间仅存在有限类质同象置换，且主要限于 Sr, Ba, Pb 各组分与 Ca 及 Sr 与 Ba 的置换，Pb 与 Sr, Ba 的置换极罕见。

文石 (Aragonite)

又称霏石，为方解石的同质二象变体。

【化学组成】 $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ 。CaO 含量为 56.03%， CO_2 含量为 43.97%。Ca 常被 Sr, Pb, Zn, TR 所替代，形成锶文石、铅文石、锌文石、稀土文石等变种。Mg, Fe, Al 等也能代换 Ca，但代换量不高。

【晶体结构】斜方晶系；文石型结构(图 20-7)； $D_{2h}^{16} - Pmcn$ ； $a_0 = 0.495 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.796 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.573 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

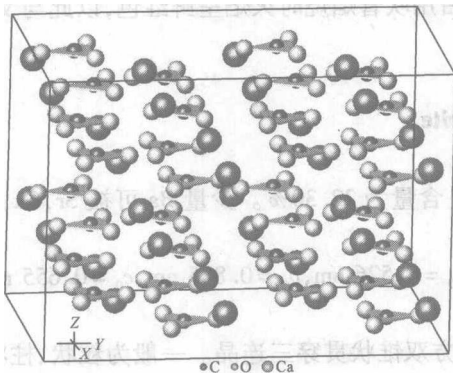


图 20-7 文石的晶体结构

结构中 Ca^{2+} 和相互平行的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 三角形按六方最紧密堆积规律排列，每个 Ca 离子周围环绕有 6 个 $[\text{CO}_3]^{2-}$ ，但与其配位的氧离子是 9 个；每个 O 与 3 个 Ca 和 1 个 C 联结

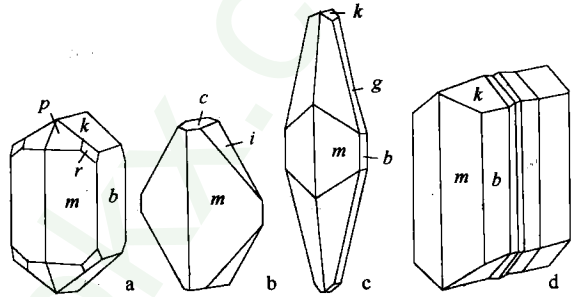


图 20-8 文石晶体(a,b,c)与双晶(d)

(据潘兆橐等, 1993)

斜方柱 $m\{110\}$, $k\{011\}$, $i\{021\}$, $g\{061\}$ ；平行双面 $b\{010\}$, $c\{001\}$ ；斜方双锥 $p\{111\}$, $r\{121\}$

【形态】对称型 mmm 。晶体常为柱状、矛状(图 20-8)，但较少见。常依 $\{110\}$ 成双晶或三连晶，三连晶常出现假六方对称。集合体常呈纤维状、柱状、晶簇状、皮壳状、钟乳状、珊瑚状、鲕状、豆状和球状等。软体动物贝壳和鱼耳石等生物体中的柱状文石多平行排列。

【物理性质】白色或黄白色，有时呈浅绿色、灰色等；玻璃光泽，断口为油脂光泽；透明。硬度 3.5~4.5；无解理或 $\{010\}$ 不完全至中等解理；贝壳状断口。相对密度 2.9~3.3，成分中含 Sr, Ba, Pb 者相对密度增大。

【成因及产状】在自然界远少于方解石。常在低温热液、外生作用和生物作用条件下形成，见于热液矿床、现代温泉、玄武岩杏仁体和许多动物贝壳及骨骼中。当溶液中存在 Sr 和 Mg 等盐类杂质时有利于其形成。常转变为方解石而呈其副象。据合成实验，文石的形成压力高于方解石。

【鉴定特征】以其不具菱面体解理、晶形呈柱状或矛状、相对密度和硬度稍大区别于方解石。在硝酸钴溶液中煮沸，方解石粉末只微带青色，文石则呈浓红色及紫色。

【主要用途】分布少，几乎无工业价值。鱼耳石中的文石有良好的环境标型属性。

碳锶矿 (Strontianite)

又称菱锶矿。

【化学组成】 $\text{Sr}[\text{CO}_3]$ 。SrO 含量为 70.19%， CO_2 含量为 29.81%。Sr 常被 Ca 和 Ba 置换， $n(\text{Ca}):n(\text{Sr}) < 1:4.5$ ，有时 Ca 含量可达 10.6%，Ba 只达 2%~3%。相应的变种称为钙碳酸锶矿和钡碳酸锶矿。

【晶体结构】斜方晶系；文石型结构； $D_{2h}^{16} - Pmcn$ ； $a_0 = 0.5128 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.84261 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.6094 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm 。单晶少见，依 $\{110\}$ 成三连晶，呈假六方对称。一般为粒状、柱状或针状集合体，有时呈放射状。

【物理性质】白色，常因含杂质而显灰、黄、绿或褐等色调；玻璃光泽，断口油脂光泽；透明。硬度 3.5~4；解理 $\{110\}$ 中等， $\{021\}$ ， $\{010\}$ 不完全；性脆。相对密度随 Ca 的置换量增加而减少，为 3.6~3.8。在阴极射线下发弱的浅蓝光；有的加热发磷光。

【成因及产状】较少见。属中低温热液成因或沉积成因。前者呈脉状见于灰岩中，与碳钡矿、重晶石、方解石、天青石、萤石及硫化物共生；后者呈结核状与石膏、天青石或磷灰石等共生。

【鉴定特征】易溶于稀盐酸并起泡。经 HCl 浸湿后用吹管焙烧时火焰呈鲜红色，以此与文石等相区别。

【主要用途】提取锶的重要原料。

碳钡矿 (Witherite)

又称毒重石。

【化学组成】 $\text{Ba}[\text{CO}_3]$ 。BaO 含量为 77.70%， CO_2 含量为 22.30%。少量 Ba 可被 Sr、Ca、Mg 置换。

【晶体结构】斜方晶系；文石型结构； $D_{2h}^{16} - Pmcn$ ； $a_0 = 0.526 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.885 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.655 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm 。单晶少见，依 $\{110\}$ 成假六方双锥状贯穿三连晶。一般为粒状、柱状、针状或葡萄状集合体，有时呈放射状。

【物理性质】无色或白色，含杂质时显灰、黄、褐等色调；白色条痕；玻璃光泽，断口油脂光泽；透明。硬度 3~3.5；解理 $\{010\}$ 中等；性脆。相对密度 4.2~4.3。

【成因及产状】与碳锶矿相似。

【鉴定特征】溶于稀盐酸并起泡。以黄绿色焰色反应和相对密度大与文石等相区别。

【主要用途】提取钡的原料。

白铅矿 (Cerussite)

【化学组成】 $\text{Pb}[\text{CO}_3]$ 。PbO 含量为 83.58%， CO_2 含量为 16.42%。常含 PbS 和 Ag_2S 混入物及 Sr、Zn、Ca 类质同象组分。

【晶体结构】斜方晶系；文石型结构； $D_{2h}^{16} - Pmcn$ ； $a_0 = 0.515 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.847 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.6161 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm 。单晶常依 $\{010\}$ 呈板状或片状，依 $\{110\}$ 成假六方三连晶。集合体多为致密块状、粒状、钟乳状或土状。

【物理性质】白色或灰色，含硫化物时为黑色，含 Fe 时显褐色；白色条痕；玻璃-金刚光泽，断口油脂光泽；透明。硬度 3~3.5；解理 $\{110\}$ 和 $\{021\}$ 中等—不完全；不平坦或贝壳状断口。相对密度 6.4~6.6。阴极射线照射时发浅蓝绿色光。

【成因及产状】在铅锌矿床氧化带由方铅矿风化而成，常与角铅矿 $\text{Pb}_2[\text{CO}_3]\text{Cl}_2$ ，水白铅矿 $\text{Pb}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ ，硫碳铅石 $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ ，水碳铅铅石 $\text{PbAl}_2[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，磷氯铅矿 $\text{Pb}_3[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ 等共生。溶解度极低，可阻止方铅矿进一步分解。

【鉴定特征】遇盐酸起泡与铅矾区别。以较强光泽和相对密度大与其他碳酸盐矿物区别。

【主要用途】铅矿石或铅的找矿标志。

钡解石族

钡解石 (Barytocalcite)

【化学组成】 $\text{BaCa}[\text{CO}_3]_2$ 。CaO 含量为 18.85%, BaO 含量为 51.56%, CO_2 含量为 29.59%。为碳酸钙钡矿(斜方晶系)的同质多象变体。

【晶体结构】单斜晶系;方解石型与文石型结构间的过渡结构(阳离子似方解石型排列;阴离子似文石型排列); $C_{2h}^2 - P2_1/m$; $a_0 = 0.817 \text{ nm}$, $b_0 = 0.523 \text{ nm}$; $c_0 = 0.659 \text{ nm}$; $\beta = 106^\circ 08'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。晶体板状、柱状或粒状。 $\{110\}$ 晶面具条纹。

