

硝酸盐类矿物呈离子晶格特性,多无色或呈白色,含铜者为绿色;硬度 1.5~3;相对密度 1.5~3.5;易溶于水,溶解度大。

此类矿物多见于干旱沙漠地带,由微生物分解含氮有机质形成的硝酸根与土壤中碱质化合而成。也见于火山喷气口。

钠硝石族

包括钠硝石和钾硝石 $K[NO_3]$ 。前者为方解石型结构,后者为文石型结构。

钠硝石(Nitratine)

【化学组成】 $Na[NO_3]$ 。 Na_2O 含量为 36.5%, N_2O_5 含量为 63.5%。常含 $NaCl$, $Na_2[SO_4]$ 和 $Ca[IO_3]_2$ 等混入物。

【晶体结构】三方晶系;岛状方解石型结构。 $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$; $a_0 = 0.507 \text{ nm}$, $c_0 = 1.681 \text{ nm}$; $Z = 6$ 。

【形态】对称型 $\bar{3}m$ 。菱面体状,少见。常见粒状、块状、皮壳状集合体。

【物理性质】无色或白色,常含杂质而呈灰、黄、褐等杂色;白色条痕;玻璃光泽;透明。硬度 1.5~2; $\{10\bar{1}1\}$ 完全解理;贝壳状断口;性脆。相对密度 2.24~2.29。具涩凉感,强潮解性。极易溶于水。

【成因及产状】炎热干旱沙漠中腐烂有机质受硝化细菌分解成硝酸根并与钠化合而成,与石膏、芒硝、石盐等共生。青海某地红土层中有其巨厚层。

【鉴定特征】晶形、解理、低硬度、涩味、强潮解性。

【主要用途】制造氮肥、硝酸、炸药及其他氮素化合物。

思考题及习题

1) 从方解石的结构解释其 $\{10\bar{1}1\}$ 解理和很高双折率产生的原因。菱镁矿、菱铁矿等的菱字反映矿物的什么特征?

2) 文石型与方解石型结构的主要区别是什么? 文石和方解石中 Ca 的配位数与它们的形成条件有何联系?

3) 鉴定碳酸盐类矿物的简易方法是什么? 试说明碳酸盐各矿物种的具体鉴别特点。

4) 从孔雀石和蓝铜矿的晶体化学式,分析二者形成条件的异同,说明在什么条件下它们可以相互转变?

5) 在金属硫化物矿床氧化带和盐湖沉积中常见的碳酸盐矿物各有哪些?

6) 菱镁矿与重晶石都有三组完全解理,他们在解理及其他特征上有何不同?

7) 为什么在地表很少见到硬石膏?

8) 还原条件下硫酸盐为什么不稳定? 含水与无水硫酸盐在成分、性质和分布(产状)等方面有何不同?

9) 某矿物无色透明,硬度小于小刀,3组解理互相垂直,该矿物可能是什么?

10) 在金属矿床氧化带和内陆盐湖中见到的硫酸盐在阳离子成分上各有何特点?

11) 为什么磷酸盐分布广而砷酸盐、钒酸盐只分布于风化壳里?

12) 如何区分磷灰石、绿柱石、天河石? 如何区分磷块岩和石灰岩?

13) 铜铀云母族矿物与云母有何异同? 为什么铜铀云母要在氧化带才能形成?

14) 为什么硼酸盐矿物种类较多? 在结构上硼酸盐与硅酸盐有何相似之处?

15) 白钨矿与石英、重晶石、白云石如何区别?

16) 本章所述杂盐在成分、晶体化学、形态物性及成因产状方面有何共性? 它们与硅酸盐有何差异?

第二十一章 卤化物矿物大类

本章概要

- 1) 卤化物矿物的概念;主要的卤化物矿物类与矿物种。
- 2) 卤化物矿物的主要晶体化学、形态物性与成因产状一般特征。
- 3) 石盐与萤石的鉴定特征。

第一节 概 述

本大类矿物为卤素阴离子与金属阳离子结合而成的化合物,约有 100 余种。其中以氟化物 (fluorides) 和氯化物 (chlorides) 矿物为主,溴化物 (bromides) 和碘化物 (iodides) 矿物极少见。

1. 化学成分

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

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

2. 晶体化学

结构型 同其他大类的矿物一样,卤化物矿物按其结构内部强键的分布特征,也可分为岛状、链状、层状、架状和配位型等不同结构类型(表 21-1)。但自然界常见的少数几种卤化物矿物都属配位型结构。氯化钠型和萤石型为最具代表性的典型配位型结构。许多碱金属(除 Cs 以外)的 AX 型卤化物都具有氯化钠型结构,而较大半径二价阳离子的 AX_2 型卤化物则具有萤石型结构。

表 21-1 卤化物矿物的主要结构型

岛状	钾氯铅矿 $K_2[PbCl_4]$
链状	氯钙石 $CaCl_2$, 氟镁石 MgF_2
层状	铁盐 $FeCl_3$, 氟铈矿 Ce, LaF_3
架状	氟镁钠石 $NaMgF_3$
配位型	石盐族(石盐 $NaCl$, 钾盐 KCl), 萤石 CaF_2 , 氟盐 NaF , 角银矿 $AgCl$, 氯铅矿 $PbCl_2$, 铜盐 $CuCl$, 碘银矿 AgI , 卤砂 NH_4Cl , 光卤石 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$

化学键 卤化物矿物的化学键性与阳离子的性质有密切关系,惰性气体型离子的卤化物一般具离子键,铜型离子的卤化物一般具共价键。如,石盐与角银矿同属氯化钠型结构,但前者属典型离子键,后者为共价键。

此外,卤化物的键强与阴、阳离子半径有关:半径较小的 F^- 与半径较小且电价较高的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 之间的化学键较强;半径较大的 Cl^- , Br^- , I^- 与半径较大且电价较低的 K^+ , Na^+ 之间的化学键较弱。

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

3. 形态与物理性质

形态 由于本大类常见矿物多属氯化钠型或萤石型结构,对称程度高,故常呈三向等长型

单晶体,集合体多为粒状或块状。少数矿物为皮壳状集合体,如角银矿。

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

4. 成因产状

卤化物矿物是伟晶作用、热液作用和外生作用的产物。

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

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

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

5. 分类

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

第二节 氟化物矿物类

配位型氟化物矿物亚类

萤石族

萤石 (Fluorite)

又称氟石。

【化学组成】 CaF_2 。Ca 含量为 51.33%,F 含量为 48.67%。Ca 可被 Ce, Y, Th, U, Sr 等类质同象置换, F 可被 Cl 所置换。

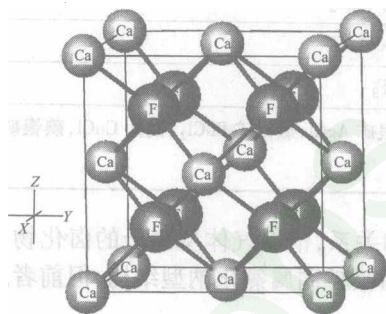


图 21-1 萤石晶体结构

钙离子分布在立方晶胞的角顶与面中心,如果将晶胞分为 8 个小立方体,则每一小立方体之中心为 F^- 所占据, Ca 的配位数为 8, F 的配位数为 4;也可看成钙呈立方最紧密堆积, F 离子占据所有四面体空隙; $\{111\}$ 面网方向具相邻的同号离子层,导致其八面体完全解理

【晶体结构】等轴晶系;萤石型结构(图 21-1); $O_h^5 - \text{Fm}3m$; $a_0 = 0.5463 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m3m$ 。立方体 $\{100\}$ 、八面体 $\{111\}$ 、菱形十二面体 $\{110\}$ 及其聚形,有时有四六面体 $\{210\}$ 和六八面体 $\{421\}$ 等。立方体晶面常出现与棱平行的嵌木地板式条纹。常依 $\{111\}$ 成穿插双晶(图 21-2)。集合体呈粒状或块状。

【物理性质】常呈绿色、蓝色、紫色或无色,几乎所有颜色都可能出现,加热可褪色;条痕白色;玻璃光泽。硬度 4;解理 $\{111\}$ 完全;性脆。相对密度 3.18(含 Y 和 Ce 者增大,钇萤石为 3.3)。熔点 $1270 \sim 1350^\circ\text{C}$ 。具荧光性;某些变种具磷光性。

【成因及产状】主要为热液型,极少为沉积型。浙江为我国主要产地。

【鉴定特征】晶形、 $\{111\}$ 完全解理、硬度 4、荧光性。

【主要用途】用作冶金熔剂或制取氟化物等,无色透明

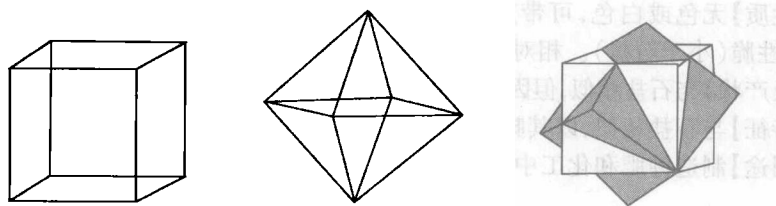


图 21-2 萤石的晶形及双晶

者还可用作光学材料。氟化物加入饮用水、牙膏及漱口液中可有效预防龋齿。

第三节 氯化物矿物类

配位型氯化物矿物亚类

石盐族

本族主要矿物为石盐 NaCl 和钾盐 KCl。

石盐 (Halite)

【化学组成】NaCl。Na 含量为 39.4%，Cl 含量为 60.6%。常含卤水及各种机械混入物，K，Br，Rb，Cs，Sr 等类质同象元素少见。

【晶体结构】等轴晶系(图 21-3)；NaCl 型结构； $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ； $a_0 = 0.5639 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m\bar{3}m$ 。立方体 {100}，少见八面体 {111} 与立方体 {100} 的聚形，偶呈完好的八面体。过饱和溶液中快速结晶可形成漏斗状的立方体骸晶。集合体呈粒状、致密块状或疏松盐华状。

【物理性质】纯净者无色或白色，含晶格缺陷或包裹体者可呈黄、紫、红、蓝、灰、褐等色，其中呈蓝色者常与钾放射性同位素导致钠离子转变为中性原子有关；条痕白色；玻璃光泽，风化面油脂光泽。硬度 2.5；解理 {100} 完全；性脆。相对密度 2.1~2.2。易溶于水，味咸。烧之现黄色火焰。熔点 804℃。

【成因及产状】主要以化学形式沉积于干旱内陆盐湖和滨海潟湖中，与方解石、白云石、石膏、硬石膏和钾盐共生；少量为火山凝华产物。我国产地甚多，沿海各省及柴达木盆地为主要产区。

【鉴定特征】{100} 解理、低硬度、易溶于水、味咸(钾盐味苦)。

【主要用途】食料和食物防腐剂；化工、纺织工业填料及提炼钠的原料；制作充钠蒸气灯泡；带蓝色的石盐可作为寻找钾盐的标志。

钾盐 (Sylvite)

【化学组成】KCl。K 含量为 52.5%，Cl 含量为 47.5%。常含液态和气态包裹体和其他机械混入物，Br 和 Rb 及 Cs 可类质同象置换 Cl 和 K。

【晶体结构】等轴晶系；NaCl 型结构； $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ； $a_0 = 0.6293 \text{ nm}$ ； $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m\bar{3}m$ 。立方体 {100}，少见八面体 {111} 与立方体 {100} 的聚形。集合体致密块状或粒状。

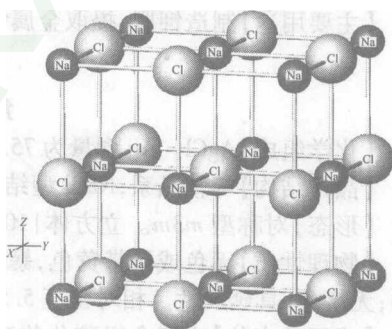


图 21-3 石盐的 NaCl 型结构
Cl⁻ 成立方最紧密堆积，Na⁺ 填充其八面体空隙，典型离子键

【物理性质】无色或白色,可带灰、黄、蓝、褐等色调;条痕白色;玻璃光泽。硬度 2.5;解理 {100} 完全;性脆(小于石盐)。相对密度 1.99。极易溶于水,味咸而苦涩。烧之现紫色火焰。

【成因及产状】与石盐相似,但因其溶解度高而量明显少于后者。我国主要产于云南。

【鉴定特征】与石盐相似,以其味苦、紫色火焰区别之。

【主要用途】制造钾肥和化工中钾的化合物;也可作病患者限食钠盐时的代用品。

光卤石族

光卤石 (Carnallite)

【化学组成】 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。K 含量为 14.1%, Mg 含量为 8.7%, Cl 含量为 38.3%。Br 和 Rb, Cs, Tl, NH_4 可类质同象置换 Cl 和 K; Fe^{2+} 可置换 Mg^{2+} 。

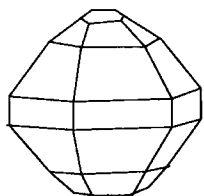


图 21-4 光卤石晶形
(据南京大学地质系岩矿教研室, 1978)

【晶体结构】斜方晶系;空间群 $Pban$; $a_0 = 0.954 \text{ nm}$, $b_0 = 1.602 \text{ nm}$, $c_0 = 2.252$; $Z = 12$ 。

【形态】对称型 mmm 。单晶体极少见,假六方双锥状(图 21-4)。常呈致密块状或粒状集合体。

【物理性质】无色或白色,含 Fe_2O_3 者显红色调;条痕白色;玻璃—油脂光泽。硬度 2~3;无解理;性脆。相对密度 1.99。空气中极易潮解,极易溶于水,味咸而苦。强荧光性。

【成因及产状】盐湖中蒸发作用的最后产物,与石盐、钾盐共生。我国主要产于柴达木盆地和云南。

【鉴定特征】以其在空气中极易潮解、强荧光性、无解理与石盐、钾盐区别。

【主要用途】制造钾肥,提取金属镁。

角银矿族

角银矿 (Chlorargyrite)

【化学组成】 AgCl 。Ag 含量为 75.3%, Cl 含量为 24.7%。Br 和 Hg 可呈类质同象混入元素。

【晶体结构】等轴晶系;NaCl 型结构,但属共价键; $O_h^s - Fm3m$; $a_0 = 0.5549 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

【形态】对称型 $m3m$ 。立方体 {100} 极少见。常呈皮壳状或角质状块体。

【物理性质】无色或微带黄色,暴露于日光即刻变暗,直至紫褐色;金刚—蜡状光泽。硬度 2~3;无解理;具延展性。相对密度 5.5。

【成因及产状】产于含银硫化物矿床氧化带,为含银矿物氧化后与下渗含氯地下水作用产物。我国主要产于云南。

【鉴定特征】角质状、延展性、颜色。

【主要用途】量大时提炼银。

思考题及习题

1) 从萤石、石盐的成分和结构,分析两者的共同点和不同点,并说明原因。例如二者均为透明、玻璃光泽、性脆等与晶格类型有什么关系? 萤石硬度较大,溶解度较小,与阴阳离子的电价半径有何联系? 二者的晶形和解理又有何异同?

2) 石盐和角银矿结构相同,形态和性质有何异同? 为什么?

3) 钾与钠的地壳克拉克值近似,它们的卤化物钾盐和石盐又都是外生化学沉积产物,为何前者在自然界的分布远少于后者?

4) 归纳卤化物矿物晶体化学、物理性质、成因产状随卤素元素的变化规律。卤化物矿物与杂盐类矿物有何异同? 与哪些矿物类似? 如何区别?