【物理性质】白色,显灰、黄、绿色调;白色条痕;玻璃或树脂光泽;透明一半透明。硬度 4;解理 $\{110\}$ 完全、 $\{001\}$ 中等,夹角近似方解石;性脆。相对密度 3.64 ~ 3.66。紫外光下发弱荧光。

【成因及产状】低温热液成因,与重晶石共生。

【鉴定特征】溶于稀盐酸。

链状碳酸盐矿物亚类

孔雀石族

孔雀石 (Malachite)

【化学组成】 $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ 。CuO 含量为 71.95%, CO_2 含量为 19.90%, H_2O 含量为 8.15%。Zn 能类质同象代替 Cu 达 12% 成锌孔雀石。吸附或机械混入的杂质有 Ca, Fe, Si, Ti, Na, Pb, Ba, Mn, V 等。

【晶体结构】单斜晶系;链状结构(图 20-9)。 $C_{2h}^5 - P2_1/c$; $a_0 = 0.948 \text{ nm}$, $b_0 = 1.203 \text{ nm}$, $c_0 = 0.321 \text{ nm}$; $\beta = 98^\circ 42'$; $Z = 4$ 。

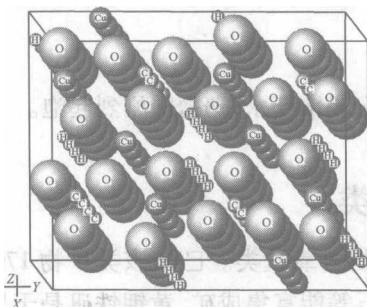


图 20-9 孔雀石晶体结构

$[\text{Cu}(\text{O}, \text{OH})_6]$ 八面体共棱连接,平行 c 轴

延伸为双链,链间以 $[\text{CO}_3]$ 相连

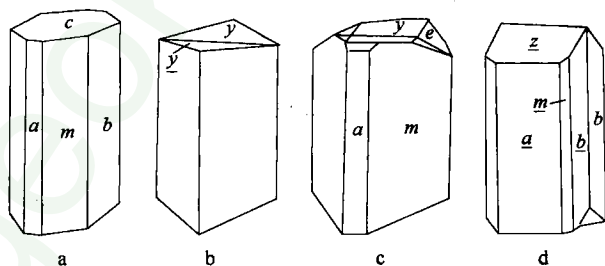


图 20-10 孔雀石晶体及燕尾双晶

(据潘兆璜, 1993)

a—单晶体; b, c, d—双晶

平行双面 $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $y\{103\}$, $z\{201\}$;

斜方柱 $m\{110\}$, $e\{125\}$

【形态】对称型 $2/m$ 。晶体少见,沿 c 轴呈柱状、针状或纤维状。易依 $\{100\}$ 成燕尾双晶(图 20-10)。集合体常呈肾状、葡萄状、皮壳状,少见晶簇状、充填脉状、粉末状或土状等。在肾状集合体内具同心层状或放射纤维状构造,由深浅不同的绿、白色带组成。土状孔雀石称铜绿或石绿。

【物理性质】孔雀绿色,可呈暗绿、鲜绿至白色色调;浅绿色条痕;玻璃至金刚光泽,纤维状者呈丝绢光泽;透明。硬度 3.5 ~ 4;解理 $\{201\}$ 、 $\{010\}$ 完全。相对密度 4.0 ~ 4.5。

【成因及产状】产于铜矿床氧化带,主要为黄铜矿、辉铜矿氧化产物,常依其成假象,与蓝铜矿共生,其反应式为: $\text{CuFeS}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$, $2\text{CuSO}_4 + 2\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 + 2\text{CaSO}_4 + \text{CO}_2$ 。广东阳春石绿铜矿是我国最著名的大型孔雀石、蓝铜矿矿床。

【鉴定特征】孔雀绿色,肾状或葡萄状形态,硬度小于小刀,遇盐酸剧烈起泡。

【主要用途】提取铜;铜找矿标志;观赏石;绿色颜料。

蓝铜矿 (Azurite)

俗名石青。

【化学组成】 $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ 。CuO 含量为 69.24%, CO_2 含量为 25.54%, H_2O 含量为 5.22%。成分稳定。

【晶体结构】单斜晶系; $C_{2h}^5 - P2_1/c$; $a_0 = 0.500 \text{ nm}$, $b_0 = 0.585 \text{ nm}$, $c_0 = 1.035 \text{ nm}$; $\beta = 92^\circ 20'$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。短柱状、柱状或厚板状,集合体为粒状、晶簇状、皮壳状或土状等。

【物理性质】深蓝色,土状者浅蓝色;浅蓝色条痕;玻璃光泽,土状者呈土状光泽;透明至半透明。硬度 3.5~4;解理 $\{011\}$ 、 $\{100\}$ 完全或中等;贝壳状断口;性脆。相对密度 3.7~3.9。

【成因及产状】与孔雀石相似。风化作用使其 CO_2 减少而含水量增加时变为孔雀石,故分布没有孔雀石广泛。

【鉴定特征】蓝色,与孔雀石共生(以此区别于铜蓝),硬度小于小刀,遇盐酸剧烈起泡。

【主要用途】提取铜;铜找矿标志;观赏石;蓝色颜料。

层状碳酸盐矿物亚类

天然碱族

天然碱 (Trona)

【化学组成】 $\text{Na}_3\text{H}[\text{CO}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。 Na_2O 含量为 41.13%, CO_2 含量为 38.94%, H_2O 含量为 19.93%。常混有泥沙或其他盐类杂质。

【晶体结构】单斜晶系;层状结构。

【形态】平行 $\{001\}$ 板状,晶面发育平行 b 轴的条纹。常呈晶簇或板状集合体。

【物理性质】无色或灰白色;白色条痕;玻璃光泽;透明。硬度 2.5~3;解理 $\{100\}$ 完全;贝壳状断口;性脆。相对密度 2.11~2.14。

【成因及产状】湖泊沉积,在干燥空气中稳定。

【鉴定特征】板状,有咸味,硬度小于小刀,一组完全解理,易溶于水,遇盐酸剧烈起泡。

【主要用途】化工原料。

第二节 硫酸盐矿物类

硫酸盐矿物是金属阳离子与硫酸根 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 结合而成的含氧盐类。已知该类矿物 170 余种,约占地壳总质量的 0.1%。石膏、重晶石、天青石、明矾石等能富集成矿,黄钾铁矾是干旱地区硫化物矿床的找矿标志。

硫酸盐矿物中与硫酸根化合的金属阳离子约 20 余种,以 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} 为主。阴离子除 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 外,还可能有 $(\text{OH})^-$, Cl^- , F^- , $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ 等附加阴离子。许多硫酸盐矿物含有结晶水。

硫酸盐矿物的基本结构单元为 $[\text{SO}_4]$ 配位四面体。 $[\text{SO}_4]$ 四面体(半径 0.295 nm)与 Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} 等大半径二价阳离子化合成无水硫酸盐,如重晶石、天青石、铅矾;与 Mg^{2+} , Cu^{2+} 等小半径二价阳离子化合成含结晶水的硫酸盐,如泻利盐 $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;与 Ca^{2+} 这种中等大小的二价阳离子化合则既能形成无水硫酸盐石膏又能形成含水硫酸盐硬石膏。一价阳离子 Na^+ 直接与 $[\text{SO}_4]$ 四面体化合成无水芒硝或芒硝,而 K^+ 与三价阳离子 Fe^{3+} , Al^{3+} 一起与 $[\text{SO}_4]$ 四面体结合成复硫酸盐黄钾铁矾 $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ 或明矾石 $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ 。

大多数常见硫酸盐矿物中的 $[\text{SO}_4]$ 配位四面体都呈孤立岛状与其他阳离子结合,但由于其结合的方式在不同方向上存在差异,这些方向的键强也有区别,因而可呈现环状、链状和层状结构类型。此外,多数硫酸盐矿物成分复杂,因而其结构对称性较差:约 1/3 以上属单斜晶系,

约 1/6 属斜方晶系,少数为三斜、三方或六方晶系;极少为四方和等轴晶系。在硫酸盐矿物的晶体结构中,阳离子的配位数一般都较高,Ba,Sr 和 Pb 的配位数为 12。

本类矿物属离子晶格,一般无色或呈白色,非金属光泽;含铜者呈蓝绿色,含铁者呈黄褐或蓝绿色,含锰或钴者呈红色。其硬度一般在 2~3.5 之间,不少矿物仅 1.5,钠铜矾 $\text{NaCu}_2[\text{SO}_4]_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_2$ 可达 4.5。硫酸盐的相对密度一般为 2~4,含 Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} 者达 4 以上,如汞矾 $\text{Hg}_3[\text{SO}_4]\text{O}_2$ 为 8.18。

本类矿物有内生和外生两种成因,但均为氧逸度高而温度低的环境。内生热液成因者主要是 Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} 的无水硫酸盐;火山喷气成因者亦多为无水硫酸盐,如铜靛矾 $\text{Cu}[\text{SO}_4]$,重钾矾 $\text{KH}[\text{SO}_4]$ 。外生成因者多为含水硫酸盐,但也有无水硫酸盐,其在数量和质量上均占主要地位。

根据结构中强键的分布,硫酸盐类矿物可分为岛状、环状、链状和层状等亚类(表 20-2)。其中以岛状的硬石膏、重晶石和层状的石膏最重要。

表 20-2 硫酸盐矿物的亚类划分及其主要矿物种属

亚类	种 属
岛状	重晶石 $\text{Ba}[\text{SO}_4]$,天青石 $\text{Sr}[\text{SO}_4]$,硬石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4]$,无水芒硝 $\text{Na}_2[\text{SO}_4]$,明矾石 $\text{KAl}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$,黄钾铁矾 $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$
环状	四水泻盐 $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
层状	石膏 $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

岛状硫酸盐矿物亚类

重晶石族

包括重晶石、天青石和铅矾。属斜方晶系,重晶石型结构。 $\text{Ba}[\text{SO}_4]$ — $\text{Sr}[\text{SO}_4]$ 为完全类质同象系列,其中间成员为钡天青石;Ba 与 Pb 只形成有限类质同象,Sr 与 Pb 不能相互置换。

重晶石 (Barite)

【化学组成】 $\text{Ba}[\text{SO}_4]$ 。BaO 含量为 65.7%, SO_3 含量为 34.3%,成分中常见 Sr,Pb,Ca,Ra 等大半径二价阳离子。

【晶体结构】斜方晶系;重晶石型岛状结构(图 20-11); $D_{2h}^{16} - Pnma$; $a_0 = 0.888 \text{ nm}$, $b_0 = 0.545 \text{ nm}$, $c_0 = 0.715 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。1149℃ 以上转变为高温六方变体。Ba 的配位数为 12。

【形态】沿 {001} 成板状,有时呈柱状,少数为粒状(图 20-12)。

【物理性质】纯净的晶体无色透明,一般呈白色、灰白色、浅黄色、淡褐色;玻璃光泽;解理面呈珍珠光泽。解理 {001} 完全, {210} 中等。解理夹角 $(001) \wedge (210) = 90^\circ$, $(210) \wedge (2\bar{1}0) > 90^\circ$ 。硬度 3~3.5。相对密度 4.3~4.5。

【成因及产状】重晶石主要产于低温热液矿脉和沉积岩中。

【鉴定特征】板状晶形,三组中等至完全解理,解理块体在 (100) 面上呈菱形,而 $(001) \wedge (210) = 90^\circ$ 。与 HCl 不起作用可与碳酸盐矿物相区别,以 HCl 浸湿后,染火焰成黄绿色(钡的焰色)可与天青石的深紫红色(锶的焰色)区别。硬度小,相对密度大,可与长石相区别。

【主要用途】重晶石为提取 Ba 的原料。磨成细粉可作

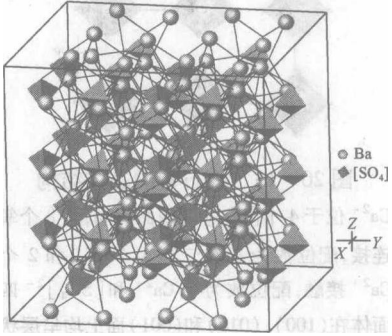


图 20-11 重晶石的岛状结构
 Ba^{2+} 位于 7 个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体间,与 12 个氧连接,配位数为 12; O^{2-} 与 1 个 S^{6+} 和 3 个 Ba^{2+} 接触,配位数为 4

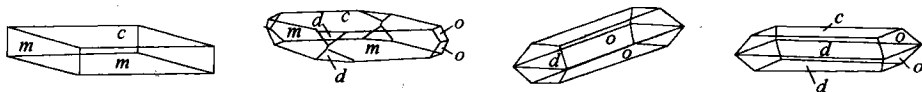


图 20-12 重晶石的形态

(据潘兆椿等,1993)

平行双面 $c\{001\}$; 斜方柱 $m\{210\}$, $o\{011\}$, $d\{101\}$

钻探泥浆的加重剂。亦可用于化学试剂和医药上。可作白色颜料,并为伦琴射线实验室墙壁喷漆的主要原料。另外可作填充剂用于橡胶、造纸业以增加其重量及光滑程度。

天青石 (Celestine)

【化学组成】 $\text{Sr}[\text{SO}_4]$ 。SrO 含量为 56.41%, SO_3 含量为 43.59%, Ba-Sr 可呈完全类质同象,成分中还可有 Pb, Ca, Ra 等。

【晶体结构】斜方晶系;重晶石型结构。 $D_{2h}^{16} - Pnma$; $a_0 = 0.836 \text{ nm}$, $b_0 = 0.535 \text{ nm}$, $c_0 = 0.687 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。1152℃ 以上转变为高温六方变体。Sr 的配位数为 12。

【形态】沿 $\{001\}$ 成板状,有时呈柱状,少数为粒状。

【物理性质】淡天蓝色,暴露于天光中可退至白色;玻璃光泽,解理面珍珠光泽。硬度 3~3.5;解理 $\{001\}$ 完全, $\{210\}$ 中等,解理夹角 $(001) \wedge (210) = 90^\circ$, $(210) \wedge (2\bar{1}0) > 90^\circ$ 。相对密度 3.9~4。

【成因及产状】以沉积成因为主,与石膏、硬石膏、石盐、自然硫等共生。在华南栖霞组沉积泥灰岩中有放射状产出者,俗称菊花石,作为观赏石开采已有上百年历史。热液脉中与硫化物矿物共生。

【鉴定特征】以淡天蓝色、相对密度较小、HCl 浸湿后染火焰成深紫红色(锶的焰色)区别于重晶石。与 HCl 不起作用可与碳酸盐矿物相区别。硬度小、相对密度大,可与长石相区别。

【主要用途】为提取 Sr 的原料。

硬石膏族

硬石膏 (Anhydrite)

【化学组成】 $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ 。CaO 含量为 41.19%, SO_3 含量为 58.81%,可有少量 Sr, Ba 代替 Ca。

【晶体结构】斜方晶系;岛状结构(图 20-13); $D_{2h}^{17} - Cmc$; $a_0 = 0.699 \text{ nm}$, $b_0 = 0.700 \text{ nm}$, $c_0 = 0.624 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】粒状或平行 $\{010\}$ 厚板状。依 (011) 成简单接触或聚片双晶。多呈纤维状、致密粒状或隐晶块状集合体。

【物理性质】无色或白色,常微带蓝、灰、红色调;白色条痕;玻璃光泽,解理面珍珠光泽;透明。硬度 3~3.5;解理 $\{010\}$, $\{100\}$ 完全, $\{001\}$ 中等。相对密度 2.8~3.0。

【成因及产状】大量形成于高盐度盐湖中,在地表易吸水变为石膏。在热液脉、火山熔岩孔洞内及某些含硫化物矿床氧化带可少量产出。

【鉴定特征】以相对密度小、3 组解理互相垂直与重晶石族矿物相区别;以遇 HCl 不起泡与碳酸盐岩相区别(在地层中与白云岩相似);以硬度较大与石膏区别。

【主要用途】用于水泥、化工、造纸等工业。

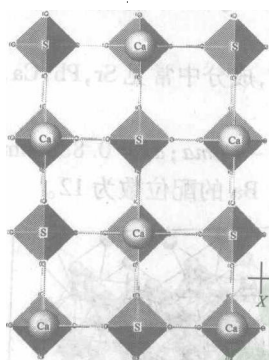


图 20-13 硬石膏的晶体结构

Ca^{2+} 位于 4 个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体间,与 8 个氧连接,配位数为 8; O^{2-} 与 1 个 S^{6+} 和 2 个 Ca^{2+} 接触,配位数为 3; Ca^{2+} 和 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体在 (100) , (010) 和 (001) 面上均呈层状分布,形成 3 组相互垂直解理

层状硫酸盐矿物亚类

石膏族

石膏 (Gypsum)

又称二水石膏或生石膏。

【化学组成】 $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。CaO 含量为 32.5%, SO_3 含量为 46.6%, H_2O 含量为 20.9%。常含粘土和有机质等。

【晶体结构】单斜晶系;层状结构(图 20-14); $C_{2h}^6 - A2/a$; $a_0 = 0.568 \text{ nm}$, $b_0 = 1.518 \text{ nm}$, $c_0 = 0.629 \text{ nm}$; $\beta = 113^\circ 50'$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。依 $\{010\}$ 呈板状,也有的呈粒状; $\{110\}$ 及 $\{010\}$ 面常具纵纹。以依 $\{100\}$ 为双晶面的加里双晶(燕尾双晶)和以依 $\{101\}$ 为双晶面的巴黎双晶(箭头双晶)常见(图 20-15)。集合体多成细粒状(称雪花石膏)或纤维状(称纤维石膏),还有土状、片状及玫瑰花状集合体。

【物理性质】白色和无色,含杂质时呈灰、黄、褐等色调,无色透明晶体称透石膏;