第二十二章 有机矿物及准矿物大类

本章概要

- 1) 有机矿物和有机准矿物概念;有机矿物及有机准矿物的主要类别。
- 2) 有机矿物和准矿物的基本形成条件。

有机固体是自然界广泛存在的一类物质,其形成变化与地球生物的发生发展和消亡过程密切相关,是地球表层系统物质演化的一个重要环节,其开发利用对人类的生产生活有着深刻的影响,是地球生物学和生命矿物学研究的主要对象,是矿物学学科体系中不可缺少的内容。由于国内外矿物学教科书中很少涉及有机矿物和有机准矿物,能收集到的资料不多,而可燃有机岩岩石学中对煤等又有详尽的阐述,因此本书仅对有机矿物和有机准矿物作一简单介绍。

有机矿物和有机准矿物是在外生作用和埋藏变质作用过程中形成的天然有机晶质和非晶态固体。已知的有机矿物和准矿物约有 40 种,主要分布在地球的浅表部分。按化学组成和结构特征,可将本大类分为有机酸盐矿物类(如草酸钙石、密蜡石等)、碳氢化合物矿物类(如西烃石、鳞石蜡等)、氧化的碳氢化合物矿物类(如烟晶石、酞酰亚胺石等)和有机准矿物类等 4 个类别(表 22-1)。

表 22-1 有机矿物种类、成分及对称特征

矿物类	矿物种		化学式	晶系	空间群
	英 文 名	中文名			
有机酸盐类	Humboldtine	草酸铁矿	$\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	$I2/a$
	Glushinskite	草酸镁石	$\text{Mg}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	$C2/c$
	Moolooite	草酸铜石	$\text{Cu}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	斜方	$Pnnm$
	Stepanovite	绿草酸钠石	$\text{NaMgFe}[\text{C}_2\text{O}_4]_3 \cdot (8 \sim 9)\text{H}_2\text{O}$	三方	?
	Minguzzite	草酸铁钾石	$\text{K}_3\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	单斜	$P2_1/c$
	Wheatleyite	草酸铜钠石	$\text{Na}_2\text{Cu}[\text{C}_2\text{O}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	三斜	$P\bar{1}$
	Zhemchuzhnikovite	草酸铝钠石	$\text{NaMg}(\text{Al}, \text{Fe})[\text{C}_2\text{O}_4]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	三方	?
	Whewellite	水草酸钙石	$\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜	$P2_1/n$
	Weddellite	草酸钙石	$\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	四方	$I4/m$
	Caoxite	碳氧钙石	$\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三斜	$P\bar{1}$
	Oxammite	草酸铵石	$(\text{NH}_4)_2[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方	$P2_12_12$
	Natroxalate	草酸钠石	$\text{Na}_2[\text{C}_2\text{O}_4]$	单斜	$P2_1/c$
	Coskrenite-(Ce)	草酸铈钨矾	$(\text{Ce}, \text{Nd}, \text{La})_2(\text{SO}_4)_2[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	三斜	$P1$ 或 $P\bar{1}$
	Acetamide	醋胺石	$(\text{NH}_2)[\text{CH}_3\text{CO}]$	三方	$R3c$
	Calclacite	醋氯钙石	$\text{Ca}[\text{CH}_3\text{COO}]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	单斜	$P2_1/a$
	Mellite	蜜蜡石	$\text{Al}_2\text{C}_6[\text{COO}]_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	四方	$I4_1/acd$

续表

矿物类	矿物种		化学式	晶系	空间群
	英 文 名	中文名			
有机酸盐类	Earlandite	水柠檬钙石	$\text{Ca}_3[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	?
	Julienite	硫氰钠钴石	$\text{Na}_2\text{Co}[\text{SCN}]_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	$P2_1/n$
	Kafehydrocyanite	?	$\text{K}_4\text{Fe}[\text{CN}]_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	四方	$I4_1/a$
碳氢化合物类	Fichtelite	白脂晶石	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}$	单斜	$P2_1$
	Hartite	晶蜡石	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}$	三斜	$P1$
	Dinite	冰地蜡	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}$	斜方	$P2_12_12_1$
	Idrialite	绿地蜡	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	斜方	?
	Kratochvilite	茆石	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	斜方	$Pnam$
	Karpatite	黄地蜡	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	单斜	$P2_1/c$ 或 $P2_1/n$
	Phylloretine	?	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$	斜方	?
	Ravatite	拉凡特石	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	单斜	$P2_1$
	Simonellite	西烃石	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}$	斜方	$Pnna$
	Evenkite	鳞石蜡	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	单斜	$P2_1/a$
	Refikite	海松酸石	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$	斜方	$P2_12_12$
氧化的碳氢化合物类	Flagstaffite	柱晶松脂石	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$	斜方	$Fdd2$
	Hoelite	烟晶石	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$	单斜	$P2_1/a$
	Abelsonite	卟啉镍石	$\text{NiC}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_4$	三斜	$P1$ 或 $P\bar{1}$
	Kladnoite	酞酰亚胺石	$\text{C}_6\text{H}_4[\text{CO}]_2\text{NH}$	单斜	$P2_1/n$
	Guanine	鸟嘌呤石	$\text{C}_5\text{H}_3[\text{NH}_2]\text{N}_4\text{O}$	单斜	$P2_1/c$
	Urea	尿素石	$\text{CO}[\text{NH}_2]_2$	四方	$P\bar{4}2_1m$
	Uricite	尿环石	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	单斜	$P2_1/a$
	Amber	琥珀	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (C, H 及 O 比例不定)	——	——
有机准矿物	Pitch	沥青		——	——
	Coal	煤		——	——

第一节 有机酸盐矿物类

有机酸盐类矿物是由天然有机酸与无机阳离子(包括 NH_4) 结合而构成的盐类。主要有草酸盐(oxalates)、醋酸盐(acetates)、柠檬酸盐(benzene salts)和氰酸盐(cyanates)等。其中草酸盐矿物约有 13 种,醋酸盐、柠檬酸盐和氰酸盐矿物约各有 2 种。较常见或结构研究较清楚的矿物介绍如下。

草酸铁矿 (Humboldtine)

【化学组成】 $\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

【晶体结构】单斜晶系;//[010]链状结构(图 22-1);空间群 $I2/a$; $a_0 = 1.206 \text{ nm}$, $b_0 = 0.555 \text{ nm}$; $c_0 = 0.980 \text{ nm}$; $Z = 4$ 。

水草酸钙石 (Whewellite)

【化学组成】 $\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。CaO 含量为 38.38%, C_2O_3 含量为 49.28%, H_2O 含量为

12.34%。

【晶体结构】单斜晶系； $\parallel(100)$ 层- $\parallel[001]$ 链之过渡结构；空间群 $P2_1/n$ ； $a_0 = 0.629 \text{ nm}$ ， $b_0 = 1.458 \text{ nm}$ ； $c_0 = 1.012 \text{ nm}$ ； $Z = 8$ 。

【形态】对称型 $2/m$ 。沿 c 轴延长呈柱状(图 22-2)，柱面具条纹；常依 (01) 构成“心形”双晶，双晶上可见凹角，也可以没有(图 22-3)。集合体常为粒状或致密块状。

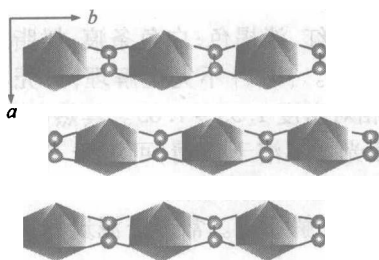


图 22-1 草酸铁矿的链状结构
(据 Strunz & Nickel, 2001)

$[C_2O_4]$ 配位(近)四边形与 $[FeO_4(H_2O)_2]$ 配位八面体通过共用 2 个 O 沿 b 轴成链；小球代表 C

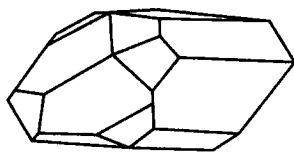


图 22-2 水草酸钙石的晶形

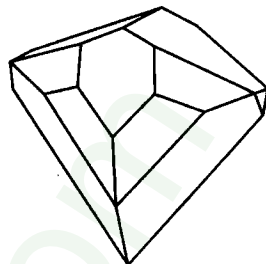


图 22-3 水草酸钙石的双晶

【物理性质】无色或淡黄、淡褐色；白色条痕；玻璃光泽，解理面珍珠光泽；透明。 $\{101\}$ 完全、 $\{010\}$ 不完全解理；贝壳状断口；硬度 2.5~3；性脆。相对密度 2.23；易溶于盐酸并起泡沸腾。

【成因产状】主要为真菌和软体、棘皮、脊索等动物腐化后的矿化产物，多见于煤层底板岩石中。在浅成热液脉中也偶有产出，与褐色方解石和石英等共生。

【鉴定特征】产状；在闭管中加热时，常碎裂成粉末并放出 CO 。

【主要用途】量多时作制取草酸的原料。

草酸钙石 (Weddellite)

【化学组成】 $Ca[C_2O_4] \cdot 2H_2O$ 。

【晶体结构】四方晶系； $\parallel[001]$ 链状结构(图 22-4)；空间群 $I4/m$ ； $a_0 = 1.237 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.736 \text{ nm}$ ； $Z = 8$ 。

草酸铵石 (Oxammite)

【化学组成】 $(NH_4)_2[C_2O_4] \cdot H_2O$ 。 NH_4 含量为 21.95%， C_2O_3 含量为 53.3%， H_2O 含量为 24.75%。

【晶体结构】斜方晶系；空间群 $P2_12_12_1$ ； $a_0 = 0.803 \text{ nm}$ ， $b_0 = 1.031 \text{ nm}$ ； $c_0 = 0.379 \text{ nm}$ ； $Z = 2$ 。

【形态】对称型 222。楔形，较少见；通常呈不规则粒状或叶片状集合体。

【物理性质】淡黄白色；白色条痕；丝绸光泽；透明。硬度 2.5； $\{001\}$ 中等解理。相对密度 1.5。加热时释放氨臭气。

【成因产状】常产于鸟粪层中。

【主要用途】量多时作制取草酸和氨的原料。

蜜蜡石 (Mellite)

【化学组成】 $Al_2[C_6(COO)_6] \cdot 16H_2O$ 。

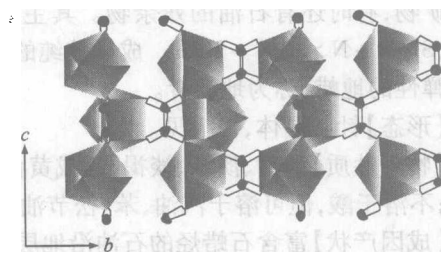


图 22-4 草酸钙石晶体结构在 (100) 面的投影
(据 Strunz & Nickel, 2001)

$[C_2O_4]$ 配位(近)四边形与 Ca 的配位多面体通过共用 2 个 O 连接；黑点代表 C

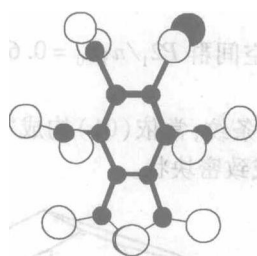


图 22-5 蜜蜡石结构单元 $[C_6(COO)_6]$
在(100)面上的投影
(据 Strunz & Nickel, 2001)
黑点代表 C, 空心圆代表 O

【晶体结构】四方晶系; 空间群 $I4_1/acd$; $a_0 = 2.200$ nm, $c_0 = 2.33$ nm。结构单元 $[C_6(COO)_6]$ 在(100)面上的投影如图 22-5 所示。

【形态】对称型 $4/mmm$ 。沿 Z 轴延长呈柱状或双锥状, 常以 $\{100\}$, $\{110\}$ 和 $\{101\}$ 构成聚形。集合体呈致密块状、结核状或被膜状。

【物理性质】蜜黄、淡红、淡褐色; 白色条痕; 树脂或玻璃光泽; 透明至半透明。 $\{011\}$ 不完全解理; 贝壳状断口; 硬度 2~2.5。相对密度 1.55~1.65。具热电性。紫外光照射发蓝色萤光。不溶于酒精, 可溶于 HNO_3 。在烛焰中灼烧时呈白色, 但不形成火焰。

【成因产状】由植物分解而成。常产于泥炭和褐煤

的裂隙中。

【鉴定特征】蜜黄色, 紫外光下发蓝光, 热电性, 灼烧不形成火焰。

【主要用途】色泽美丽者可制作装饰品。

第二节 碳氢化合物和氧化的碳氢化合物矿物类

碳氢化合物类矿物全部由不同比例的碳和氢组成, 约有 10 个矿物种; 氧化的碳氢化合物类矿物是以碳、氢为主, 同时含一定量氧和氮等组分的有机化合物, 约有 8 个矿物种。这两类矿物在成因和产状方面与石油的关系极为密切, 成分纯净者较少。这两类矿物不仅以“可燃性”和外生有机成因为特征, 在物理性质和化学性质方面也与一般矿物存在明显区别。以下仅以“地蜡”对石蜡族矿物的混合物作一简单描述。

地蜡 (Native Paraffin)

【化学组成】 C_nH_{2n+2} ($n > 16$)。地蜡是石蜡族高分子碳氢化合物的混合物, 常含粘土和其他细粒矿物, 有时还有石油的残余物。其主要组成元素的大致含量为: C 84%~88%, H 13%~16%, S+O+N > 15%~20%。成分较纯的白色或淡黄白色地蜡, 称为石蜡。含氧化物少、柔软并具弹性的地蜡, 称为地沥青。

【形态】针状晶体, 极少见。

【物理性质】淡黄、淡绿、淡褐、褐或黄色。硬度 1; 相对密度 0.9~0.94; 熔点 65~85℃, 燃点较低; 不溶于酸, 但可溶于汽油、苯、松节油和二硫化碳中。常呈膏状半固态产出。

【成因产状】富含石蜡烃的石油沿地层裂隙向地表运移时温压急剧下降, 或因深部形成构造裂隙, 导致石油、天然气在绝热条件下发生膨胀而使溶于其中的石蜡烃凝结析出而成。多呈脉状和层状产于断层裂隙及含油、气岩层中。

【主要用途】提纯后可作绝缘材料、蜡烛、蜡纸、氢氟酸瓶、润滑油脂及凡士林的原料。

第三节 有机准矿物类

琥珀 (Amber)

【化学组成】 $C_{10}H_{16}O$ 。C 含量为 78.96%, H 含量为 10.51%, O 含量为 10.52%。是一种局部氧化的非晶态碳氢化合物。其化学组成不十分固定, 通常由琥珀松脂酸的龙脑醚、游离琥珀松脂酸和非晶质琥珀等构成。

【形态】圆粒状、滴状和致密团块状。颗粒表面光滑。

【物理性质】黄、棕、橙黄色, 可带绿或白色调; 白色条痕; 树脂或油脂光泽; 微透明至透明。

硬度2~2.5;贝壳状断口;性脆。相对密度1.05~1.09;在阴极射线和紫外线照射下发玫瑰色、浅橙色或浅绿色萤光。加热至150℃时开始变软,250~400℃时熔融,燃烧时有香味。在呢绒线上摩擦时可带电。能溶于 H_2SO_4 和热 HNO_3 中;在酒精、乙醚和松节油中,能部分溶解。

【成因产状】系古代松柏树脂的石化产物。常包有生活在当时森林中的蚊、蝇等昆虫遗体。多产于古近纪以来的河、湖和陆缘沉积物中。我国抚顺煤田富含琥珀。

【主要用途】可制作名贵装饰品和音簧管接嘴;提取琥珀酸 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 制作香料;燃烧后的灰烬是黑色假漆的最佳原料;在医疗上常用作镇静剂。

沥青(Pitch)

【化学组成】是高分子碳氢化合物及其非金属衍生物的复杂混合物。

【物理性质】黑、褐或黄褐色,有时为浅火红色;在反射光下呈与白钛石类似的白黄色或与赤铁矿相似的血红色或像褐铁矿一样的淡黄-赭色。能全部或部分溶于二硫化碳、三氯甲烷、酒精和苯中,溶液在紫外线照射下发淡蓝色、黄色、褐色及棕色萤光。易燃易熔,具强烈沥青臭味。

【成因产状】是石油在自然蒸馏过程中挥发组分从其中逸散后未经氧化或氧化聚合而成的一种产物。这种作用能形成地沥青和石沥青,它们都可以层状、脉状和其他形式的堆积体产出,地沥青则多见于沥青湖表面(向下变为软沥青)。此外,碎屑岩的胶结物、油页岩和臭灰岩中也有沥青产出。

【主要用途】作为建筑材料用于铺设公路、储油池衬里、油毛毡、木材防腐等;在电气工业上用以制造电器零件、电池箱及绝缘材料等;在化学工业上用作橡胶、涂料、油漆、印刷油墨和提炼其他化学产品的原料。

煤(Coal)

当大量富含碳的生物遗体堆积于水盆地或海洋中并被巨厚的沉积物所掩埋,在缺氧环境中厌氧微生物作用下,生物遗体逐渐分解并富集碳素,有机质的原始结构大多消失而变成保留植物残骸的粥状物,在长期的成岩作用中(上覆岩层施压加温)固结硬化,便形成了煤这种可燃非晶态固体物质。就煤的形成过程和内外属性来看,它是一种典型的生物成因的准矿物。

煤有陆植煤和腐泥煤两大类。陆植煤主要包括泥炭、木炭、褐煤、烟煤和无烟煤,是由陆地高等植物的木质素、纤维素及部分角质和树脂形成的。腐泥煤中有的能保留藻类及浮游生物的有机结构,是由低等水生植物和浮游动物的遗体形成的。以下简单介绍几种有经济价值的陆植煤。

泥炭(Peat)

【化学组成】C含量为59%,H含量为6%, $\text{O} + \text{N} \approx 35\%$ 。常有泥、砂等混入物。

【物理性质】褐、棕色;浅褐色条痕;无光泽;保存的植物茎透明;硬度 ≤ 1 ;不平坦断口。相对密度0.113~1.3,与压实程度有关。可用火柴点燃,发热量为4500 cal/g^①。

【成因产状】是沼泽植物和苔藓类死亡后,在缺氧环境中微生物成矿作用的产物。多见于第四纪的古沼泽和现代沼泽中。

【主要用途】在燃料缺乏的地方,可充作燃料。燃烧后的灰烬可作农田肥料。

褐煤(Liqgit)

【化学组成】C含量为69.7%,O含量为24%,H含量为5.5%,N含量为1.5%,硫+灰分=8%。其中 $(\text{N} + \text{O}) : \text{H} = 5$ 。

【物理性质】淡褐、暗褐色,红到褐色条痕,薄片呈淡红色;土状或树脂光泽;透明。硬度1~2;断口不平坦;性脆。相对密度0.8~1.3,随灰分而变化。在KOH和10%的 HNO_3 中煮沸

① 1 cal = 4.1855 J。

时,溶液呈褐色。能在蜡烛火焰上点燃;发热量为 6700 cal/g。

【成因产状】是泥炭在上覆静压力不断增大而逐渐失去挥发分后形成的。

【主要用途】主要作民用和电厂用燃料;若焦油产出率大于 8% 时,可制取煤气和煤焦油;某些褐煤可用来生产合成氨。

烟煤(Bituminous coal)

【化学组成】C 含量为 82%,H 含量为 4.3%, $(O+N)$ 含量为 13.7%。与褐煤比较,碳素增高,氧、氢略有减少。

【物理性质】灰黑、墨黑色,褐至黑色条痕;玻璃光泽,富含沥青者油脂光泽;硬度 2~2.5;贝壳状或不平坦状断口;易污手。相对密度 1.15~1.5;在 KOH 和 10% 的 HNO_3 中煮沸时,溶液不呈褐色;燃烧比褐煤困难,烧时起火焰,发热量为 8400 cal/g。

【成因产状】为褐煤进一步变质炭化而成。常呈层状或凸镜状产于寒武纪—新近纪的陆相或海相沉积建造中。

【主要用途】根据各品种在灰分、硫、磷含量、变质程度和焦油产出率方面的差异,分别用于炼焦、发电、制取煤气或作动力和民用燃烧。

无烟煤(Anthracite)

【化学组成】C 含量为 95%,H 含量为 2.2%,O 含量为 2%,N 含量为 0.8%。是含 C 最多而含 H,O,N 最少的煤。

【物理性质】灰黑至墨黑色;黑色条痕;玻璃至半金属光泽,有时为油脂光泽。硬度 2.5~3;贝壳状或参差状断口;不污手。相对密度 1.4~1.7。燃烧时无火焰,无臭味,不烧结成块,发热量为 8100 cal/g。

【成因产状】呈层状或凸镜状产于寒武纪—新近纪的海相和陆相沉积建造中。

【主要用途】根据发热量的不同,分别用来发电、制造煤气、氮肥、炼白口铁和作民用燃料等。

思考题及习题

- 1) 何为有机矿物? 有机矿物有哪几类? 有机矿物的成分特点如何?
- 2) 何为有机准矿物? 有机准矿物主要有哪些?
- 3) 有机矿物和有机准矿物的形成条件如何?

第二十三章 矿物的形成、演化与共生组合

本章概要

- 1) 地球和宇宙矿物分布的基本格局。
- 2) 形成矿物的地质作用类型;岩浆矿物结晶的总体趋势;伟晶作用中矿物的成分特征;高温、中温和低温热液矿物共生组合;典型变质矿物;表生矿物的成分特征。
- 3) 矿物世代的概念;矿物形成顺序及其识别标志;假象与副象的概念。
- 4) 矿物标型的概念;矿物标型特征的主要类型。

在自然界,有一些矿物可以在不同的物理化学环境中稳定地存在,在不同成因类型的地质体和宇宙体中广泛分布;而有一些矿物却只形成于特定的地质和宇宙作用条件下,稳定于特殊的地质体和宇宙体中。地球在横向上不同区域的大地构造背景、地球化学特征和成矿条件不尽相同,矿物的分布便存在着区域性差别;在纵向上从地核→地幔→地壳,由于不同深度的物理化学条件相差悬殊,所形成的矿物种类和数量便也有明显差异。宇宙矿物的空间分布也是具有一定规律的,只是人们对它的认识还很肤浅。

矿物是地球和宇宙运动过程中不同阶段的产物,它的生成与演化在时间上有着前后相继的历史。在地球和宇宙演化的各个历史时期,由于生成条件不同而所发育的矿物类型亦有差别。因此,研究矿物的空间分布规律及其在自然历史中的演化与共生组合,是矿物学的重要课题之一。

第一节 地球与宇宙矿物的分布

一、地球岩石圈的矿物数量与空间分布

地球矿物的空间分布与地球内部各层圈的物质成分和物理状态关系密切。现代实验矿物学、实验岩石学和理论岩石学的成就,特别是高温高压条件下对地球各层圈物质物理状态的研究成果,使人们对地球各层圈中矿物分布种类和数量的认识,得到显著提高。地球内部温度和压力的总体变化是深度的函数。据此,可以把地球各个层圈视为随着深度增加、温度和压力亦相应增加的不同地球物理带。各个不同的带由于物质成分和物理状态存在着明显差异,从而导致所形成矿物种类的差别十分悬殊。迄今为止,已知的矿物种约为 4000 种,其中绝大多数分布在地壳中。

地壳中矿物种的数目,与地壳中化学元素丰度有着密切关系,大致与元素的原子克拉克值成正比。据统计,氧的化合物(包括氧化物、氢氧化物和各种含氧盐)矿物占地壳已知矿物种总数的四分之三以上,其中硅酸盐矿物约占总数的四分之一。此外,矿物形成的数目除了与元素的含量有关外,还取决于元素(特别是某些分散元素)的地球化学性质。

从地壳深部→地表,矿物种属及数量趋向增多。其实,地球从地核→地幔→地壳,矿物种属及数量亦趋向增多。这就是地球矿物空间分布的一般规律,表明绝大多数矿物种分布于低温低压条件下形成的地质体中,少部分分布于高温高压条件下形成的地质体中。同理,对于内生成矿作用,少数矿物种分布于岩浆岩,而岩浆期后所形成的地质体,其矿物种数量明显增多。总之,地表外生成矿作用比地壳内生成矿作用所形成的矿物数量明显增多。

之所以具有上述规律,是因为地球内部的诸多特性与深度关系密切。如随着深度的增加,

地球密度、重力、温度和压力均增加。这说明地球内部不同深度范围的热力学条件差异悬殊,从而导致在不同空间部位矿物组合和物相转变等出现变化。在地表常温常压下,多为表生含水矿物,如粘土矿物、褐铁矿、沸石类等;地表以下岩石圈中常见石英族、长石族、云母族、辉石族和角闪石族等,形成于较低压力、中至较高温度,水在矿物组成中的作用相对减小。向下当压力达 $12 \times 10^8 \sim 15 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时,则为榴辉岩矿物组合,此时钠长石转变为硬玉,钙长石转变为石榴子石,以致长石消失,形成以辉石和石榴子石为主的矿物组合。当压力大于 $30 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时,则形成石榴子石二辉橄榄岩,先是柯石英代替石英,且随着深度的增加,云母族和角闪石族相继消失。当压力在 $30 \times 10^8 \sim 40 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时,出现金刚石和镁铝榴石等矿物;当压力更大时,石榴子石被尖晶石所取代, SiO_2 主要以斯石英的形式产出。

二、岩石圈不同岩层的矿物分布

岩石圈是指地球的刚性外壳层,由一些相互独立运动的离散板块构成,包括地壳和上地幔顶部。岩石圈板块在洋脊上形成,而在俯冲带内沉入地球内部。岩石圈具有对正向和负向载荷的弹性支撑能力,岩石为适应均衡调整而保持在一个较深的、可流动的黏性带或弹性带之上。岩石圈之下的这个软弱带即为软流圈,是地球上地幔地震波速度相对较低的圈层部分,又称低速带或上地幔低速层,它介于岩石圈与固结圈之间。作为地球刚性外壳的岩石圈板块的厚度约为 $100 \sim 150 \text{ km}$,它在软流圈上的横向运动可达几百或几千千米的距离。由于壳幔结构和岩石圈动力学性质的不同,可划分出不同类型的岩石圈,如大陆克拉通、造山带、裂谷、边缘海洋壳和岛弧岩石圈等。由南海—华北地区岩石圈及软流圈结构模式(图 23-1)可说明岩石圈总体结构及其与软流圈间的关系。

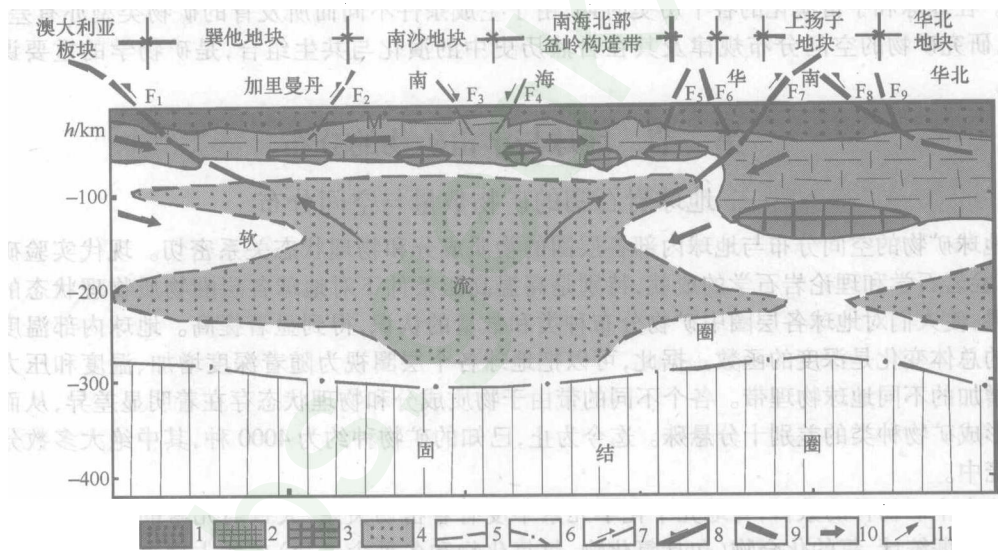


图 23-1 南海—华北地区岩石圈及软流圈结构模式

(据蔡学林等,2006)

- 1—岩石圈地壳;2—岩石圈上地幔;3—岩石圈中下部高速块体或慢块构造;4—软流圈内低速异常体;
5—岩石圈底界面;6—软流圈底界面;7—俯冲碰撞带及大型逆冲断裂带;8—伸展断裂带;9—碰撞缝合带;10—板块及块体运移方向;11—软流圈内物质流动方向;M—莫霍面

大陆地壳通常分为三层,自上而下为沉积岩层、变质岩+花岗岩层和玄武岩层。大洋地壳厚度很小,平均为 $6 \sim 8 \text{ km}$,最上部为很薄(厚度 $< 0.5 \text{ km}$)的海底沉积物,向下为枕状玄武岩和岩墙状辉长岩以及由超镁铁质岩蚀变形成的蛇纹岩。上地幔顶部主要是由镁铁质和超镁铁质

成分的橄榄岩类岩石组成。

在构成地壳的各个岩层中,由于岩石产出的地质背景不同,岩性及其成因类型有所差别,所以,它们中的矿物分布各具特点。地壳从玄武岩层→花岗岩层→变质岩层→沉积岩层,矿物的种属和数量趋向增多。

1. 玄武岩层的矿物分布

构成本层岩石的主要成分相当于辉长岩和玄武岩类。在其底部,由于温度和压力的增高,辉长岩类也可能变成麻粒岩。由于本层主要由基性岩组成,且含有较多的 K, Rb, Sr, Pb, Ba, U, Th 等元素,因而称为玄武岩层,主要分布于洋壳和陆壳下部。

本层超基性—基性岩中的主要矿物是橄榄石、辉石、角闪石、石榴子石、斜长石、铬铁矿、铜镍硫化物矿物、铂族元素矿物、金刚石和自然铬等。橄榄石在超基性岩中含镁橄榄石分子(Fo)通常达 82%~93%,在基性岩中则含 Fo 50%~80%。超基性—基性岩中的斜方辉石以富 Mg 为特征,如顽火辉石、古铜辉石、镁质紫苏辉石等;单斜辉石则以普通辉石和透辉石为主。铬透辉石在地球上专属于超基性—基性岩浆成因,只分布在金伯利岩中的超基性岩包体和橄榄岩、方辉橄榄岩、古铜辉石岩、二辉岩、透长橄榄云碱斑岩、玄武岩等岩石中。石榴子石族中的镁铝榴石,特别是含铬镁铝榴石分布在金伯利岩中,对于寻找金刚石具有标志意义。此外,自然铬、自然镍以及铂族元素矿物亦分布在超基性岩中。

2. 花岗岩层的矿物分布

花岗岩层主要由各种长英质的岩浆岩和变质岩组成,底部集中了大量的花岗岩类岩石,而基性和超基性岩的比例小于 15%。岩石类型的特点决定了本层的酸性成分特别是氧化硅含量很高,碱金属和大多数稀有金属元素都很富集,故称之为花岗岩层,主要分布于陆壳的上层,洋壳则缺乏。

分布于花岗岩类岩石中的主要矿物是石英、碱性长石亚族、斜长石亚族、黑云母、锆石、绿帘石、独居石等。碱性长石亚族包括不同有序度的长石,如透长石、正长石、微斜长石及歪长石等。斜长石则以钠长石和更长石为主。黑云母的特点是 $Fe > Mg$, 具强多色性。

在花岗伟晶岩中主要分布有长石、石英、云母、晶质铀矿、锡石、黄玉、绿柱石、电气石、铌钽铁矿等。长石中以碱性长石为主,包括正长石、微斜长石和钠长石。广泛发育的是条纹长石,并与石英构成文象状连生体。斜长石以更一中长石最为发育。云母中以 $2M_1$ 多型白云母最普遍。此外,稀有金属元素矿物尚有锂辉石、锂云母、褐帘石、黑稀金矿(Euxenite-(Y)), (Y, Ca, Ce, U, Th)(Nb, Ta, Ti)₂O₆)等。

3. 变质岩层的矿物分布

岩浆岩和沉积岩在地壳内部由于受到温度、压力以及化学活动性流体的作用,往往使其矿物组合和结构构造被重新改造,从而转变成在新的地质环境中平衡稳定的岩石,即所谓变质岩。变质岩的成分特点受原岩成分制约,主要分布于陆壳,约占地壳总体积的 27.4%。

区域变质岩中的矿物种类相当多,几乎包括了上述分布在玄武岩层和花岗岩层中的绝大多数矿物以及沉积岩层中矿物的转变产物。因此,在论述区域变质岩中矿物的分布特征时,必须结合物质来源、原岩性质和变质条件来具体分析。

4. 沉积岩层的矿物分布

地壳表层由于长期遭受各种外动力作用的改造,形成了一套沉积岩层,其平均厚度为 1.8 km,成分特点是 H₂O, CO₂, 有机质, S, Cl, B, F 的含量显著增高。陆壳和洋壳均有沉积层,但后者的厚度只有前者的十分之一,且主要为现代松散沉积物。

在地壳表层外生作用条件下形成的产物,类型比较复杂,有残留风化壳型、风化淋滤型、机械沉积型、化学沉积型、生物化学沉积型等。相应于各种外生成因类型的主要矿物,所指示的形成条件差别较大,产状多种多样。 E_h 和 pH 值对矿物的形成影响突出。因此,在不同的产物和

岩石中,由于物质的来源不同和形成环境的差异,导致分布有不同的矿物。

分布于残留风化壳的矿物主要是一些含水的氧化物和氢氧化物所组成的混合物,如褐铁矿、铝土矿、硬锰矿以及高岭石等。分布在淋滤形成的次生富集带的矿物,有辉铜矿、铜蓝等,它们产于硫化物铜矿床中。

在机械沉积的砂矿中,主要分布着一些化学性质比较稳定的矿物,如自然金、自然铂、金刚石、独居石、锆石等。它们赋存在以冲积为主的松散沉积物中。

分布在化学沉积岩石中的矿物,随沉积环境的不同而有所差别。例如,石盐、钾石盐、光卤石、芒硝、钾盐镁矾($\text{Kainite}, \text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、石膏、硬石膏等,是含盐层的主要矿物组合;硬锰矿、软锰矿、水锰矿、菱锰矿等含锰矿物,是滨海浅水沉积岩层中的主要矿物组合;方解石和白云石则是巨厚海相地层碳酸盐岩中的主要组成矿物。

综上所述可知,地壳中矿物在纵向上的分布特征是,从玄武岩层→花岗岩层→变质岩层→沉积岩层,不论是矿物的种类还是数量,都在不断地增多。在地壳的横向空间上,矿物分布的种类和数量同样具有区域性的差别。以有用矿产为例,地中海地区的汞矿、马来西亚的锡矿、赞比亚及智利的铜矿、中国的钨矿、南非的金刚石等,都是很重要的富集地区。我国江西的钨、锡矿,贵州的汞、锑矿,新疆阿尔泰的绿柱石、内蒙古白云鄂博的稀土元素矿物等,也是重要的富集地带。这些都说明了地壳中的矿物在空间分布上具有一定的分带性或不均匀性。