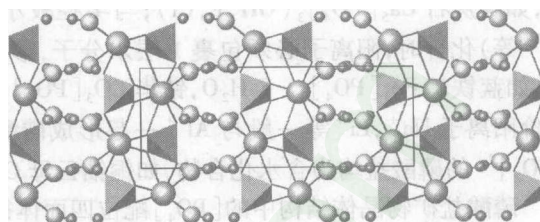


图 20-14 石膏的晶体结构

由 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 四面体与 Ca^{2+} 联结成平行于 (010) 的双层,双层间通过 H_2O 分子联结,为解理发生的方向; Ca^{2+} 的配位数为 8,与相邻的 4 个 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 中的 6 个 O^{2-} 和 2 个 H_2O 分子联结

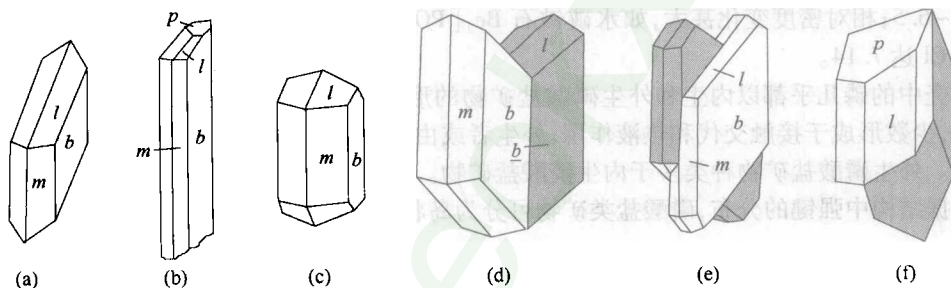


图 20-15 石膏的单晶体(a)、(b)、(c)和加里双晶(d)、(e)及巴黎双晶(f)

(据潘兆橐等,1993)

平行双面 $b\{010\}$, $p\{103\}$;斜方柱 $m\{110\}$, $l\{111\}$

白色条痕;玻璃光泽,解理面珍珠光泽,纤维石膏丝绢光泽;透明。硬度 1.5~2;解理 $\{010\}$ 极完全, $\{100\}$ 和 $\{011\}$ 中等,解理片裂成面夹角为 66° 和 114° 的菱形体,解理片具挠性;性脆。相对密度 2.3。

【成因及产状】主要以化学沉积见于灰岩和泥质岩层中,与硬石膏、石盐等共生,湖北应城、湖南湘潭和山西平陆盛产沉积石膏。原生硫化物被氧化生成硫酸后,再与灰岩作用也可生成石膏。低温热液硫化物矿床中可见热液成因的石膏。

【鉴定特征】特征形态、低硬度、一组极完全解理。雪花石膏以其遇酸不起泡区别于碳酸盐矿物。

【主要用途】多用于生产水泥、熟石膏及其制品,如雕塑、建筑装饰及防火材料。

第三节 磷酸盐矿物类

磷酸盐矿物是金属阳离子与磷酸根 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 结合而成的含氧盐类。已知该类矿物约 200 种,仅磷灰石等少数矿物能富集成矿,是制造磷肥、提取稀有和放射性元素的矿物原料。

磷酸盐矿物中与磷酸根化合的金属阳离子约 30 余种,以 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , TR^{3+} 为主,常有 $[\text{UO}_2]^{2+}$ 络阳离子。阴离子除 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 外,还可有 $(\text{OH})^-$, F^- , Cl^- , O^{2-} 等附加阴离子。半数磷酸盐矿物含有结晶水。

磷酸盐矿物的基本结构单元为 $[\text{PO}_4]$ 配位四面体。 $[\text{PO}_4]$ 四面体与 TR^{3+} 等较大半径三价阳离子结合成稳定的无水磷酸盐,如独居石 $(\text{Ce}, \text{La}, \dots\dots)[\text{PO}_4]$, 磷钇矿 $\text{Y}[\text{PO}_4]$; 与 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} 等较大半径二价阳离子化合成稳定磷酸盐,但常有附加阴离子 $(\text{OH})^-$, F^- , Cl^- , O^{2-} 的加入,如磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$; 与半径较小的二价阳离子 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$ 等化合时,阳离子必须包裹 1 层水分子,形成水合阳离子,才能与 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 形成稳定化合物,如蓝铁矿 $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 钴华 $\text{CO}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 绿松石 $\text{Cu Al}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。一价阳离子 Na^+ , Li^+ 等一般与 Al^{3+} 一起形成磷酸盐,如磷锂铝石 $\text{LiAl}[\text{PO}_4](\text{F}, \text{OH})$; 含铀酰 $[\text{UO}_2]^{2+}$ 的磷酸盐均为含水化合物,如铜铀云母 $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot (8 \sim 12)\text{H}_2\text{O}$ 。

磷酸盐矿物晶体结构中的 $[\text{PO}_4]$ 配位四面体彼此不能共角顶连接,故半数以上属岛状结构。部分 $[\text{PO}_4]$ 四面体可与铍四面体、铁八面体共角顶连成链状骨干,也可与铍、铝、锌四面体或铝、锌、锰、铁八面体共角顶连接成架,形成链状和架状磷酸盐;还有的 $[\text{PO}_4]$ 四面体与 $[\text{UO}_2]$ 或铝、铁八面体构成网层,形成层状磷酸盐。本类矿物成分复杂,其结构对称性较低:约 3/4 以上属斜方和单斜晶系,其余多为三斜、三方、六方或四方晶系;属等轴晶系者极少。

磷酸盐矿物具典型的离子晶格,其形态与物性主要与化学成分和结构型有关,凡含色素离子如铁、锰、钴、镍、铜、铀者,均出现较鲜艳的颜色;绝大多数为玻璃光泽;硬度低-中等,无水者可达 5~6.5;相对密度变化甚大,如水磷铍石 $\text{Be}_2[\text{PO}_4](\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 仅 1.81,而磷氯铅矿 $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ 达 7.14。

地壳中的磷几乎都以内生和外生磷酸盐矿物的形式出现。内生者多形成于岩浆作用和伟晶作用,少数形成于接触交代和热液作用;外生者或由复杂的生物化学作用形成,或由内生者变化而来。外生磷酸盐矿物种类多于内生磷酸盐矿物。

根据结构中强键的分布,磷酸盐类矿物可分为岛状、链状、层状和架状等亚类(表 20-3)。

表 20-3 磷酸盐矿物的亚类划分及其主要矿物种属

亚类	种 属
岛状	独居石 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})[\text{PO}_4]$ 族, 磷钇矿 $\text{Y}[\text{PO}_4]$ 族
链状	磷灰石 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ 族, 红磷锰铍石 $\text{Mn Ba}[\text{PO}_4] \cdot \text{OH}$ 族, 板磷铁矿 $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{PO}_4]_2\}$ 族
层状	铜铀云母 $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot (8 \sim 12)\text{H}_2\text{O}$ 族, 蓝铁矿 $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
架状	块磷铝矿 $\text{Al}[\text{PO}_4]$ 族, 绿松石 $\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 族

岛状磷酸盐矿物亚类

独居石族

独居石 (Monazite)

【化学组成】 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})[\text{PO}_4]$ 。 Ce_2O_3 含量为 34.99%, $\Sigma \text{La}_2\text{O}_3$ 含量为 34.77%, P_2O_5 含量为 30.27%。常见 $\text{Th}^{4+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{P}^{5+}$ 和 $\text{Th}^{4+} + \text{Ca}^{2+} + \text{S}^{6+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{P}^{5+}$ 类质同象替代。富含 Ca, Th, U 的独居石 $(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Th})[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4]$ 称硅铈独居石 (Cheralite-(Ce)), ThO_2 含量达 30%, U_3O_8 含量达 4%, CaO 含量达 6%。按成分中铈、镧、钕的含量,分别成为铈独居石 $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})[\text{PO}_4]$ (Monazite-(Ce)), 镧独居石 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})[\text{PO}_4]$ (Monazite-(La)) 或钕独居石 $(\text{Nd}, \text{La}, \text{Ce})[\text{PO}_4]$ (Monazite-(Nd))。

【晶体结构】单斜晶系；岛状结构(图 20-16)； $C_{2h}^5 - P2_1/n$ ； $a_0 = 0.679 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.704 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.647 \text{ nm}$ ， $\beta = 104^\circ 24'$ ； $Z = 4$ 。

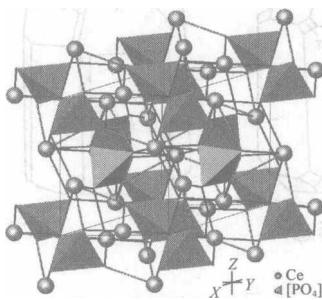


图 20-16 独居石的岛状结构

[PO₄]四面体为孤立岛状,Ce与6个[PO₄]

四面体连接,Ce的配位数为9

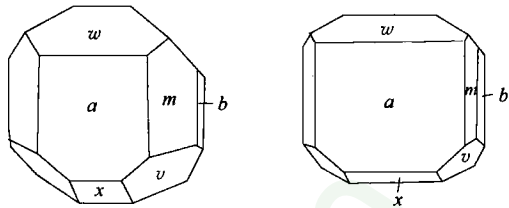


图 20-17 独居石晶体

(据潘兆槽等,1994)