三、上地幔的矿物分布

上地幔的化学成分主要为超镁铁质,岩石类型主要为橄榄岩类(包括二辉橄榄岩及方辉橄榄岩)、辉石岩和榴辉岩。组成地幔岩的主要造岩矿物为镁橄榄石、顽火辉石、透辉石和镁铝榴石。这些矿物约占上地幔矿物的95%~99%。在150~350 km深度范围内,这些稳定矿物的质量百分比为:镁橄榄石57%,斜方辉石17%,镁铝榴石14%,透辉石-硬玉12%。

上地幔具有较高的温度(450~1800℃)和压力($10 \times 10^8 \sim 130 \times 10^8 \text{ Pa}$),致使矿物种类和数量与地壳相比均大为减少。目前所知上地幔的矿物约有40种左右,其中以硅酸盐矿物为多,包括橄榄石、粒硅镁石、斜硅镁石、镁铝榴石、高铬镁铝榴石、矽线石、蓝晶石、锆石、榍石、斜方辉石、透辉石-普通辉石、顽火透辉石、含钠透闪石、韭闪石-普通角闪石-钛角闪石、金云母-黑云母、叶蛇纹石、柯石英、中长石-奥长石、透长石、正长石、歪长石、方柱石等。其他非硅酸盐矿物有方解石、白云石、磁铁矿、刚玉、金红石、钙钛矿、尖晶石、铬尖晶石-铬铁矿、钛铁矿、磷灰石、石墨、金刚石、碳硅石和钾铁镍硫化物等。上述这些矿物绝大多数在地壳中都可以见到。在这些矿物中,镁橄榄石、顽火辉石、透辉石和镁铝榴石等,属于上地幔主要造岩矿物,它们约占上地幔矿物总数的95%~99%;而柯石英、高铬镁铝榴石、金刚石、碳硅石及钾铁镍硫化物则是上地幔的专属性矿物。

橄榄石是橄榄岩类岩石的主要矿物,在岩石中的含量通常大于50%,其中以镁橄榄石为主,它是深源捕虏体中的主要矿物。成分上通常含Fe在7%~12 mol%左右,而且随着深度的减小含Fe量有明显增高。与之相组合的是顽火辉石,其 Al_2O_3 含量具有重要特点。如顽火辉石与金刚石共生时含 Al_2O_3 最少,其质量百分比不超过1.0%,可低至0.5%;若产于镁铝榴石橄榄岩,则含 Al_2O_3 为1.0%~2.5%;在斜长石橄榄岩中其含 Al_2O_3 高达8.0%。

铬透辉石主要见于二辉橄榄岩中,与其相组合的是镁铝榴石。当铬镁铝榴石-顽火辉石与铬透辉石共生时,则为二辉橄榄岩的特有矿物组合。分布于辉石岩中的矿物,虽然仍有橄榄石,但是其含量却少于50%,主要是斜方辉石和单斜辉石,其次为富铬尖晶石,有时尚有石榴子石。榴辉岩主要矿物是石榴子石和单斜辉石,石榴子石主要为镁铝-铁铝-钙铝榴石,单斜辉石的成分可从铬铁透辉石变化到硬玉。

地球上的金刚石主要来源于上地幔的金伯利岩。在金伯利岩中与金刚石共生的主要矿物

有铬镁铝榴石、铬透辉石、顽火辉石和成分为 Fo90 的镁橄榄石。此外,在上地幔顶部往往出现含羟基矿物,如普通角闪石、高钛金云母和低钛金云母等。它们标志着上地幔上部可能存在含水流体。

在 400 ~ 1000 km 深度的温压条件下,上地幔的主要矿物如镁橄榄石、辉石及石榴子石等可能不稳定,将转变为新的呈紧密堆积结构的氧化物矿物组合。 α -石英与 β -石英的转变发生于上地幔的上部,从常压下的 573 °C 增至 20×10^8 Pa 的 1100 °C。在 1000 ~ 2900 km 深度的下地幔范围内,却没有相变作用产生。在这个区域内物质是呈均质状态的。

综上所述,上地幔上部为方辉橄榄岩带,其下部是石榴子石二辉橄榄岩带,在这两个岩带中又存在着小的榴辉岩体,其中矿物的分布是不均匀的。

四、宇宙矿物分布

1. 月岩的矿物分布

目前从月岩样品中发现的矿物约有 60 余种,其中有少数是地球上未曾发现的。月岩矿物的分布具有如下特点:

1) 月岩的主要造岩矿物为地球上典型的超基性—基性岩和陨石中的硅酸盐矿物,即主要是辉石、基性斜长石、橄榄石和钛铁矿。月岩与地球玄武岩的不同之处,在于月岩的玄武岩含钛铁矿较多。月岩中的辉石族矿物缺乏碱性成分,主要是钙质和铁质普通辉石及易变辉石,并有 Al_2O_3 含量高达 6.5% 的铝顽辉石和钛普通辉石,很少情况下有铁质钙铁辉石。同一个辉石晶粒的成分不均一性突出,反映结晶时矿物与熔体之间的不稳定平衡特点。斜长石成分也有不均一性,总体上以培长石和钙长石占绝对优势。橄榄石族矿物在月岩中普遍存在,几乎都是镁橄榄石,少见铁橄榄石。

2) 月岩矿物的种属和数量有局限性,与地球上已知的矿物种属及数量相比,月岩中显然是少得多。这种现象说明月亮中大部分化学元素是处于分散状态的。造成此种情况的原因,主要是因为月球上不存在水和挥发组分,缺乏矿物形成过程中必不可少的介质,阻碍了化学反应作用的进行。

3) 在月岩中发现了地壳和陨石中还未曾发现的矿物,它们是:三斜铁辉石 (Pyroxferroite),亚铁板钛矿 (Atomaloolite),钛铬铁矿 (Titanochromite) 和静海石 (Trangulniyite)。在月岩中最有意义的标型矿物是三斜铁辉石、钛铬尖晶石和镁质铁板钛矿。已发现的含水矿物是正方纤铁矿 (Akaganeite)。

虽然月球表面的黑暗部分被称作“海洋”,光亮部分视为“大陆”,但实际上,月球上的“海”是一些规模大小不同并比其周围约低 1.5 km 的无水洼地,“陆”则是一些起伏不平的环形山。相应地将月岩分为月陆岩和月海岩。月陆岩按其化学成分可分为两种类型:第一种类型是 Al_2O_3 含量大于 26% 的斜长岩类。这种类型岩石包括两个系列,一是斜长岩—苏长岩—橄长岩系列,通常呈变质角砾岩、碎块和玻璃状态出现,主要组成矿物是钙质斜长石、斜方辉石和橄榄石;二是辉长—苏长岩及辉长—斜长岩系列,岩石是富 Fe、富 Ti 的玄武岩,通常呈岩石碎片,较少呈玻璃状态出现,主要组成矿物是辉石(以普通辉石为主)、钙质斜长石和钛铁矿,有时尚有橄榄石。第二种类型是极富 Al 斜长岩类。它是一种相对富 K, REE, P 的岩石,主要呈玻璃状、变质角砾岩及玄武岩状态出现。矿物组成以斜长石为主,钙质辉石较少,但富含钾铝长石、磷灰石和锆石。

月陆岩矿物中,单斜辉石主要为透辉石、镁普通辉石和易变辉石。斜方辉石则主要是古铜辉石。橄榄石以富 Mg 为突出特点,镁橄榄石组分通常占 70% ~ 95%,其中 CaO 含量随 Fe 的增加而增高。斜长石以钙长石占绝对优势,尖晶石族主要是含 Mg 的高 Al 尖晶石,次为含 Mg 的钛铁晶石。

月海岩与辉长—玄武岩类岩石相当。低钛玄武岩 ($\text{TiO}_2 < 6\%$) 和高钛玄武岩 ($\text{TiO}_2 > 8\%$) 是

月海岩的主要岩石化学类型。前者含有 <10% 的金属矿物,而后者则以含金属矿物量高为特点,其中主要是钛铁矿,含量高达 23%。月海岩中没有发现斜方辉石,所以分布在月海岩中的辉石主要是单斜辉石,其特点是成分变化很大,绝大多数是含 Mg 或含 Fe 的变种。橄榄石通常都更富含 Fe,一般含铁橄榄石组分为 30% ~ 40%,有的一直到以含铁橄榄石组分达 70% ~ 90% 的铁橄榄石为主。斜长石按其成分与培长石或钙长石相当,尖晶石族以含 Mg 极低的钛铁晶石占绝对优势。

地球与月球虽然大体上在同一时期内形成,但是它们的演化过程与发展阶段却不同。地球是一个圈层分化复杂的星球,它的演化包括地核、地幔、地壳等圈层结构的分化,还包括岩石圈、水圈、大气圈与生物圈的演化;而月球却是一个“惰性”星球,从其形成至今基本上处于停滞状态,为原始型行星体。因此,月球上矿物的形成作用有许多不同于地球。

2. 陨石的矿物分布

陨石是宇宙的星际物质从空间坠落到地球上的碎块或其他星球上的一些碎块。它是一种天然的多相矿物体系,保留了宇宙成因矿物的原始面貌。按陨石的矿物组成,可分为石陨石、铁陨石和石-铁陨石 3 大类,其中以石陨石为最多,约占陨石总量 90%,铁陨石和石-铁陨石分别约占 8% 或 6%。

陨石中分布约 130 种的矿物,其中大多数与地球矿物相似。石陨石主要由 Mg, Fe, Ca 的硅酸盐矿物组成,所含镍-铁不多,主要矿物约有 20 余种,其中以镁橄榄石、贵橄榄石、透铁橄榄石、顽火辉石、古铜辉石、斜顽辉石、顽火透辉石、易变辉石、斜紫苏辉石、次钙普通辉石、斜长石等为主;其次有正长石、白磷钙矿(Whitlockite, $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$,三方晶系)、石英、黑云母、白云石、方解石、尖晶石、刚玉、黄长石(Melilite, $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7$,四方晶系)、钙铝黄长石等。橄榄石以富 Mg 者最为常见,一般含铁橄榄石组分为 10% ~ 30%。铁陨石几乎全由镍铁合金组成。分布于其中的主要金属矿物有铁纹石(含 Ni 为 4% ~ 14%)、镍纹石(含 Ni 为 27% ~ 65%)和陨硫铁等,次要矿物有陨碳铁($(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{C}$)、碳铁矿($(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{C}$)、六方金钢石、氮铬矿、伦斯多矿、陨硫铬铁矿、张衡矿以及磷铁镍矿、菱磷铁镍矿等。石-铁陨石主要由数量大致相等的硅酸盐矿物及金属镍-铁组成,一般有金属镍-铁矿物、橄榄石、斜方辉石、贫钙单斜辉石及其他次要矿物,并有一定的均质原生玻璃存在,如由斜长石形成的长石玻璃。

从陨石的化学成分看,地球岩石中已知的化学元素在陨石中均有发现,说明陨石物质与地球物质具有同源性。据此,铁陨石可能类似于地球内核物质成分,石-铁陨石类似于地幔物质成分,石陨石接近于地壳物质成分。陨石矿物在许多方面具有不同于地球矿物的特点,这是因为陨石矿物是在太阳星云中复杂的物理化学环境中,由太阳系中的星云物质凝聚而成的。在它们形成之后,一方面要受到太阳星云中固态物质的高速碰撞、太阳星云的放电辐射以及强击波的冲击加热等效应,会使早期形成的固体发生重熔或重结晶或形成玻璃。另一方面,大多数陨石矿物是在缺水、缺硫、缺氧的极端还原条件下形成的,它们中的 Fe 和 Ni 多成二价,并出现多种 C, P, N, Si 化物以及呈金属单质出现的矿物,各种固溶体矿物的成分变化范围也要比地球矿物宽广得多。例如,金属镍-铁在陨石中是很普遍的,而在地球上则很少出现;地球上大量出现的石英在陨石中却很少见到。仅出于陨石、而在地球上尚未发现的矿物种及亚种约有 30 多种。

在陨石坠落进入大气圈后,由于与地球环境交互作用,往往在陨石外层形成熔壳。扫描电镜观察结果表明,从熔壳横断面的表层向内依次由玻璃质、半玻璃质及球粒聚合体、基质三部分组成。分布在其中的矿物有:针铁矿、四方纤铁矿、纤铁矿、赤铁矿、磁赤铁矿、磁铁矿、副氯铜矿、水镍矿、鳞镍铁矿、镍蛇纹石、铁天蓝石、石膏、泻利盐、白钠镁矾、黄钾铁矾等含水矿物,以及黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、紫硫镍铁矿、辉铁镍矿等。

在月球及火星等星体的表面上有许多圆形凹坑,它们是由巨大陨石坠落时,高速冲击星球表面而形成的陨石坑。在陨石坑内发育有一种特殊类型的变质岩,称为冲击变质岩。它是由陨

石坠落时超高速冲击星球表面剧烈爆炸所产生的冲击波,强烈轰击岩石而引起的冲击变质作用形成的一种岩石。柯石英和斯石英在陨石坑中几乎均有分布,它们是在瞬间(10⁻⁹ s)、高压(10⁻¹⁰ GPa)、高温(10000 ℃左右)的条件下形成的。陨石坑中还分布有金刚石。高压相的等轴晶系自然碳和等轴晶系 ZnO₂ 有时也见于陨石坑的冲击变质岩中。

3. 宇宙尘的矿物分布

宇宙尘是一些降落到地球上的宇宙物质小颗粒。宇宙尘有两类,即行星际空间尘埃与消融型宇宙尘。前者为各类小行星体相互碰撞破碎或星云凝聚残留在行星际空间的尘埃,它们是极微细矿物颗粒组成的集合体,形状不规则,元素丰度具典型的地外物质特征,在地质体中极难发现。后者则为陨石、流星、彗星等大体在降落过程中表面温、压骤增,表面物质气化、熔融而形成尾随陨落体的烟尘。烟尘中的粒子粒度多在 0.1 ~ 0.3 mm,经高温熔融并迅速在大气中冷凝再沉降到地表。其矿物成分、化学组成和结构构造都反映出高温熔融与迅速冷凝的特征。

宇宙尘根据其矿物组成与物理性质可分为铁质、铁-石质和玻璃质 3 种类型。铁质宇宙尘主要组成矿物为自然铁、磁铁矿和方铁矿等,具强磁性;铁-石质宇宙尘由铁镍和硅酸盐矿物组成,亦具磁性,但较铁质者弱;玻璃质宇宙尘是一种玻璃球体,没有磁性。消融型宇宙尘在地球上各个地质时代的沉积岩和沉积变质岩中均有分布,表明自远古以来宇宙尘的沉降是持续的。

第二节 矿物形成作用与共生组合

1. 矿物形成作用类型与矿物组合的概念

矿物是自然作用的产物,其形成有着一定的物理化学条件。地质作用是形成矿物的最重要作用,按性质及能量来源的不同,一般将其划分为内生作用、外生作用和变质作用。

内生作用(endogenic process)主要指由地球内部热能导致形成矿物的各种地质作用,主要包括岩浆作用、伟晶作用和热液作用。外生作用(exogenic process)又称表生作用,指主要在太阳能作用下,地球表层系统的岩石圈、水圈、大气圈和生物圈相互作用过程中形成矿物的各种地质作用,主要有风化作用和沉积作用。变质作用(metamorphism)是指已形成的矿物受到岩浆活动和地壳运动的影响,其成分与结构发生变化而生成新的矿物的各种地质作用,主要包括接触变质作用和区域变质作用。上述几种作用间经常存在着一些过渡性质的作用类型,如火山作用与沉积作用之间的火山沉积作用等。

不同或相同的自然作用在一定空间中可形成几种矿物,我们将这些矿物之间的关系称为组合关系,而将同处于一定空间中的几种矿物的集合称为“矿物组合”(mineral association)。显然,矿物组合本身不具有任何成因意义,它只表示有关矿物的空间联系。在一定的时空范围内和一定的物理化学条件控制下,由一定的自然作用所形成的几种矿物的集合,称为“矿物共生组合”(mineral paragenetic association)。显然,共生在一起的矿物不仅满足“同空间”这个一般矿物组合的要求,其形成过程还应基本满足“同时间”、“同介质”和“同条件”这 3 个条件,即是在同一时空域发生的同一种自然作用。如果处在一定空间范围内的几种矿物分别是在不同时间、或相同时间的不同介质在不同物理化学条件下形成的,这样的矿物组合称为“矿物伴生组合”(mineral accompanying association)。在近地表有时见到黄铁矿被褐铁矿包裹,褐铁矿是黄铁矿形成后的氧化产物,它们只不过是近地表这个特定空间的伴生矿物而已。还应指出,有的矿物彼此间从不共生,或者说是“禁止”共生。如橄榄石绝不与石英共生,因为橄榄石属硅酸不饱和矿物,当有游离 SiO₂ 存在时,它必然要与橄榄石反应形成辉石族矿物,而不可能析离出来形成石英;同理,似长石、霓石也不能与石英共生。