平行双面 $a\{100\}$ ， $b\{010\}$ ， $w\{101\}$ ， $x\{\bar{1}01\}$ ；

斜方柱 $m\{110\}$ ， $v\{\bar{1}11\}$

【形态】对称型 $2/m$ 。常平行{100}呈板状(图 20-17)，依(100)成双晶。

【物理性质】黄褐色、红褐色，有时为黄绿色；白色条痕；玻璃或油脂光泽；透明。硬度 5 ~ 5.5；解理{100}中等；性脆。相对密度 4.9 ~ 5.5。在紫外光下发绿色荧光。常含 Th 和 U 而具放射性。

【成因及产状】在酸性岩浆岩及片麻岩中呈副矿物，与锆石、磷钇矿、磷灰石、铈铁矿等共生。也产于与酸性岩浆岩有关的热液矿床中。因其化学性质稳定，相对密度大，常见于重砂中并富集成矿。

【鉴定特征】黄褐色、油脂光泽、紫外光下发绿色荧光、放射性。

【主要用途】提取钍和稀土的原料。

链状磷酸盐矿物亚类

磷灰石族

磷灰石(Apatite)

【化学组成】 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ 。按 $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ 计算， P_2O_5 含量为 42.22%，CaO 含量为 50.04%， CaF_2 含量为 7.74%。 Ca^{2+} 可被 Ce^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Na^+ 等类质同象替代。稀土含量一般不超过 5%。 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 可部分被 $[\text{CO}_3]^{2-}$ ， $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ， $[\text{SO}_4]^{2-}$ 替代。按附加阴离子分为氟磷灰石(Fluorapatite) $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ ，氯磷灰石(Chlorapatite) $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ ，羟磷灰石(Hydroxylapatite) $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH})$ ，碳磷灰石(Carbonate apatite) $\text{Ca}_5[\text{PO}_4, \text{CO}_3(\text{OH})]_3(\text{F}, \text{OH})$ 。其中氟磷灰石最常见，它就是一般所指的磷灰石。

【晶体结构】六方晶系；链状结构(图 20-18)； $C_{6h}^2 - R_63/m$ ； $a_0 = 0.943 \sim 0.938 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.688 \sim 0.686 \text{ nm}$ ； $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $6/m$ 。六方柱状或板状(图 20-19)。集合体呈粒状及致密块状。

【物理性质】无色，常含杂质而呈浅绿色、黄绿色、褐红色、浅紫色，含有机质者呈灰黑

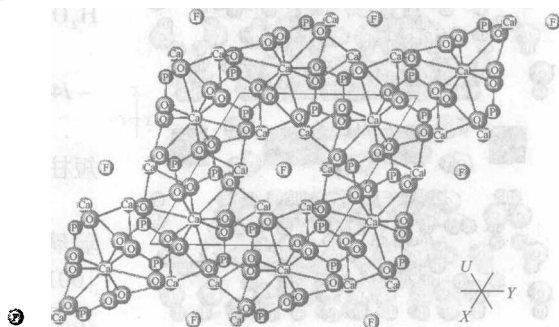


图 20-18 磷灰石的链状结构

三方柱状的 Ca-O 多面体以棱及角顶相连成平行 c 轴的不规则链，链间以 $[\text{PO}_4]$ 连接；结构中含有平行 c 轴的六方孔道，被 F 等附加阴离子充填

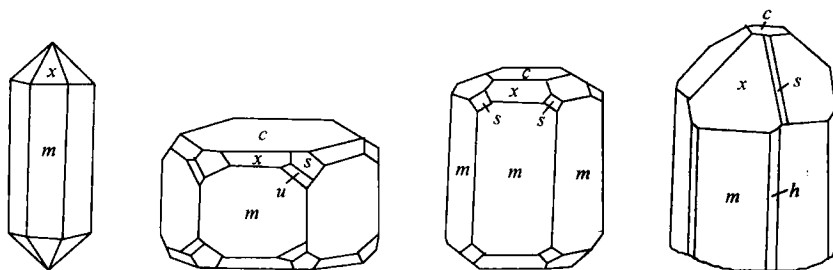


图 20-19 磷灰石晶体形态

(据潘兆璁等,1993)

六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$, $h\{11\bar{2}0\}$; 六方双锥 $x\{10\bar{1}1\}$, $s\{11\bar{2}1\}$, $u\{21\bar{3}1\}$; 平行双面 $c\{0001\}$

色;白色条痕;玻璃光泽,断口油脂光泽;透明。硬度 5;解理 $\{0001\}$ 不完全;断口不平坦;性脆。相对密度 3.18~3.21。加热可出现磷光。

【成因及产状】在沉积岩、沉积变质岩及碱性岩中可形成矿床,华南震旦系、寒武系、泥盆系发育沉积磷矿。在各种岩浆岩及花岗伟晶岩中呈副矿物。由鸟粪或动物骨骼堆积可形成主要由羟磷灰石组成的生物磷矿,我国西沙群岛的鸟粪堆积型磷矿厚达 2 m。碳磷灰石和羟磷灰石是人体骨骼、牙齿、胆结石和尿结石的重要组成成分。

【鉴定特征】六方柱或板状、硬度 5。以形态、硬度和解理与天河石(绿色含铷的微斜长石)相区别。沉积磷灰石与石灰岩相似,但加盐酸不起泡,有试磷反应:将钼酸铵粉末置于磷灰石上,加一滴硝酸,则生成磷钼酸铵黄色沉淀(含有机质时常见蓝色沉淀)。

【主要用途】提取磷和制作磷肥的原料。含稀土元素时可综合利用。

层状磷酸盐矿物亚类

铜铀云母族

本族矿物的晶体化学通式为 $R[\text{UO}_2]_2[\text{XO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。 R 主要为二价的 Cu 和 Ca , X 为 P , As , V , n 一般为 8~12。已知矿物约 30 种,均为层状结构;一般黄、绿色;强放射性。产于氧化带,是原生铀矿找矿标志。

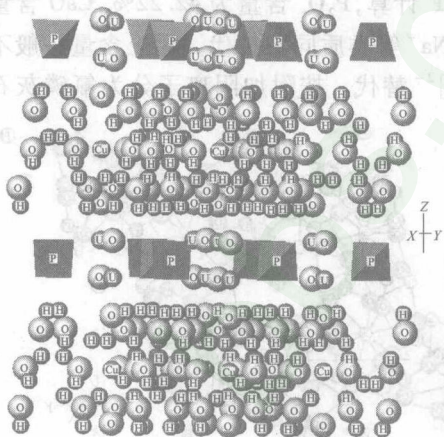


图 20-20 铜铀云母的层状结构

$[\text{PO}_4]$ 四面体与哑铃状 $[\text{UO}_2]$ 连成垂直于 c 轴的波状网层, Cu 和水分子占据层间域,水分子排列成四方形

铜铀云母(Torbernite)

【化学组成】 $\text{Cu}[\text{UO}_2]_2[\text{PO}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。 CuO 含量为 7.9%, UO_3 含量为 57.0%, P_2O_5 含量为 14.0%, H_2O 含量为 21.1%。高温时层间水易逸出。

【晶体结构】四方晶系;层状结构(图 20-20); $C_{4h}^{17} - I4/mmm$; $a_0 = 0.705 \text{ nm}$, $c_0 = 2.05 \text{ nm}$; $Z = 2$ 。

【形态】对称型 $4/mmm$ 。八边形或四边形板状或短柱状(图 20-21)。可依 (101) 和 (011) 成双晶。

【物理性质】翠绿色、姜黄色;浅绿或浅黄色条痕;玻璃光泽,解理面珍珠光泽;透明。硬度 2~2.5; $\{001\}$ 极完全解理;性脆。相对密度 3.22~3.6。紫外光下发黄绿色荧光。强放射性。

【成因及产状】原生铀矿物氧化产物,与钙铀云母、翠铀铜矿、铀矿、褐铁矿、硬锰矿及高岭石共生。

【鉴定特征】四方板状、翠绿色、极完全解理、解理面珍珠光泽、放射性。

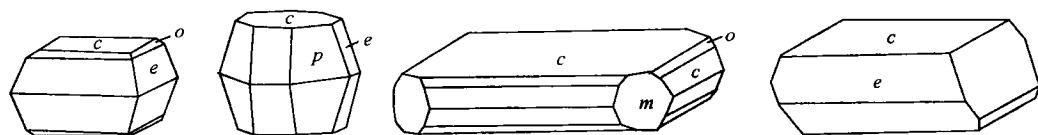


图 20-21 铜铀云母晶体形态

(据潘兆橐等,1993)

平行双面 $c\{001\}$; 四方柱 $m\{110\}$; 四方双锥 $e\{101\}$, $o\{103\}$, $p\{111\}$

【主要用途】找铀矿标志;大量聚集时为提取铀的原料。

架状磷酸盐矿物亚类

绿松石族

绿松石 (Turquoise)

俗称土耳其玉。

【化学组成】 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。CuO 含量为 9.78%, Al_2O_3 含量为 37.60%, P_2O_5 含量为 34.90%, H_2O 含量为 17.72%。Al 与 Fe 可完全类质同象替代,富铁端员称磷铜铁矿。Cu 可被 Zn 不完全类质同象替代。