矿物共生组合的研究在探讨矿物岩石成因及指导找矿勘探方面具有重要意义,也有助于野外较简单地地质体中矿物的鉴定。如何判断哪些矿物具有共生关系呢?对于复杂地质作用形成的矿物,这是需要通过系统的野外地质观察和详细的室内研究(包括普通光学显微镜、阴极发光

分析、矿物相平衡和矿物相律分析等)才能准确回答的问题。通常,共生矿物的晶粒比较均匀,晶粒间常呈三角接触,彼此穿入程度基本相同,不存在先后结晶和矿物间溶蚀、交代、包晶、穿脉、环带及放射状等结构。这些特征是矿物共生的重要标记,在矿物共生分析中普遍采用。一般来说,一定的地质作用总是有一定的矿物共生组合与之相对应,了解几种主要地质作用所形成的矿物共生组合,是深入研究矿物共生关系的基础。

2. 岩浆作用及其矿物共生组合

岩浆作用(magmatism)是地下深处高温高压下形成的岩浆熔体在上侵运移过程中与周围环境不断交换能量及成分并逐渐冷却形成岩浆岩的地质作用。已知岩浆岩主要为硅酸盐质,极少数为碳酸盐质。它们主要来源于上地幔物质的分熔或地壳物质的局部熔融。由于来源及成因不同,硅酸盐岩浆可分为超基性(SiO_2 含量小于 45%)、基性(SiO_2 含量 45% ~ 53%)、中性(SiO_2 含量 53% ~ 66%)、酸性(SiO_2 含量大于 66%)和碱性(SiO_2 不足, Na_2O , K_2O 含量高)等几种化学成分类型。

在各类岩浆岩中,最主要的造岩矿物有橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、普通角闪石、碱性长石、斜长石、黑云母、白云母、石英、霞石、白榴石等,常见的副矿物有榍石、磷灰石、锆石、磁铁矿、尖晶石、独居石等。岩浆岩成分不同,所形成的矿物种类、组合和含量便有明显差异。如超基性岩的主要矿物有橄榄石、辉石,副矿物有铬铁矿、自然铂、金刚石等,不含石英;基性岩除辉石、角闪石和基性斜长石外,还常含钛铁矿、磁铁矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿和磷灰石等副矿物;酸性的花岗岩则主要由石英、钾长石、斜长石和云母组成。

当岩浆喷发或溢流到地表时,温度、压力骤降,迅速凝固结,以致形成的火山岩中矿物颗粒细小,呈隐晶质甚至玻璃质,斑状构造,可见透长石、 β -石英、磷石英等高温的特征矿物。由火山喷气凝华形成的矿物有自然硫、雄黄、石盐等。

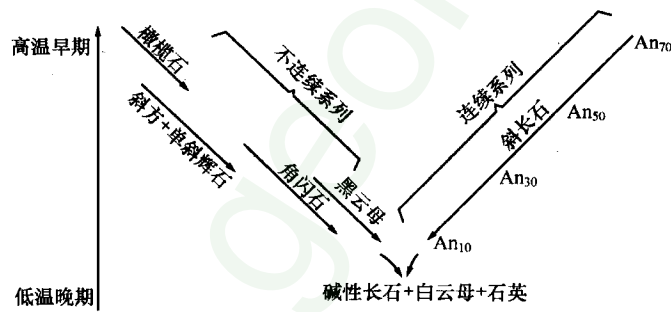


图 23-2 鲍文反应原理示意图
(据 Klein & Hurlbut, 1993)

根据大量研究和人工实验,鲍文(1922)提出玄武岩浆冷却过程中矿物结晶的两个系列(图 23-2)。位于反应系列上部的矿物早结晶,结晶温度较高;位于反应系列下部的矿物晚结晶,结晶温度较低。两个系列中温度相近的矿物可以共生。这一原理称为“鲍文反应原理”。尽管岩浆结晶的实际情况要复杂得多,但鲍文反应原理基本上能够反映正常条件下硅酸盐岩浆中矿物结晶和共生组合的总趋势。

3. 伟晶作用及其矿物共生组合

伟晶作用(pegmatitization)是在地表下约 3 ~ 8 km 的高温(约 400 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$)、高压(围岩压力大于内部压力)富含挥发分和稀有、放射性元素的残余岩浆体系中,形成伟晶岩及有关矿物的地质作用。部分伟晶岩是在岩浆发展到一定阶段时分泌出大量挥发组分并交代围岩使其矿物重结晶而成。

伟晶岩的主要矿物与有关深成岩相似,如常见的花岗伟晶岩主要由钾长石、钠长石、云母、石英等矿物组成。常富含稀有元素和挥发性组分矿物,如绿柱石、电气石、天河石、黄玉、绿辉石、锂辉石、铌钽铁矿、褐帘石等矿物。伟晶岩体呈脉状或不规则状,常具带状构造。矿物晶粒粗大或巨大,其云母可达数平方米,微斜长石单晶体可重达百吨。由钾长石和石英共结交生常形成文象结构,在晶洞中可发育完好的晶簇,其中富集的稀有、稀土和放射性元素矿物可以构成重要的矿产。

4. 热液作用及其矿物共生组合

热液作用(hydrothermalism)是指在地下数千米到地表范围内来自不同源区、温度在 500 ~ 50 ℃ 的汽水或热水溶液逐渐冷却或与围岩相互作用过程中形成矿物的地质作用。按来源不同可将热液划分成岩浆期后热液、火山热液、变质热液和地下水热液等主要类型。按温度不同将热液作用大致可分成高温、中温、低温 3 种类型。

高温热液作用的温度区间约在 500 ~ 300 ℃,其中高于 374 ℃ 时称气化作用,所形成的矿物组合以 W, Sn, Mo, Bi, Be, Fe 为特征:金属矿物主要有黑钨矿、锡石、辉钼矿、辉铋矿、白钨矿、磁铁矿、磁黄铁矿、毒砂等,非金属矿物主要有石英、云母、黄玉、电气石、绿柱石等。

中温热液作用的温度区间在 300 ~ 200 ℃,主要形成 Cu, Pb, Zn 的矿物组合和相应的矿床。金属矿物有黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、自然金等,非金属矿物有石英、玉髓、方解石、白云石、菱镁矿、重晶石、绢云母、绿泥石等。

低温热液作用形成于 200 ~ 50 ℃ 之间,主要形成以 As, Sb, Hg, Ag 为特征的矿物组合及相应的矿床:金属矿物有雄黄、雌黄、辉锑矿、辰砂、自然银等,非金属矿物有石英、玉髓、方解石、蛋白石、重晶石、高岭石、明矾石、石英、蒙脱石、伊利石、沸石、绢云母等。

5. 风化作用及其矿物共生组合

风化作用(weathering)是指在地表或近地表的常温常压条件下,矿物和岩石受太阳能、大气、水及有机物的影响而发生机械破碎和化学分解,部分易溶组分(K, Na, Ca 等)形成真溶液被地表水及地下水带走,部分难溶组分(Si, Al, Fe, Mn 等)残留在原地或搬运到不远处堆积形成风化壳中新矿物和岩石的过程。

在地表风化作用下,硫化物和碳酸盐最不稳定,硅酸盐、氧化物和自然元素最稳定。因此,风化壳中残留的矿物主要有自然金、自然铂、金刚石、磁铁矿、石英、刚玉、金红石、锆石、石榴子石等;新生的表生矿物主要有玉髓、蛋白石、褐铁矿、铝土矿、硬锰矿、水锰矿、高岭石、蒙脱石、孔雀石、蓝铜矿等。新生的矿物集合体常具有多孔状、皮壳状、钟乳状和土状等形态。

在硫化物矿床氧化带中,孔雀石、褐铁矿等对化学风化新生矿物的形成颇具典型意义。一般,硫化物中的黄铜矿 CuFeS_2 在风化过程中首先分解为 CuSO_4 和 FeSO_4 溶液,当 CuSO_4 与富碳酸的水溶液或碳酸盐岩发生反应时,形成孔雀石 $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$;而 FeSO_4 极易氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,后者又易水解为氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体,其凝聚后即形成了褐铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

6. 沉积作用及其矿物共生组合

沉积作用(sedimentation) 地表风化产物及火山喷发物被流水、风、冰川和生物等搬运至适宜环境中沉积下来,形成新的矿物或矿物组合的地质作用。它包括机械沉积、化学沉积、胶体沉积和生物化学沉积等类型。

机械沉积(mechanical sedimentation) 指风化壳或火山喷发物中的矿物岩石碎屑被各种外力搬运过程中,由于搬运介质的速度降低,矿物按颗粒大小、密度高低先后沉淀的作用。机械沉积常形成大量石英、长石及少量高密度稳定矿物的堆积,但一般不形成新矿物,而只构成新的矿物组合。自然金、金刚石、金红石、锡石、黑钨矿、锆石、硬玉、独居石等在机械沉积物中可富集成砂矿。

化学沉积(chemical sedimentation) 指溶解有大量化学元素的地表水或地下水溶液在运动过程中,由于水分蒸发、浓度增高、易溶盐类达到过饱和时发生的矿物结晶作用。化学沉积主要

发生在内陆湖泊或封闭海湾中,形成磷酸盐、硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐及卤化物等易溶盐类矿物,主要有石膏、芒硝、石盐、钾盐、光卤石、硼砂等。盐类矿物通常依溶解度由小到大依次晶出。

胶体沉积(colloid sedimentation) 含有大量1~100 nm晶质或非晶质微粒的地表水或地下水(胶体溶液)在运动过程中,因电解质中和而发生的凝聚沉淀形成胶体矿物的作用。海盆地、湖泊和沼泽是主要的胶体沉积场所,常见的胶体矿物有赤铁矿、铝土矿、软锰矿、硬锰矿等氧化物和氢氧化物。

生物化学沉积(biochemical sedimentation) 指在生物新陈代谢作用下,通过复杂生物化学反应形成生物成因矿物或生物骨骼堆积形成生物矿物的作用。磷块岩中的磷灰石、部分沉积赤铁矿的形成多与生物化学作用,特别是与细菌作用有关。硅藻土中的蛋白石、贝壳灰岩中的方解石则是生物遗体堆积。

7. 接触变质作用及其矿物共生组合

接触变质作用(contact metamorphism) 指岩浆侵入围岩后与其发生物质或能量的交换而使接触带岩石的矿物组成和结构发生变化的地质作用。按侵入体与围岩间有无元素交换,又分为接触热变质和接触交代变质两种作用。

1) 接触热变质作用(contact thermometamorphism):指岩浆与围岩接触时,围岩受岩浆高温烘烤而使其原有矿物重结晶(如石灰岩变为大理岩,颗粒变粗)或生成一些与围岩成分相关的新矿物(如泥质岩中的红柱石和堇青石等富铝矿物)的作用。该作用发生在围岩部分,即外接触带。

2) 接触交代作用(contact metasomatism):指岩浆侵入围岩时,侵入体与围岩交换某些组分并发生化学反应而形成新矿物的地质作用。作用发生在侵入体内外接触带。常见中酸性侵入体与碳酸盐岩接触时,侵入体中富含 SiO_2 和 Al_2O_3 及挥发性组分的气体和溶液进入碳酸盐岩,而碳酸盐岩中部分 CaO 和 MgO 组分被带出而进入侵入体,发生双交代作用(dimetasomatism),形成矽卡岩(skarn)。当碳酸盐岩富镁时,如为白云岩或白云质灰岩,形成由镁橄榄石、尖晶石、透辉石、镁铝榴石及后期热液蚀变的硅镁石、斜硅镁石、蛇纹石、金云母等组成的镁质矽卡岩;当围岩为富钙的灰岩时,则出现由钙铝榴石、钙铁榴石、透辉石、钙铁辉石、硅灰石、方柱石、符山石及后期热液蚀变的透闪石、阳起石、绿帘石、绿泥石等组成的钙质矽卡岩。接触交代作用可形成磁铁矿、黄铜矿、白钨矿、辉钼矿、方铅矿、闪锌矿等矿物的富集,构成相应的矽卡岩矿床。矽卡岩形成温度一般为600~400℃,深度一般不超过地下4.5 km。

8. 区域变质作用及其矿物共生组合

区域变质作用(regional metamorphism) 指伴随区域构造变动而出现的高温、高压及以 H_2O 和 CO_2 为主要活动组分的流体使原有岩石的结构构造和矿物组成发生大规模变化的作用。

区域变质作用的温度和压力变化范围很大。按温压条件的不同可分为高、中、低3级区域变质作用。变质矿物的种属由原岩化学成分及变质程度所决定。低级区域变质主要形成白云母、绿帘石、绿泥石、阳起石、蛇纹石、滑石、黑云母等含 $(\text{OH})^-$ 的硅酸盐矿物;中级区域变质主要形成角闪石、斜长石、石英、石榴子石、透辉石、云母、绿帘石等;高级区域变质主要形成高温高压下稳定的不含 $(\text{OH})^-$ 的矿物,如正长石、斜长石、辉石、橄榄石、石榴子石、刚玉、尖晶石、矽线石、堇青石等。

区域进变质(温压升高)过程中,形成的矿物有向不含 $(\text{OH})^-$ 、体积小、密度大的方向转化。在定向压力下,柱状、片状矿物趋于定向排列,形成片理和片麻理构造。

第三节 矿物的演化

一、矿物世代的概念

在一定空间中,如果同一种矿物先后多次形成,它们的先后关系称为矿物的世代(generation)。

矿物的世代通常与一定的矿物演化阶段相适应。例如,在热液硫化物矿床的形成过程中,通常经历早期的黄铁矿石英阶段,中期的石英多金属硫化物阶段和晚期的石英碳酸盐阶段。不同成矿阶段所形成的同种矿物石英便分属不同的世代,按形成时间的先后而依次将早期的石英称为第一世代,中期的石英称为第二世代,晚期的石英称为第三世代。

如果要研究一个区域矿物的系统发生史,还要将不同地质作用形成的同种矿物进行世代的划分,但应以该种矿物在不同作用间有一定的成因联系为基础。例如,某些岩浆岩中的锆石,中心结构均匀,U-Pb 年龄大,为变质锆石;外部环带发育,U-Pb 年龄小,为岩浆锆石。故中心为第一世代,外部为第二世代。

由于不同地质作用和不同阶段形成矿物的介质在物理化学条件上常有一定的差异,因而不同世代的矿物,在形态、成分、结构、物理性质等方面会存在一些差异,与其他矿物的共生关系也不相同。因此,确定矿物的世代,除根据矿物本身的这些差异外,还必须考虑矿物的产状以及与其他矿物的共生关系进行综合分析。

二、矿物形成顺序的判别

一定地质体中的各种矿物可以是同时形成的,也可以在不同时间段形成,这种矿物形成时间上的先后关系,称为矿物的形成顺序(paragenetic sequence of minerals)。矿物的形成顺序取决于结晶温度、熔体或溶液中各组分的相对浓度等多种复杂因素,通常可依照下述标志确定:

1) 空间关系:若某一矿物以另一矿物为基底生长,则前者生成较晚,后者较早;具对称带状构造的岩脉、矿脉或晶洞中,脉壁或外带矿物生成在先,而中心或内带矿物生成在后(图 23-3)。环带构造中,结核体外圈矿物形成晚于内圈矿物,而分泌体恰好相反。皮壳状构造中外层矿物形成晚于内层矿物。

2) 自形程度:当有不同矿物接触时,一般早结晶的矿物因生成时有充分的自由空间而形成自形晶,较晚结晶的呈半自形晶,最后结晶的矿物因只能填充空隙生长而呈他形晶(图 23-4)。不过,使用这一标志时还应考虑矿物的结晶能力,在变质岩中尤应注意,其中的变斑晶往往结晶能力强而呈大颗粒自形晶,但却晚于周围基质中的矿物。

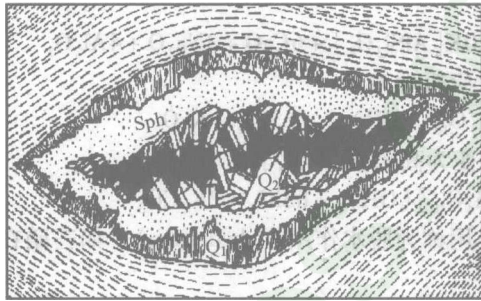


图 23-3 晶洞中矿物生成顺序
(引自赵珊茸,2004)
洞壁石英(Q_1)生成最早,闪锌矿(Sph)次之,中心石英(Q_2)最晚形成

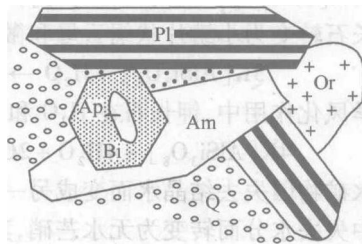


图 23-4 自形程度不同的矿物晶体生成顺序关系
磷灰石(Ap)→黑云母(Bi)→角闪石(Am)→
斜长石(Pl)→正长石(Or)→石英(Q)

3) 交代关系:若一种矿物被另一种矿物沿裂隙或边缘交代(交代作用(metasomatism)是指矿物与熔体、气液或溶液相互作用而发生组分上的交换,使原矿物转变为其他矿物的作用),则被交代的矿物生成在先(图 23-5)。

4) 接触关系:一种矿物穿过或充填另一种矿物时,则被穿过或被充填的矿物形成较早(图 23-6);一种矿物包围另一种矿物时,则被包围的矿物形成较早(图 23-7)。

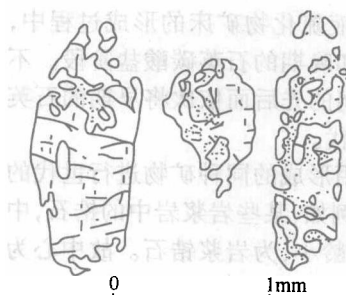


图 23-5 早形成的刚玉因后期溶蚀交代而成残核状



图 23-6 矿物生成顺序的穿插关系
脉状矿物形成晚

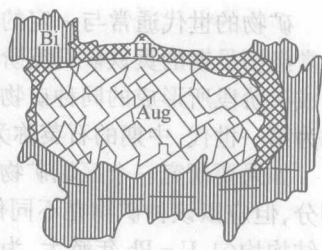


图 23-7 早期形成的普通辉石(Aug)被晚期普通角闪石(Hb)和黑云母(Bi)所包围
(据潘兆槽等,1993)

三、矿物的变化

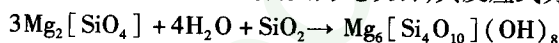
矿物形成后遭受各种自然作用,若在物理化学条件方面的改变超过其稳定范围,矿物将在形态、粒度、成分、结构等方面发生变化,变化强烈时可形成新矿物。

1. 化学成分变化

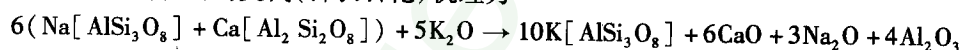
化学成分变化是最常见的矿物变化,以热液蚀变和化学风化中的交代作用为主要形式,也包括脱水和水化。

交代作用一般从原矿物的边缘或沿裂隙开始,当交代作用强烈时,原矿物可全部被新矿物替代。有时新矿物集合体仍保留着原矿物的外形,如褐铁矿交代黄铁矿后,就常具有黄铁矿的立方体或八面体等外形,新矿物的这种形态称为假象(pseudomorph)。以下是几种常见的矿物成分变化。

热液作用中,岩浆成因橄榄石受热液交代转变为蛇纹石,其反应式为



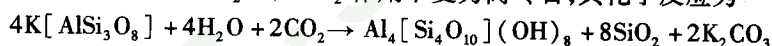
富钾热液对斜长石的交代(钾长石化)机理为



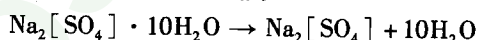
钾长石转变为小鳞片状绢云母和微粒石英的反应机理为



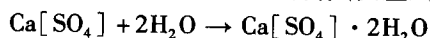
化学风化作用中,钾长石在 H_2O 和 CO_2 作用下变为高岭石,其化学反应为



含水矿物因失去结晶水而变成另一种矿物的作用称为脱水作用(dehydration)。如芒硝在干燥空气中失去水分而转变为无水芒硝,其反应式为



无水矿物因水的加入而变为含结晶水矿物的作用称为水化作用(hydration)。如硬石膏在近地表,由于外部压力下降,并受地表水作用而转变为石膏,其反应式为



2. 晶体结构变化

包括同质多象转变和晶化及非晶化。

同质多象转变 在矿物所处体系只与环境有足够的能量交换而无物质交换时,矿物的晶体结构将发生变化而化学成分保持不变,即发生同质多象转变。如火山岩中的高温 β -石英经过一段时间会变成低温稳定的变体 α -石英。同质多象转变过程中,矿物的晶体结构及物理性质均发生明显变化,但原变体的晶形却被新变体继承下来,如火山岩中 α -石英保留 β -石英的六

方双锥,新矿物的这种形态称为副象(paramorph)。

非晶化与晶化 含放射性元素铀或钍的矿物由于受到放射性蜕变能量的影响,结构由晶质向非晶质转变(如含放射性元素的锆石 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 变为非晶质的水锆石),这种作用称为非晶化作用(non-crystallization)或蜕晶作用(metamictization)。这些变生非晶质的准矿物习惯上称为变生矿物(metamict mineral)。与此相反,一些非晶质准矿物在漫长的地质历史中,会逐渐变为结晶质,这种作用称为晶化(crystallization)或脱玻化(devitrification)。如蛋白石逐渐转变为玉髓和石英,火山玻璃脱玻化为长石、石英。如果胶体矿物逐渐脱水老化(aging)转变为隐晶质,甚至显晶质矿物,即发生胶体结晶作用(colloccrystallization),形成的晶质矿物称为变胶体矿物(metacolloid mineral)。

3. 晶体形态、粒度等变化

矿物形成后,受后来温度、压力、溶液或熔浆的作用,可发生次生长大而由细变粗,发生韧性变形而呈眼球状、拉丝状或细晶化,发生溶蚀而变圆滑形成凸晶或出现蚀象。由于机械作用而引起的矿物晶格破坏或机械变形,亦属于矿物变化的范畴。

矿物的变化方式多种多样,往往留下种种痕迹,对追溯矿物演化历史、了解矿物变化与介质条件改变间的关系,具有重要意义。

第四节 矿物标型

矿物标型学说的提出是20世纪矿物学发展最重要的成就之一,矿物标型研究也是现代矿物学的重要课题。所谓“矿物标型”是指能够反映一定形成条件的矿物学现象,它包括矿物标型组合、矿物标型种属和矿物标型特征等3个方面的内容。

1. 矿物标型组合

矿物标型组合(typomorphic mineral assemblage)是指在特定的自然环境中形成的专属性矿物组合,它的出现,能够作为判定某一特定形成条件的标志。矿物标型组合与通常描述某一地质作用或某一地质体的矿物共生组合没有本质上的区别,只是强调了这一共生组合必须是特定的成岩成矿作用条件下形成的特征性矿物组合。划分矿物标型组合,对于岩石、矿石建造分析,对于表达各种岩相的岩石特征,确定矿床的建造属性,以及评价矿体的可能规模和空间分布特点等,可起重要作用。

例如,某地质体的非金属矿物主要是钙铁辉石、透辉石,次为透辉石、钙铁榴石、萤石、石英和少量符山石、绿泥石、方解石等;主要金属矿物为磁铁矿、锡石,少量白钨矿、辉钼矿、黄铜矿、铁闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂等。这一套矿物共生组合中出现的各种辉石、石榴子石、符山石和大部分金属矿物都是高温条件下的产物,而萤石、石英、绿泥石、方解石、黄铁矿、黄铜矿等又是在较高温、中温和较低温条件下都能出现的矿物,因此,这一组合标志着某种较高温的形成条件;同时,透辉石、石榴子石、符山石又是接触交代成因的典型矿物,加之许多矿物都以富钙为特征,因此该组合应为矽卡岩建造的组;此外,该组合中出现的钙铁辉石、钙铁榴石、铁闪锌矿等矿物都是相应的辉石族、石榴子石族、闪锌矿族中富铁的矿物种,因此,该建造应为一含铁建造。这里描述的矿物组合正是接触交代成因矽卡岩型铁矿床的标型组合。

本章关于不同地质作用下的矿物共生组合,就是能够反映其特定形成作用的标型组合。

2. 矿物标型种属

矿物标型种属(typomorphic mineral species)是指在特定的自然环境中形成的矿物种,它的出现,能够作为判定某一特定形成条件的标志,也称为标型矿物。

标型矿物具有单成因性。例如,白榴石只产于碱性火山岩和次火山岩中,标示碱性岩浆的高温浅成结晶条件;十字石只产于变质岩中,标示中级变质环境;铈沸石只产于花岗伟晶岩中,标示伟晶岩形成过程的后期交代作用;海绿石只产于沉积岩中,标示滨浅海的沉积环境;铬铁矿

只生成于超基性岩中,辰砂、辉锑矿只出现在低温热液矿脉中,而蓝闪石只产于低温高压变质带,这些矿物都是在特定的自然环境下形成的,因此都是标型矿物。某些矿物只能在一定的、相当狭窄的温度范围内生成,其出现能较精确地反映生成温度,可作为矿物温度计。

3. 矿物标型特征

矿物标型特征(typomorphic mineral characteristics)是指在不同地质时期和不同地质作用条件下,形成于不同地质体中的同一种矿物在各种属性上所表现的差异,这些差异能够作为判断其形成条件的标志。显然,矿物的标型特征强调了注意多成因性的矿物。因为在自然界经常可以发现同一种矿物具有多种成因类型和产状,它们往往由于生成时的具体物理化学条件的差异,而导致矿物的许多性质随之发生一系列有规律的变化。例如,锆石在侵入岩、火山岩、沉积岩、变质岩及热液脉中均有分布,随着生成条件的不同,它在晶形、颜色、微量元素含量等方面表现出明显的差异。所以,矿物的标型特征可以包括形态标型、成分标型、结构标型、物性标型、谱学标型等多种标型。

(1) 形态标型

矿物形态的基本样式取决于其结构特征,在基本样式制约下的变化却是形成条件的反映,由此决定了矿物形态的标型性。

黄铁矿是绝大多数热液矿床中都出现的矿物,其形态特征能够给出矿床成因和成矿远景方面的重要信息。在金矿床中,粗大自形晶黄铁矿含金性差;细小他形碎裂黄铁矿含金性好。在低过饱和度、低硫逸度和较高温(约高于 300℃)或较低温(约低于 200℃)条件下,黄铁矿主要呈立方体{100}或八面体{111}习性,含金性差;在高过饱和度、高硫逸度和中温(200~300℃)条件下,黄铁矿呈五角十二面体{hk0}习性,常见各种聚形,含金性好。

锡石在伟晶岩和高温热液矿床中都能出现。产于伟晶岩中的锡石只发育四方双锥{111}和{101},以{111}为主,长宽比为 1.05,含铌、钽较高,呈深褐色或沥青黑色;产于石英-锡石型热液矿床中的锡石呈柱锥状,以四方双锥{111}与四方柱{110}为主,有时出现四方柱{100},长宽比为 1.60,含钨、钽、铁、钼较高,呈浅褐或橙黄等色,颜色分布不均匀;产于锡石-硫化物型热液矿床中的锡石为长柱状或柱状,以四方柱{110}为主,复四方双锥{321}次之,长宽比为 2.18。总的规律是,形成温度高时,锡石趋于呈等轴状或短柱状;温度低则为长柱状乃至针状。

变质岩中磁铁矿的晶体习性对于判别岩石变质程度具有标型意义。从绿片岩相→角闪岩相→麻粒岩相,磁铁矿的晶形由八面体{111}转变为立方八面体{100}+{111}直至八面体与菱形十二面体的聚形{111}+{110}或立方体与菱形十二面体的聚形{100}+{110}。

许多矿物的形态都与形成条件有关,如方解石随形成温度由高至低,从板状经短柱状至长柱状;辰砂随深度的增加,其晶形由板状经菱面体状变为柱状;刚玉在贫 Si 岩石(如正长岩、斜长岩)中呈长柱状或近三向等长,而产于 Si 较高的岩石(如花岗片麻岩)中时呈板状。

晶面微形貌也可随矿物形成条件的不同而变化。例如,结晶温度高时,晶面螺旋纹趋于呈圆形,温度低时螺旋纹趋于呈多边形。溶液的过饱和度越高,螺旋间距越窄,往往形成圆形螺旋;过饱和度越低,螺旋间距越宽,则常形成多边形螺旋。在天然高温气相中形成的晶体,如产于熔岩晶洞中的云母,产于气化高温热液矿床中的绿柱石、黄玉等,往往表现出单分子螺旋生长特征,生长层厚度为 1 nm 左右。形成于中低温热液中的晶体则常出现复合螺旋,即由聚集在狭小范围内的若干螺旋位错形成的独立螺旋纹向外生长时复合在一起,形成厚的生长层,覆盖着整个晶面。热液成因的赤铁矿、闪锌矿、方铅矿、方解石、重晶石等,常表现出由复合螺旋纹构成的表面微形貌特征,而从熔体中形成的矿物晶体往往缺乏螺旋纹。

(2) 成分标型

矿物的化学成分能够敏感地反映形成条件的微小变化,信息量最大,具有极为重要的标型意义。

例如,黄铜矿 CuFeS_2 的主要元素含量比与形成温度有关。当形成温度高于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,硫的含量就不足,即 $(\text{Cu} + \text{Fe}) : \text{S} > 1$; 形成温度越高,硫的含量越不足;当形成温度低于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,黄铜矿的成分与理想化学式一致,即 $(\text{Cu} + \text{Fe}) : \text{S} = 1$ 。

石榴子石族的不同种属在其生成过程中所需要的压力条件大不相同。当配位数都是 8 时,有效离子半径从 Ca^{2+} (1.12 \AA ①), Mn^{2+} (0.96 \AA), Fe^{2+} (0.92 \AA), Mg^{2+} (0.89 \AA), 依次递减。这样,它们进入 8 配位晶格时需要的压力便依次递增。 Ca^{2+} 呈 8 次配位所需压力不大,故钙铝榴石和钙铁榴石形成于接触变质条件; Mn^{2+} 呈 8 次配位所需压力稍大,所以锰铝榴石形成于低级区域变质条件; Fe^{2+} 呈 8 次配位需要较大的压力,故铁铝榴石在中级区域变质条件下才能形成;而 Mg^{2+} 则必须在极大的压力 ($15 \times 10^2 \sim 20 \times 10^2\text{ MPa}$) 下才能呈稳定的 8 次配位,于是镁铝榴石就出现在深成的榴辉岩和金伯利岩中。

不同类型岩浆岩中黑云母的 Mg 和 Fe 含量变化具有标型特点:产于超基性岩中的黑云母最富 Mg 而贫 Fe,基性岩次之,中性岩中 Mg, Fe 含量相近,而在酸性岩中却富 Fe 贫 Mg,尤其是在花岗伟晶岩中最富 Fe 贫 Mg。其中橄榄岩中黑云母约含 FeO 5%, Fe_2O_3 0.36%, MgO 30%, TiO 通常很少;在辉长岩中含 MgO 15% ~ 20%, FeO 10%, Fe_2O_3 8%, 其 $(\text{FeO} + \text{MnO})/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 的比值近于 1;在闪长岩中所含 FeO 及 $(\text{FeO} + \text{TiO}_2)$ 通常略高,但 MgO 含量却比在上述诸岩石中为低;花岗岩中含 FeO 12% ~ 25%, $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) < 10\%$, MgO 12%;在花岗伟晶岩中含 FeO 高达 30%, 而 MgO 及 $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 却均小于 10%。

对于内生铁矿床,绝大多数岩浆成因磁铁矿比矽卡岩型和热液型磁铁矿的 Ti, V, Ni, Sc 含量高;矽卡岩型磁铁矿中 Mg, Mn, Zn, Co, Ge 的含量高,而其他铁族元素含量则低。超基性-基性岩浆成因磁铁矿以含 Ti, Mg, Al, V, Cr, Ni 为特征,其中 Ti 含量高, Mg, Al, V, Cr, Ni 含量较高, Ni/Co 比值 ≥ 1 。当 V, Cr, Ni 的含量相差不大时,基性辉长岩中的磁铁矿与超基性岩中磁铁矿的区别,在于前者的 Ti 含量极高,而 Mg 和 Al 含量偏低。碱性岩浆成因磁铁矿以 Ti 和 V 含量高为特征, Mg, Al, Cr 含量明显偏低,且 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Ni/Co 比值也不高。镁矽卡岩型磁铁矿的 Mg 和 Al 含量中等, Ti, Cr, Ni 含量低, Ni/Co 比值也低;钙矽卡岩型磁铁矿的 Ti, Mg, Al, V, Cr 含量均低, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值近于 1, Ni/Co 比值小于 1。

锡石 SnO_2 中 Nb, Ta, Sc, In 等含量及 Nb/In 比是重要的成分标型。伟晶岩中的锡石形成温度约为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, Nb/In > 10000 ; 高温热液石英脉中的锡石形成温度约为 $500 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$, Nb/In ≈ 300 ; 锡石硫化物矿床中的锡石形成温度约在 $350 \sim 125\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, Nb/In ≈ 5 。

闪锌矿中 Fe, Mn, Ga, Ge, In 含量及 Ge/In, Ga/In 值是判断铅锌矿床成因类型的重要标志。沉积改造型铅锌矿床中,闪锌矿 $\text{Fe} > 5\%$, $\text{Mn} < 1000 \times 10^{-6}$, $\text{Ga}/\text{In} > 1$, 反之是岩浆热液型。