【晶体结构】三斜晶系;架状结构。 $C_i - P\bar{1}$; $a_0 = 0.747 \text{ nm}$, $b_0 = 0.993 \text{ nm}$, $c_0 = 0.767 \text{ nm}$, $\alpha = 111^\circ 39'$; $\beta = 115^\circ 23'$; $\gamma = 69^\circ 26'$; $Z = 1$ 。

【形态】对称型 $\bar{1}$ 。偶见柱状晶体,多为致密块状或结核状隐晶质集合体。

【物理性质】天蓝色, Fe^{3+} 增加时黄绿色,阳光或加热可退色;白色条痕;蜡状光泽;硬度 5~6 (俗称“瓷松”;风化后硬度 3~4.5,称“面松”);解理 $\{001\}$ 完全, $\{010\}$ 中等。相对密度 2.60~2.80。

【成因及产状】含铜硫化物和含磷、铝岩石分化淋滤产物。常与褐铁矿、高岭石、黄钾铁矾共生。华南下寒武统、下志留统黑色岩系有产出。

【鉴定特征】颜色、光泽、硬度。

【主要用途】中、高档玉石。

第四节 硼酸盐矿物类

金属阳离子与硼酸根相化合便形成硼酸盐矿物。目前已知的硼酸盐矿物约有 120 余种,而常见的只有少数几种,是提炼硼的矿物原料。

形成硼酸盐矿物的金属元素约 20 余种,其中最主要的只有镁、钙、钠,次为铁、锰、铝、铍、锡、锶、钾、锂、钛等。阴离子部分除硼酸根外,还常有附加的 F^- , Cl^- , OH^- , O^{2-} 和 $[\text{SiO}_4]^{4-}$,偶尔还有 $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, $[\text{AsO}_4]^{3-}$ 等。多数硼酸盐矿物含中性水分子。

硼酸盐矿物的基本结构单位是 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 三角形和 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 四面体,其中的 O^{2-} 常被 $(\text{OH})^-$ 所代换。据 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 和 $[\text{BO}_4]^{5-}$ (包含 $[\text{B}(\text{O}, \text{OH})_3]$ 三角形和 $[\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4]$ 四面体) 在结构中是否连接及其连接方式,其络阴离子骨干可分为岛状、环状、链状、层状和架状 5 种基本形式(图 20-22)。

硼酸盐矿物呈离子晶格特性,多为无色或白色,只有含色素离子 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} 者呈各种鲜明的颜色。该类矿物硬度变化很大,最低者仅 1.713 (史硼钠石 $\text{Na}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),最高者达 7.5 (方硼石);一般环状和含水的硼酸盐矿物硬度偏低。硼酸盐矿物中除硼钨矿达 7.86 外,其他因阳离子多为轻金属而在 4.28 以下,且约半数低于 2.5。

本类矿物主要形成于盐湖的沉积作用和接触交代变质过程中。前者可形成巨量富集,硼的来源往往与火山活动有关。

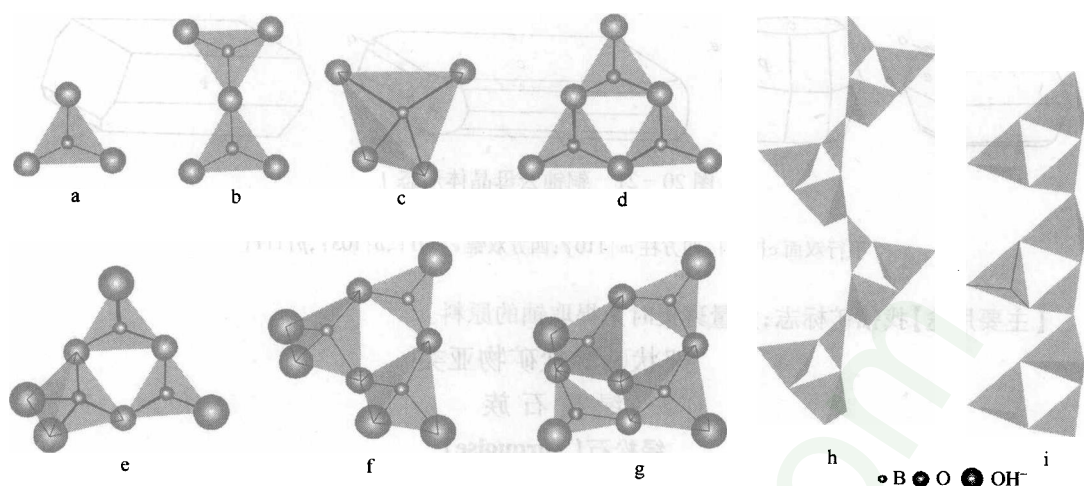


图 20-22 硼酸盐矿物中几种络阴离子骨干
(据南京大学地质学系岩矿教研室,1978,修改)

根据络阴离子骨干类型,可将硼酸盐矿物分为岛状、环状、链状、层状和架状 5 个亚类(表 20-4)。

表 20-4 硼酸盐矿物的亚类划分及其主要矿物种属

亚类	种 属
岛状	硼镁铁矿 ($\text{Mg,Fe})_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$, 硼铍石 $\text{Be}_2[\text{BO}_3](\text{OH})$, 硼铝镁石 $\text{MgAl}[\text{BO}_4]$, 氯硼钠石 $\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$, 硼镁石 $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})](\text{OH})$, 柱硼镁石 $\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$
环状	硼砂 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
链状	硬硼钙石 $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
层状	图硼锶石 $\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
架状	方硼石 $\text{Mg}_3[\text{B}_3\text{B}_4\text{O}_{12}]\text{OCl}$

岛状硼酸盐矿物亚类

包括络阴离子为 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 三角形的硼镁铁矿、镁硼石、硼铍石;络阴离子为 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 四面体的硼铝镁石、贫水硼钙石、氯硼钠石;络阴离子为 $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ 双三角形的遂硼镁石、硼镁石;络阴离子为 $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ 双四面体的柱硼镁石。硼镁铁矿和硼镁石较常见。

硼镁铁矿族

本族矿物包括硼镁铁矿和硼铁矿(Vonsenite) $(\text{Fe, Mg})_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ 等矿物,以硼镁铁矿最常见。虽然本族矿物的 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 络阴离子骨干为岛状,但骨干外的金属阳离子与 6 个氧形成的配位八面体可共棱而成锯齿状链,使矿物多呈一维延伸的形态。

硼镁铁矿(Ludwigite)

【化学成分】 $(\text{Mg, Fe})_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ 。 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 为完全类质同象,据其相对含量可分为镁硼镁铁矿($\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$)和铁硼镁铁矿($\text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$)两个亚种。 Fe^{3+} 可为 Al^{3+} 所代替($\leq 11\%$)。

【晶体结构】斜方晶系;岛-链状结构(图 20-23); $D_{2h}^9 - \text{Pcma}$; $a_0 = 0.923 \sim 0.944 \text{ nm}$, $b_0 = 0.302 \sim 0.307 \text{ nm}$, $c_0 = 1.216 \sim 1.228 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 mmm 。晶体呈长柱状、针状、纤维状、毛发状,并呈放射状、纤维状、粒状、致

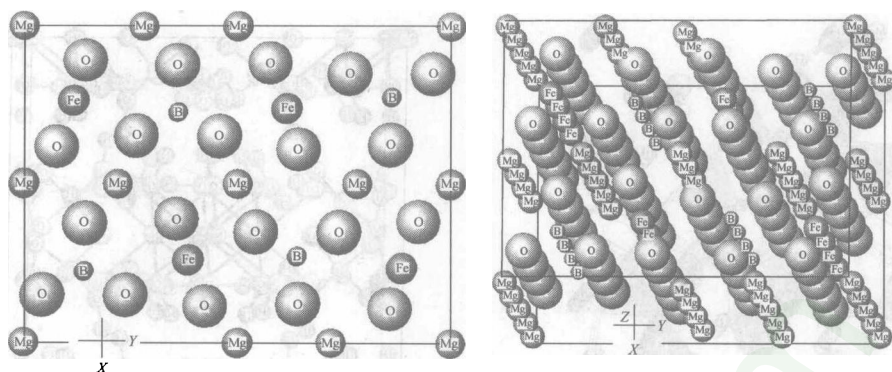


图 20 - 23 硼镁铁矿的晶体结构

骨干外的金属阳离子与 6 个氧形成的配位八面体共棱而成锯齿状链

密块状集合体。

【物理性质】暗绿色至黑色(富 Fe 者颜色深);浅黑绿色至黑色条痕;光泽暗淡,新鲜纤维状者丝绢光泽;不透明(富镁者稍透明)。硬度 5.5 ~ 6;无解理。相对密度 3.6 ~ 4.7(富 Fe 者增大)。粉末具弱磁性。