中酸性火山热液金矿床中的自然金常与银、硒、碲构成类质同象系列,有时形成碲金矿和碲银矿等标型矿物。浅成金矿自然金中铅、锌和锑的含量较高,且常含硒、锰和锡。

黄铁矿中 S, Fe, As, Sb, Se, Te, Co, Ni 等元素含量及有关比值是矿床成因和深部远景判别的重要标志。岩浆热液型矿床中的黄铁矿 $\text{Co}/\text{Ni} > 1$, 岩浆型或沉积型硫化物矿床 $\text{Co}/\text{Ni} < 1$ 。通常,变质热液型金矿床黄铁矿 $\text{Au}/\text{Ag} > 0.5$, 最高可达 5.7; 火山热液型金矿床黄铁矿 $\text{Au}/\text{Ag} < 0.5$; 沉积-变质热卤水成因金矿床黄铁矿的 Au/Ag 值最低,为 0.1 ~ 0.3。由浅部至深部,黄铁矿中 As, Sb, Bi, Se, Te 的平均含量呈降低趋势。层控矿床中黄铁矿的 S/Se 比值变化于 $17.6 \times 10^4 \sim 33.4 \times 10^4$ 之间; 同生沉积型黄铁矿的 S/Se $> 3 \times 10^4$; 沉积-改造矿床中黄铁矿的 S/Se 比值在 $0.19 \times 10^4 \sim 0.8 \times 10^4$ 之间; 火山热液型黄铁矿 S/Se 比值一般小于 1×10^4 ; 热液成因黄铁矿的 S/Se 比值一般在 $1 \times 10^4 \sim 2.8 \times 10^4$ 之间。

① $1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ m}$ 。

与矿化有关的石英含大量矿物和流体包裹体,流体包裹体气液比一般为10%~30%,可见石盐、黄铜矿等子晶。沉积的碳酸盐类矿物 $\delta^{13}\text{C}$ 接近于0(PDB),岩浆成因矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 在-5.3‰至-7.0‰之间,有机质堆积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化于-24‰至-29‰之间。

(3) 结构标型

矿物的结构标型主要反映在晶胞参数、离子配置、多型、有序度和键长等方面。

许多矿物的晶胞参数都能提供重要的成因和找矿信息。金伯利岩中与金刚石共生的镁铝榴石,由于成分中富含Cr,其晶胞参数 a_0 远比产于“非金伯利岩”中的镁铝榴石要大。形成温度高、介质成分复杂时形成的石英因其晶格中铝碱对硅的替代增加,晶胞参数增大。在金矿床中,从蚀变围岩到矿体,黄铁矿的 a_0 会逐渐增大,是有用的找矿标志。在变质岩中,白云母的 b_0 值随压力升高而增大,低压者 $b_0 < 0.900\text{ nm}$,高压的多硅白云母 $b_0 > 0.904\text{ nm}$ 。

离子的占位或配位数是温压变化十分敏感的参数。在压力近似的条件下,普通角闪石($\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}^{\text{VI}})_5[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 中 Al^{VI} 含量随结晶温度增高而减少;在温度近似的条件下, Al^{VI} 随压力的增高而增大。

多型性是层状矿物的重要标型。例如,白云母在花岗岩和喷出岩中为1M型,伟晶岩中为2M型,热液矿床中为1M_d,1M和2M₁型,沉积岩中为1M_d和1M型,变质岩中为1M,3T和2M₁型,其中3T型多硅白云母是低温高压变质作用的标型矿物。黑云母以1M,2M₁和3T多型最多,产于侵入岩中者为2M₁和1M型,喷出岩中以1M型为主,沉积岩中主要为1M和1M_d型,接触变质成因者主要为2M₁型,区域变质成因者主要为1M和3T型,交代成因者为2M₁和1M型,伟晶岩中各种多型几乎全有。更有意义的是,在热液矿床的蚀变围岩中,层状矿物的多型会随距离矿体的远近而规律变化,为找矿方向的确定提供依据。

有序度是温度和冷却速度及时间的函数。高温或迅速结晶和年龄小的矿物有序度低,低温或缓慢结晶和年龄老的矿物有序度高。一般,有序度高的堇青石属区域变质成因,有序度低的属接触变质成因。对钾长石系列而言,透长石完全无序,为高温成因的非稳定相;正长石部分有序,为中温成因的亚稳定相;最大微斜长石完全有序,为低温稳定相。

(4) 物理性质标型

矿物物理性质如颜色、硬度、密度、磁性、电性、发光性等均可有一定的标型性,它们本质上都是矿物化学成分和晶体结构标型的不同表现形式,当成分或结构标型不易获得时,可成为有用的代用参数。

颜色是最直观的物理性质标型。在变质岩中,普通角闪石长轴方向的颜色在薄片上随结晶温度增高由蓝绿色、绿色变为褐色;黑云母随变质温度增高也由绿色变为棕褐色。电气石作为伟晶岩型和汽化热液型矿床的标型矿物,其黑色者主要是较高温的产物,而绿色和粉红色者则多为较低温产物。

黄铁矿热电性是判别金矿化贫富和矿体剥蚀程度的重要标志,例如,在金矿床中,一般富矿段和矿体上部黄铁矿热电系数 α 为高正值,贫矿段及下部多为负值。

矿物的磁性常因其成分和产状的不同而有所变化。例如,与古铜辉石共生的铬铁矿有磁性,而与顽火辉石共生的铬铁矿可无磁性;铬铁矿的磁化率与 Fe^{3+} 含量呈正相关关系。居里点(T_c)是磁性矿物的一种热磁效应,通常,富Mg的磁铁矿(如超基性、基性岩及碳酸盐岩中的磁铁矿),居里点值偏低;而成分较纯(产于含铁石英岩中)的磁铁矿,居里点值较高。此外,磁铁矿居里点值还与其晶胞参数 a_0 呈负相关关系。

此外,石英的吸光度(红外光谱参数)与石英中铝碱金属量呈负相关。

上述各种矿物标型特征,多数是定性的,有的也可用来半定量或定量估测形成时的温度压力等物理化学条件。所谓的地质温度计和地质压力计,就是利用矿物或矿物组合的标型特征(主要是成分标型)来计算温度或压力条件。

矿物标型,特别是矿物的标型特征的研究,能反映矿物形成条件的细微变化,使人们了解矿物产生和变化的具体物理化学条件,以至有效地进行矿床的找矿和评价,完善回收矿物资源的工艺流程,是一个值得深入研究的领域。

思考题及习题

- 1) 简述地球矿物的空间分布规律。
- 2) 地球矿物的绝大多数分布于地壳,其中以哪类矿物为主?
- 3) 残留风化壳分布有哪些矿物?
- 4) 简述矿物形成的主要地质作用及影响因素。
- 5) 岩浆作用与火山作用有什么关系? 火山熔岩中的矿物粒径远比深成岩中的矿物细小,原因何在?
- 6) 解释矿物组合、矿物共生组合和伴生组合的概念。
- 7) 如何判别矿物的共生组合?
- 8) 简述高温、中温和低温热液矿床的温度区间和主要矿物组合。
- 9) 风化作用只破坏矿物而不形成矿物,这种看法对吗? 试举例说明。
- 10) 何谓矿物的世代?
- 11) 在一块手标本上有孔雀石和蓝铜矿,还有黄铜矿,它们之间的共生、伴生关系如何?
- 12) 何谓矿物标型? 矿物主要有哪些方面的标型特征? 这些标型特征间有无内在联系? 试以正文中提到的一种矿物为例说明之。
- 13) 举例说明假象和副象及其意义。

第二十四章 矿物分析测试的现代方法

本章概要

1) 矿物样品采集的注意事项;利用重选法、浮选法、磁选法及电选法分选矿物的基本原理。

2) 电子探针、扫描电镜、透射电镜、单晶和粉晶 X 射线衍射分析、ICP-MS 分析的基本原理、制样要求、适用范围及分析精度。

选取纯净的矿物样品,选择适当的方法进行准确的分析测试,是矿物学研究和矿物应用的基础。因此,了解各种方法的基本原理、制样要求、适用范围和分析精度是十分必要的。表 24-1 列出了常用的分析测试方法及其主要研究内容,供初学者参考选择。

表 24-1 常用分析测试方法及其主要研究内容

研究内容 测试方法	化学成分	晶体结构	晶体形貌	物理性质	物相鉴定	年龄测定
化学分析	○					
发射光谱分析	○					
原子吸收光谱分析	○					
X 射线荧光光谱分析	○					
等离子质谱分析	○					
电子探针分析	○					
中子活化分析	○					
电子显微镜分析(透射、扫描)	○	○	○		○	
X 射线衍射分析(单晶、粉晶)		○			○	
红外吸收光谱分析		○			○	
穆斯堡尔谱分析	○	○				
扫描隧道显微镜分析		○	○			
反射测角仪测量			○		○	
相衬显微镜观测			○			
偏光显微镜观测				○	○	
反光显微镜观测				○	○	
热发光分析				○		○
阴极发光分析			○	○		
热电系数分析				○		
磁化率分析				○		
热分析				○	○	
铀 铅 法						○
氩 氢 法						○
铷 锶 法						○

第一节 矿物样品的采集与分选

1. 样品采集

各类样品的采集是矿物学研究工作的重要组成部分和基础工作之一。样品采集时应注意以下几点:

1) 样品的产状描述:详细记录矿物在地质体中的宏观赋存状态,地质体的矿物组合及各种矿物的空间关系(颗粒大小、镶嵌关系、生成顺序及共生组合等),矿物产出的地质体几何形态、规模大小、结构构造及空间变化,矿物所在地质体与周围其他地质体的接触关系。

2) 样品的代表性:如果拟采集的矿物所在地质体空间变化较大时,应按照拟研究的内容在不同空间分别采集样品,以保证矿物样品的代表性。

3) 样品的重量和数量:如果矿物在地质体中的含量较少,应采集足够大的样品,以保证分析测试的需要并适当留有余地;根据研究的需要,有时还需采集足够多的样品,以反映矿物属性在空间的变化规律。

4) 样品的定向性:在进行成因矿物学和应力矿物学研究时,常常要求对矿物或矿物集合体进行定向取样,即在所采集的样品上标记其野外的实际产出方位,以反映成矿介质的运动方向和矿物所在区域的应力场特征。

5) 样品的编录登记:有条件时应利用数码相机对采集点进行拍照,用GPS标定采样点的位置,用笔记本电脑记录样品编号、采样点位、样品产状、样品性质及特征、拟进行的测试项目等内容。无电子条件的应进行纸质素描、定位和记录。

6) 样品的保管:样品类别较多时要注意分类保管,易碎样品和完好的矿物晶体应用绵纸包好后放入木箱中运输。

2. 矿物分选

单矿物分选工作是为各种分析测试提供纯样品的一种基本手段。许多测试工作往往需要单矿物才能进行,样品分选越纯,测试结果的可信度和精度就越高。

分选矿物时,常常需要碎样,使待测矿物与其他矿物分离。在碎样之前,首先要将岩石或矿石样品磨制成薄片或光片,在偏光或反光显微镜下确定待测矿物的粒度,以确定破碎的粒级和碎样方法。样品破碎后需要清洗,除去颗粒表面的粉尘;然后进行筛分,将样品分成若干粒级,这样可查明不同粒级的待测矿物含量和粒度大小,并了解矿物单体解离的程度,同时有利于淘洗和分选。

单矿物分选的方法要根据样品中各种矿物的相对密度、磁性、电性、表面性能、形态和化学性质差异来确定。常用的选矿方法有:重选法、浮选法、磁选与电选法,及人工挑选等。

重选法 利用不同矿物相对密度的差异来分选矿物。密度不同的矿物颗粒在运动的介质(水、空气与重液)中受到流体动力和各种机械力的作用,造成适宜的松散分层和分离条件,从而使不同密度的矿粒得到分离。常用的重选法按工艺进一步分为淘洗分选、摇床分选、离心分选、重液分选等。

浮选法 根据矿物表面物理化学性质的差别,经浮选药剂处理,使有用矿物选择性地附着在气泡上,达到分选的目的。

磁选法 基于被分离样品中不同矿物的磁性差异,采用不同磁选机将矿物分离开来的方法。不同矿物在磁选机的磁场中受到的作用力不同,其分离方式有吸住和吸引两种。前者是指磁性较强的矿物被吸住在磁极上或紧靠磁极的聚磁介质上而与弱磁性矿物分离;后者是磁性较强的矿物朝磁极运动,磁性较弱的矿物背离磁极运动而分离。它主要用于分选含磁性(铁、锰、铬)的矿物;也用于有色和稀有金属矿物的分选。

电选法 根据矿物电学性质差异而使之分离的一种物理分选方法。有介电分离和静电分

离法。当矿物通过电选机的高压电场时,不同电性质的矿物颗粒运动轨迹不同而分离。该法主要用于稀有金属、有色金属和非金属矿物的分选。

此外,还有根据矿物表面性能及化学性质差异进行矿物分离的分选方法(详见第二十五章),使用这些方法时应注意不要破坏所选的单矿物。

如果待测矿物颗粒大,含量高,用量少时,可在双目镜下用针逐一挑出;如果粒度小,待测矿物含量少,且用量大时,则可以根据矿物的物理性质,采用不同方法分选。其分选程序一般是:淘洗,摇床分选,磁选,电磁选,重液分选和介电分选等。当然,不同矿物的分选流程是有差异的。经过上述方法分选出来的单矿物样品,最后必须经过双目镜下的检查和挑选,以达到精样要求。

第二节 矿物微形貌研究方法

矿物形貌研究是籍以探索矿物生长机制和生成历史的重要内容,通常用直接观察的方法进行。较大颗粒的宏观矿物形态只须肉眼观察或借助实体显微镜即可,更深入的微观形貌观察必须借助高倍显微镜进行。根据工作原理,可将矿物形貌观察显微镜分为光学和电子两大类。

一、光学显微镜

光学显微技术是在微米尺度上观察矿物形貌及结构的较普遍的方法,有实体、偏光和反光等3种类型。

实体显微镜能较为直观地放大物体,放大倍数不高,一般为几倍至100倍,可以观察矿物形态、解理以及表面较明显的微形貌结构。

偏光显微镜能放大数十倍到数百倍,可以观察矿物的双晶、解理、块状或隐晶集合体形态等特征。

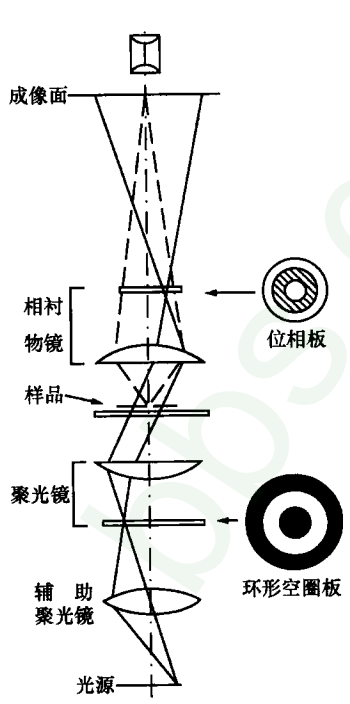


图 24-1 透射相衬显微镜的光学系统示意图

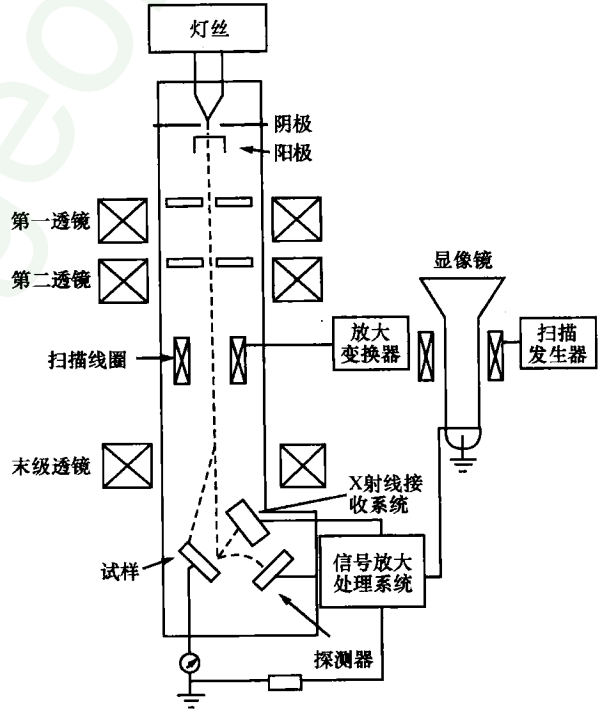


图 24-2 扫描电子显微镜结构示意图

反光显微镜通常用于不透明矿物的集合体形态的观察。

二、相衬显微镜

相衬显微镜能够观察到矿物表面纳米(nm)尺度的分子层厚度,对推动晶体表面微形貌的研究起了极其重要的促进作用。

相衬显微镜的光学系统能将入射光产生的位相差转换为振幅(或强度)差。前者肉眼无法辨认,经转换后就能直接观察位相差所反映的物体表面(反射)或内部(透射)的结构细节。

相衬显微镜的结构与普通偏光显微镜相似,所不同的是在聚光镜下方插入了一个环形空圈板;另有几个安装有位相板的相衬物镜及同轴调整望远镜等3个特殊部分。环形空圈板的作用在于提高分辨率;位相板(即位相过滤器)的作用是加大图像的衬比度。相衬显微镜有透射式与反射式两种类型(透射式的光学系统见图24-1),前者用于观察薄片矿物内部显微构造,后者用于观察晶体表面。借助相衬显微镜,能清晰看到微米(μm)级、具立体感的微观形貌,对探索矿物的结晶状态和生长机制,提供了许多用常规方法不能获得的丰富信息。