【成因及产状】产于蛇纹石化白云质大理岩或镁矽卡岩中,与磁铁矿、硅镁石族、金云母、镁橄榄石、硼镁石等共生(我国东北)。热液蚀变后形成纤维状硼镁石和磁铁矿。

【鉴定特征】颜色与条痕深,相对密度与硬度大。空气中烧之变红。溶于浓 H_2SO_4 , 加几滴热酒精后用点燃,见鲜艳的绿色火焰(硼的反应)。

【主要用途】提炼硼的矿物原料。

硼 镁 石 族

本族矿物有硼镁石和白硼锰石(Sussexite) $Mn_2[B_2O_4(OH)](OH)$ 。二者构成类质同象系列。

硼 镁 石 (Ascharite)

【化学成分】 $Mg_2[B_2O_4(OH)](OH)$ 。MgO 含量为 47.92%, B_2O_3 含量为 41.38%, H_2O 含量为 10.70%。其中的 Mg 可被 Mn 和少量 Fe 替代。

【晶体结构】单斜晶系;岛-链状过渡型结构(图 20 - 24); $D_{2h}^5 - P2_1/a$; $a_0 = 1.250 \text{ nm}$, $b_0 = 1.042 \text{ nm}$, $c_0 = 0.314 \text{ nm}$, $\beta = 95^\circ 40'$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。少见斜方柱状晶体。常呈纤维状或块状集合体。

【物理性质】白色或微带黄色;白色条痕;纤维状集合体呈丝绢光泽,块状者呈土状光泽。硬度 3 ~ 4;解理 $\{110\}$ 完全;性脆,纤维不能弯曲。相对密度 2.62。

【成因及产状】主要产于镁矽卡岩和蛇纹石化大理岩中,与硼镁铁矿、硅镁石、磁铁矿等共生。亦见于沉积硼矿中,为其他含水硼酸盐矿物脱水产物。

【鉴定特征】白色、纤维状、产于镁矽卡岩或沉积硼矿。

【主要用途】提炼硼的矿物原料。

环状硼酸盐矿物亚类

硼 砂 族

硼 砂 (Borax)

【化学成分】 $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ 。Na₂O 含量为 16.26%, B_2O_3 含量为 36.51%, H_2O 含量为 47.23%。

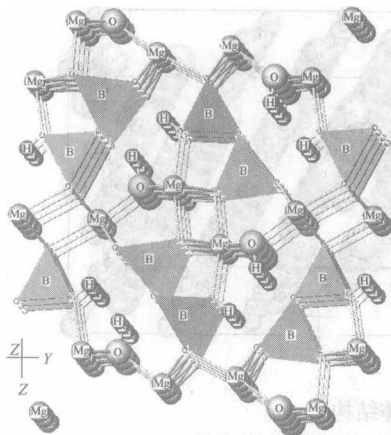


图 20-24 硼镁石的晶体结构

$[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$ 双三角形由 Mg 相连接, Mg 与 O^{2-} 和 $(\text{OH})^-$ 形成配位八面体, Mg 的配位八面体共棱成链沿 c 轴延伸

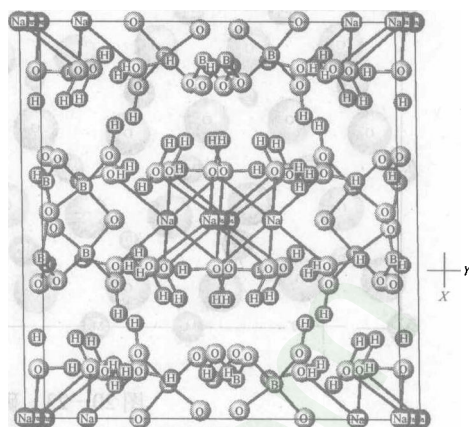


图 20-25 硼砂的晶体结构

2 个 $[\text{BO}_3(\text{OH})]$ 四面体和 2 个 $[\text{BO}_2(\text{OH})]$ 三角形彼此共角顶成四联环, 环与环又共用三角形的角顶连成平行 c 轴的链; $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 配位八面体共棱也连成平行 c 轴的链; 两种链以氢键相连而成平行 $\{100\}$ 的结构层

【晶体结构】单斜晶系; 环-链-层状过渡型结构 (图 20-25); $C_{2h}^6 - C2/c$; $a_0 = 1.184 \text{ nm}$, $b_0 = 1.063 \text{ nm}$, $c_0 = 1.232 \text{ nm}$, $\beta = 106^\circ 35'$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。板状或短柱状。集合体呈粒状、土块状及皮壳状。

【物理性质】无色或白色, 可带绿、蓝、黄等色调; 白色条痕; 玻璃或土状光泽; 透明。硬度 $2 \sim 2.5$; $\{100\}$ 完全解理, 贝壳状断口; 性极脆。相对密度 $1.66 \sim 1.72$ 。易溶于水。味甜略咸。烧之成透明小球。

【成因及产状】最常见硼酸盐矿物之一。主要产于干旱盐湖, 与石盐、天然碱、钠硼解石、无水芒硝、石膏等共生 (西藏拉萨著名)。也见于温泉沉积和干旱区土壤表面。易失水成白粉状三方硼砂 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

【鉴定特征】无色透明、硬度小、相对密度低、易熔成透明玻璃球。具硼的焰色反应 (见硼镁铁矿)。

【主要用途】提炼硼的矿物原料。

架状硼酸盐矿物亚类

方硼石族

本族矿物包括方硼石、铁方硼石 (Ericaite) $\text{Fe}_3[\text{B}_3\text{B}_4\text{O}_{12}]\text{OCl}$ 和锰方硼石 (Chambersite) $\text{Mn}_3[\text{B}_3\text{B}_4\text{O}_{12}]\text{OCl}$ 。三者均存在高温等轴晶系和低温斜方晶系两个同质多象变体。

方硼石 (Boracite)

【化学成分】 $\text{Mg}_3[\text{B}_3\text{B}_4\text{O}_{12}]\text{OCl}$ 。MgO 含量为 25.71% , MgCl_2 含量为 12.14% , B_2O_3 含量为 62.15% 。Mg 可被 Fe 和 Mn 替代。

【晶体结构】斜方晶系; 架状结构 (图 20-26); $C_{2v}^5 - Pca2_1$; $a_0 = b_0 = 0.854 \text{ nm}$, $c_0 = 1.207 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。260℃ 以上变为等轴晶系的 β -方硼石。

【形态】对称型 $mm2$ 。常依 β -方硼石成假象 (图 20-27)。集合体呈粒状, 也可呈纤维状。

【物理性质】无色或白色, 可带绿、黄等色调; 白色条痕; 玻璃或金刚光泽; 透明。硬度 $7 \sim 7.5$; 无解理, 贝壳状或不平坦断口。相对密度 $2.97 \sim 3.10$ 。强压电性和焦电性。

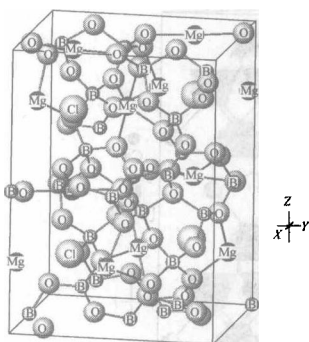


图 20-26 方硼石的架状结构

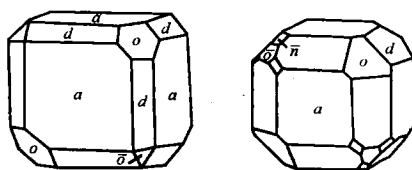


图 20-27 方硼石晶体(β -方硼石假象)
(据潘兆椿等,1993)

立方体 $a\{100\}$; 四面体 $o\{111\}$, $\bar{o}\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$; 菱形
十二面体 $d\{110\}$; 四角三八面体: $\bar{n}\{\bar{1}12\}$

【成因及产状】海相沉积为主,与石盐、钾盐、光卤石、硬石膏等共生。 β -方硼石可能由镁的含水硼酸盐变质而成。

【鉴定特征】以晶形、强玻璃光泽、硬度大与其他硼酸盐区别。

【主要用途】提炼硼的矿物原料。

第五节 钨酸盐、钼酸盐和铬酸盐矿物类

钨酸盐、钼酸盐和铬酸盐分别是金属阳离子与 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ 结合而成的化合物。已知自然界此类矿物仅约 30 种,在地壳中的分布也较少。由于钨和铬为较亲氧的过渡元素,主要形成氧化物(如黑钨矿)和含氧盐(如白钨矿);钼为较亲硫的过渡元素,钼酸盐仅见于含钼硫化物矿床氧化带,为辉钼矿 MoS_2 的风化产物。

此类矿物的阳离子主要有 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} , 次为 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , K^{+} 等;阴离子除 $[\text{WO}_4]^{2-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ 外,个别矿物还有 $(\text{OH})^{-}$, F^{-} , $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{AsO}_4)^{3-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 等。水分子偶有出现。

此类矿物中,基本结构单元 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 为四方四面体,体积较小; $[\text{CrO}_4]^{2-}$ 为四面体,体积较大。故 $[\text{WO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 不与 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ 发生类质同象代换,也不能被 $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 等代换;而 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ 能被少量 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 和 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ 等代换。由于 W 和 Mo 离子半径几乎相等(W^{6+} 和 Mo^{6+} 均为 0.055 nm),因此, $[\text{WO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 间可完全类质同象置换。

此类矿物的络阴离子与较大阳离子 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 等结合时形成无水化合物,如白钨矿、钼铅矿、铬铅矿;与较小阳离子 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 等结合时形成含附加阴离子或水分子的化合物及复盐,如铜钨华 $\text{Cu}_3[\text{WO}_4]_2(\text{OH})_2$, 铁钼华 $\text{Fe}_2[\text{MoO}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。

此类矿物多呈双锥状、板状或柱状。呈离子晶格特性,白色或浅彩色;硬度小于 4.5,含水者降至 1;含铅者相对密度大而部分铬酸盐较小。

此类矿物多为氧化带表生作用的产物,仅无水钨酸盐由内生作用形成。

白钨矿族

白钨矿 (Scheelite)

【化学组成】 $\text{Ca}[\text{WO}_4]$ 。CaO 含量为 19.4%, WO_3 含量为 80.6%。W 与 Mo 可以完全类质同象置换,部分 Ca 可被 Cu^{2+} 和 TR^{3+} 代替。

【晶体结构】四方晶系;岛状结构(图 20-28)。 $C_{4h}^6 - I4_1/a$, $a_0 = 0.525 \text{ nm}$, $c_0 = 1.140 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

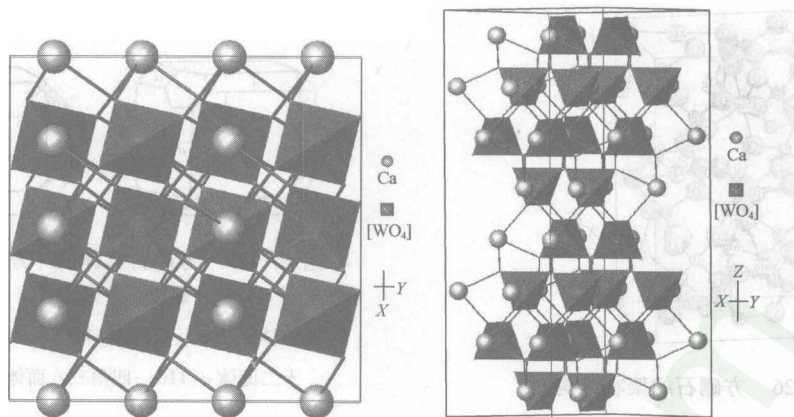


图 20-28 白钨矿的晶体结构
稍扁平的 $[\text{WO}_4]$ 四面体和 Ca 离子沿 c 轴相间排列

【形态】对称型 $4/m$ 。假八面体状或沿(001)板状(图 20-29)。集合体多呈不规则粒状,较少呈致密块状。常依(110)成双晶。

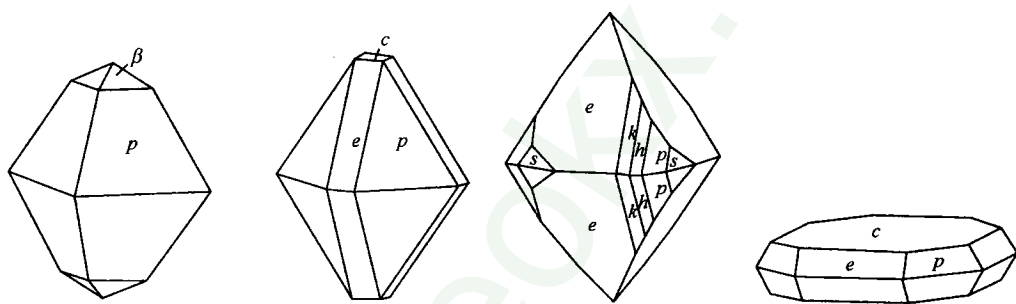


图 20-29 白钨矿晶体
(据潘兆橹等,1993)

四方双锥 $e\{101\}, p\{111\}, h\{313\}, k\{515\}, \beta\{113\}, s\{131\}$; 平行双面 $c\{001\}$

【物理性质】带黄或紫色调的白色;油脂光泽或金刚光泽;透明至半透明。硬度 $4.5 \sim 5$; $\{111\}$ 中等解理;参差状断口;性脆。相对密度 $5.8 \sim 6.2$ (随 Mo 增加而降低)。紫外光照射发天蓝色至黄色荧光(Mo 增加变浅黄至白)。

【成因及产状】产于矽卡岩、伟晶岩和高一中温热液脉。

【鉴定特征】白色、油脂光泽、相对密度大、紫外光照射发天蓝色荧光。在水中保持白色与白色石英相区别(后者在水中呈半透明状)。

【主要用途】重要钨矿石矿物。

钼铅矿族

钼铅矿 (Wulfenite)

【化学组成】 $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$ 。PbO 含量为 60.79%, MoO_3 含量为 39.21%。Pb 可被 Ca ($\leq 6.9\%$) 和 TR ($< 2.2\%$) 置换, Mo 可被 W, V ($\leq 1.3\%$), U ($\leq 11.6\%$) 置换, 部分 Ca 可被 Cu^{2+} 和 TR^{3+} 代替。 $n(\text{W}):n(\text{Mo})$ 可达 1:1, $n(\text{Ca}):n(\text{Pb})$ 可达 1:17。富含钨的变种称钨钼铅矿。

【晶体结构】四方晶系;岛状白钨矿型结构(图 20-30)。 $C_{4h}^6 - I4_1/a, a_0 = 0.542 \text{ nm}, c_0 =$

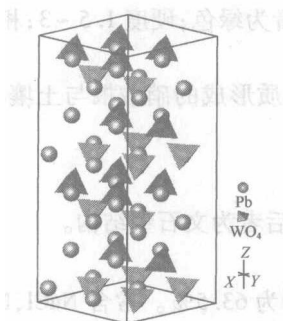


图 20-30 铅铅矿的岛状结构

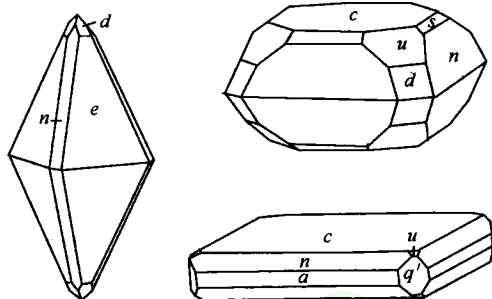


图 20-31 铅铅矿晶体

(据潘兆璜等,1993)

四方双锥 $e\{111\}, n\{101\}, d\{112\}, s\{013\}, u\{114\}$;

四方柱 $a\{100\}, q\{120\}$; 平行双面 $c\{001\}$

1. 210 nm; $Z=4$ 。

【形态】对称型 $4/m$ 。多呈板状,少数呈锥状(图 20-31)。集合体呈粒状。

【物理性质】黄、橘黄、蜡黄色,可有多色色调;白色或淡黄色条痕;金刚光泽,断口油脂光泽;透明至半透明。硬度 2.5~3; $\{111\}$ 完全、 $\{011\}$ 中等解理;参差状断口。相对密度 6.5~7.0。

【成因及产状】多产于铅锌矿床氧化带,与磷氯铅矿、白铅矿、铅矾等共生。少见于低温热液脉中。

【鉴定特征】板状或锥状、各种黄色、金刚光泽、相对密度大、共生矿物。

【主要用途】铅和钼的找矿标志,大量聚集时成矿石。

铬 铅 矿 族

铬铅矿 (Crocoite)

【化学组成】 $\text{Pb}[\text{CrO}_4]$ 。PbO 含量为 69.06%, Cr_2O_3 含量为 30.94%。S 可少量置换 Cr。

【晶体结构】单斜晶系;岛状结构。 $P2_1/n$, $a_0=0.711\text{ nm}$, $b_0=0.741\text{ nm}$, $c_0=0.681\text{ nm}$, $\beta=102^\circ33'$; $Z=4$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。柱状或假菱面体状。集合体晶簇状。

【物理性质】橘红色;橘黄色条痕;金刚光泽;半透明。硬度 2.5~3; $\{110\}$ 中等解理。相对密度 5.99。溶于热盐酸并放出氯气。

【成因及产状】产于超基性岩附近的含铅矿床氧化带。

【鉴定特征】晶形、颜色、光泽、产状、与热盐酸的反应。

【主要用途】铬和铅的找矿标志。

第六节 硝酸盐矿物类

硝酸盐是金属阳离子与 $[\text{NO}_3]^-$ 结合而成的化合物。因其在水中极易溶解而不能保存,自然界此类矿物仅发现 10 种左右,分布也很局限。

硝酸盐类矿物的阳离子主要有 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , 次为 Cu^{2+} , NH_4^+ ; 阴离子除 $[\text{NO}_3]^-$ 外,还可出现 $(\text{OH})^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ 等。水分子偶有出现。

此类矿物中,基本结构单元 $[\text{NO}_3]^-$ 为平面三角形,内部为共价键,外部为离子键。 $[\text{NO}_3]^-$ 与半径较大的 Na^+ , K^+ , Ba^{2+} 结合形成无水化合物(如钠硝石),与较小的 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} 结合时形成含水化合物(如镁硝石 $\text{Mg}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。按络阴离子的分布,均应为岛状结构。