三、电子显微镜

电子显微镜包括透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM),是将电子束激发样品微区产生的信号收集、放大并转换成各种图像、图谱或强度数据,从而直接给出亚微观尺度的样品形貌、结构和成分的仪器。

透射电镜的结构主要由电子枪、电磁透镜(聚光系统)、成像系统、真空系统、显像部分、电源部分及各种附件组成。结构上它与普通光学显微镜相似,不同的是,光学显微镜用可见光作光源,在空气介质中工作,聚光系统是玻璃透镜,最高放大倍数为1000倍左右,有效分辨率为 $0.2\ \mu\text{m}$;而透射电镜则用电子束作射线源,由于电子波长很短,其分辨本领很高,为减少运动电子能量损失,在真空下工作,并采用双电磁透镜聚焦,以提高电子束强度和物镜成像后的亮度,放大倍数由几百倍到200万倍,分辨率达 $0.7\sim 1\ \text{nm}$,可观察晶格像、位错、晶体缺陷等微细结构的变化。透射电镜的实验技术,要求制备极薄($100\sim 200\ \text{nm}$)的透明样品,目前主要通过离子减薄制样技术获得。

扫描电镜是用细聚焦电子束在试样表面扫描时激发产生二次电子(辅有背散射电子、吸收电子和特征X射线),经收集、处理、放大后成二次电子像,从而获得样品表面的三维立体图像(图24-2)。扫描电镜主要功能是进行高分辨的微形貌观察。

目前扫描电镜普遍的分辨率是 $4\sim 7\ \text{nm}$,放大倍数可从10倍到30万倍,中间连续可调,图像清晰,立体感强。扫描电镜制样简单,对具导电性样品,不必经过加工,只要其大小不大于样品座即可;对于非导电性样品,需在表面喷镀 $5\sim 20\ \text{nm}$ 厚导电膜,通常是用二次电子发射系数高的金或碳喷镀(习惯称镀金或镀碳)。近年发展起来的环境扫描电镜除了不必喷镀外,还可对活体进行观察,适于进行矿物-生物相互作用研究。

除以上矿物形貌研究方法外,还有光学测角仪,主要对晶体的面角进行测量。

四、扫描探针显微镜

探针显微镜(Scanning Probe Microscope,简称SPM)是指那些以隧道效应为理论基础发展起来的各种分析实验方法。它们都是通过一个探针相对于样品进行扫描,通过监测两者之间电、光、力、磁场等随针尖与样品间隙的变化来获取待测样品表面的有关信息。SPM家族中最为重要的两个成员是扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope,简称STM)和原子力显微镜(Atomic Force Microscope,简称AFM),其他SPM技术均是在此两种技术的基础上发展而来的。1988年和1990年,STM和AFM相继被引入矿物学的研究中,给矿物学、矿物材料学研究增添了一个有力工具。

1. 扫描隧道显微镜

STM 的基本原理是量子的隧道效应。所谓“隧道效应”是指当两个电极间被加上一个偏压并接近到一定程度时,电子从一个电极转移到另一个电极而产生电流的现象,所产生的电流称为隧道电流。根据产生隧道效应的原理,将原子限度的极细针尖和被研究物质表面作为两个电极,当样品与针尖的距离非常小(通常小于 1 nm)时,在外加电场作用下,电子会穿过两个电极之间的绝缘层由一个电极流向另一个电极,这种现象即前面介绍的隧道效应。隧道电流 I 是电子波函数重叠的量度,与针尖和样品之间的距离 S 及平均功函数 X 有关:

$$I \propto V_b \exp(-AX^{1/2}S)$$

式中: V_b 是加在针尖和样品之间的偏置电压; A 为常数,在真空条件下约等于 1; X 为平均功函数

$$X = \frac{(X_1 + X_2)}{2}$$

式中: X_1 和 X_2 分别为针尖和样品的功函数。

由上式可知,隧道电流强度对针尖与样品间的距离非常敏感。当功函数为几个 eV 时, S 每改变 0.1 nm, I 将改变一个数量级。因此,利用电子反馈线路控制隧道电流的恒定,并用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面的扫描,探针在垂直于样品表面方向上的高低变化就能反映出样品表面的起伏。将针尖在样品表面扫描时运动的轨迹直接在荧光屏或记录纸上显示出来,就得到了样品表面费米能级附近状态密度的分布或原子排列的图像。这种扫描方式称为恒流方式。也可控制针尖高度守恒扫描,通过记录隧道电流的变化来得到样品表面费米能级附近状态密度的分布,这种扫描方式称为恒高模式。因此一般的 STM 都有两种工作方式:恒流模式和恒高模式。恒高模式可以采用较快的扫描速度,因此可以减小噪音和热漂移的影响,较适合于矿物等较为复杂的物质表面的小范围观察。恒流模式则适合于低速扫描,常用于物质表面较大范围的观察。

扫描隧道显微镜的特点是 STM 实验不需接触样品就可研究物质表面结构。STM 具有原子级的分辨率,使它成为目前分辨率最高的表面分析仪器。STM 可以在各种环境中进行实验,STM 可以直接观察原子间转移的过程。对于表面的吸附和渗透过程、矿物表面与溶液间的反应过程,STM 可能描绘出较为详细的机理。

虽然 STM 具有很多独特的优点,但同时它也存在自己的局限性,如样品表面原子种类不同,或样品表面吸附有原子、分子时,由于不同种类的原子或分子团等具有不同的电子态密度和功函数,此时 STM 给出的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面原子的起伏,而是表面原子起伏与不同原子和各自态密度组合后的综合效果。STM 不能区分这两个因素。STM 所观察的样品必须具有一定程度的导电性,对于半导体,观测的效果就差于导体。对于绝缘体则根本无法直接观察。针尖形状对图像有严重影响。

2. 原子力显微镜

AFM 的探头是对微弱力(如范德华力)极敏感的微悬臂。当微悬臂的针尖接触样品时,针尖尖端的原子与样品表面的原子会产生极微弱的排斥力。扫描样品时通过控制这种力使之恒定,针尖与样品间作用力的等位面便能从原子尺度上反映矿物表面的微形貌。

AFM 不仅适用于导电样品,也适用于不导电样品。

3. 扫描探针显微镜在矿物学研究中的应用

SPM 应用于与矿物有关的研究始于 1988 年。近 10 年来 SPM 已被广泛应用于各种与矿物或矿物材料学研究有关的领域。

(1) 矿物材料表面形貌研究

表面微形貌即表面的微观几何形态,是指特征尺度一般在微米级、纳米级到原子级的三维微观形貌。

在表面定性观察方面,SPM 是目前分辨率最高的分析仪器。扫描电子显微镜虽用于固体物质形貌观察的主要手段,但其分辨率难以超过 6 nm。SPM 的横向分辨率可达原子级,因此 SPM 填补了物质微形貌观察中分辨率从 6 nm 到原子级之间的空白,使微形貌研究可以在前所未有的高分辨率水平上开展。在表面定量研究方面,SPM 较其他分析手段更易实现表面二维、三维形貌数据的计算机采集和处理,进行形貌定量分析。因此 SPM 在表面形貌定量研究方面具有巨大潜力。国外近年来已开发出一些可计算材料表面二维参数的计算机软件。

SPM 在矿物和材料表面形貌研究中的应用已有不少实例,用 SPM 观察到了很多矿物和其他材料表面重要的微形貌现象,如矿物表面的溶蚀现象、矿物和材料表面的生长纹等。

(2) 矿物材料表面原子结构研究

SPM 是目前唯一能在正空间观察物质表面原子排布的仪器,因此目前这方面的研究最为活跃。已用 SPM 观察到了若干矿物、有机和无机材料表面的原子排布、原子缺陷、表面重构、各种畴结构等重要结构现象。如辉钼矿表面钼原子分布的 STM 图像、单晶硅表面 7×7 重构现象的 STM 像、硬石膏解理面的 AFM 图像,显示了氧和钙原子的排布等。

(3) 矿物材料表面吸附和化学反应研究

表面吸附是表面科学研究中的重要课题。表面科学研究常常需要知道原子或分子吸附在表面的什么部位?它们如何与基底联结?用传统的表面分析技术只能了解表面的平均性质,不能对吸附的原子或分子成像,难以确切回答以上问题。而 SPM 在这一领域有独特的优点。由于 SPM 可在溶液中进行实验,因此 SPM 可用于直接观察表面的化学反应过程,如表面溶蚀过程和表面生长过程等。用 SPM 便获得了金浸泡在 KI 溶液中,I 原子吸附在金表面的现象。

第三节 矿物成分分析方法

矿物化学成分的分析方法有常规化学分析,电子探针分析,原子吸收光谱、激光光谱、X 射线荧光光谱,等离子光谱和极谱分析,中子活化分析及等离子质谱分析等。

在选择成分分析方法时,应注意检测下限和精密度。

检测下限(又称相对灵敏度)指分析方法在某一确定条件下能够可靠地检测出样品中元素的最低含量。显然,检测下限与不同的分析方法或同一分析方法使用不同的分析程序有关。

精密度(又称再现性或重现性)指某一样品在相同条件下多次观测,各数据彼此接近的程度。通常用两次分析值(C_1 和 C_2)的相对误差来衡量分析数值的精密度。即

$$\text{相对误差 } RE = \frac{C_2 - C_1}{C_1 + C_2} \times 100\%$$

常量元素(含量大于或等于 0.1%)分析中,根据要求达到分析相对误差的大小,对分析数据的精密度作如下划分:

定量分析: $RE < \pm 5\%$

近似定量分析: $RE < \pm (5 \sim 20)\%$

半定量分析: $RE = (20 \sim 50)\%$

定性分析: $RE > \pm 100\%$

定量分析要求主要是对常量组分测定而言的,微量组分测定要达到小于 $\pm 5\%$ 的相对误差则比较困难。

1. 化学分析法

化学分析方法是以前化学反应定律为基础,对样品的化学组成进行定性和定量的系统分析。由于化学分析通常是在溶液中进行化学反应的分析方法,故又称“湿法分析”。它包括重量法、容量法和比色法。前两者是经典的分析方法,检测下限较高,只适用于常量组分的测定;比色法由于应用了分离、富集技术及高灵敏显色剂,可用于部分微量元素的测定。

化学分析法的特点是精度高,但周期长,样品用量较大,不适宜大量样品快速分析。

2. 电子探针分析法

电子探针 X 射线显微分析仪,简称电子探针(EMPA)。它是通过聚焦得很细的高能量电子束($1\mu\text{m}$ 左右)轰击样品表面,用 X 射线分光谱仪测量其产生的特征 X 射线的波长与强度,或用半导体探测器的能量色散方法,对样品上被测的微小区域所含的元素进行定性和定量分析。样品无论是颗粒,还是薄片、光片,都可以进行非破坏性的分析。

电子探针的主体由电子光学系统、光学显微镜、X 射线分光谱仪和图像显示系统 4 大部分组成。此外,还配有真空系统、自动记录系统及样品台等(图 24-3)。其中测定样品成分的可分为 X 射线波谱仪和 X 射线能谱仪,过去电子探针只采用前者,因为它分辨率高,精度高,但速度慢。现代新型电子探针一般两者皆用。能谱分析方法可做多元素的快速定性和定量分析,但精度较前者差。

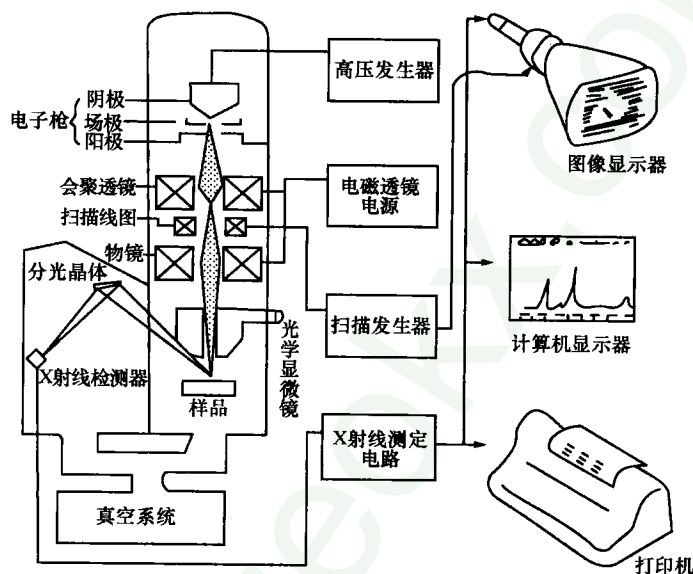


图 24-3 电子探针结构示意图

电子探针可测量元素的范围为 ${}^4\text{Be}$ — ${}^{92}\text{U}$ 。灵敏度按统计观点估计达十万分之三,实际上,其相对灵敏度接近万分之一至万分之五。一般分析区内某元素的含量达 10^{-14} 就可感知。测定直径一般最小为 $1\mu\text{m}$,最大为 $500\mu\text{m}$ 。它不仅能定点作定性或定量分析,还可以作线扫描和面扫描来研究元素的含量和存在形式。线扫描是电子束沿直线方向扫描,测定几种元素在该直线方向上相对浓度的变化(称浓度分布曲线)。面扫描是电子束在样品表面扫描,即可在荧屏上直接观察并拍摄到该元素的种类、分布和含量(照片中白色亮点的稠密程度表示元素的浓度)。目前,电子探针已卓有成效地应用于矿物的成分分析、鉴定和研究等各个方面。

值得注意的是,电子探针一个点的分析值只能代表该微区的成分,并不是整个矿物颗粒的成分,更不能用来代表某工作区该矿物的总体成分。因为在矿物中元素的分布是不均一的,不能“以点代面”。对微米级不均匀的矿物,只有采用适当的多点测量,以重现率高的点为依据讨论矿物成分的特征和变化,才能得到较可靠的认识。此外,电子探针对查明混入元素在矿物中存在形式的能力是有限的。它能分析已构成足够大小的矿物相的机械混入物,而对以类质同象混入物形式存在的元素,电子探针是无能为力的。要解决这个问题,必须用综合的手段。应当

指出,根据在电子探针面扫描图像上,将分布均匀的混入元素视为类质同象混入物的依据是不够充分的,因为混入元素的均匀分布,并不都是因为呈类质同象形式所引起,还可以由固溶体分解而高度离散所致。而现代电子探针的分辨率(约 $7.0\ \mu\text{m}$),还不能区分它们,需要用高分辨的透射电镜(分辨率达 $0.5\sim 1\ \text{nm}$,相当于 $2\sim 3$ 个单位晶胞)、红外光谱分析、X 射线结构分析等方法相互配合,才能解决混入元素在矿物中存在的形式问题。

电子探针分析法对发现和鉴定新矿物种属起了重要的作用。这是由于电子探针在微区测试方面具有特效,因而对于难以分选的细小矿物进行鉴定和分析提供了有利条件。如对一些细微的铂族元素矿物、细小硫化物、硒化物、碲化物的鉴定都很有成效。

电子探针也有它的局限性。例如,它不能直接测定水(H_2O , OH)的含量;对 Fe 只能测定总含量,不能分别测出 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 含量等。

电子探针分析的样品必须是导电体。若试样为不导电物质,则需将样品置于真空喷涂装置上涂上一薄层导电物质(碳膜或金膜),但这样往往会产生难于避免的分析误差,同时也影响正确寻找预定的分析位置。样品表面必需尽量平坦和光滑,未经磨光的样品最多只能取得定性分析资料,因为样品表面不平,会导致电子激发样品产生的 X 射线被样品凸起部分所阻挡,所得 X 射线强度会减低,影响分析的精度。

3. 光谱类分析法

光谱类分析法是应用各种光谱仪检测样品中元素含量的方法。此类分析方法很多,目前我国以使用发射光谱分析(ES)、原子吸收光谱分析(AA)、X 射线荧光光谱分析(XRF)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP)、原子荧光光谱(AF)、极谱(POL)等较为普遍。它们的特点是灵敏、快速、检测下限低、样品用量少。适于检测样品中的微量元素,对含量大于 3% 者精度不够高。

光谱分析的基本原理概括起来是:利用某种试剂或能量(热、电、粒子能等)对样品施加作用使之发生反应,如产生颜色、发光、产生电位或电流或发射粒子等,再用光电池、敏感膜、闪烁计数器等敏感元件接收这些反应讯号,经电路放大、运算,显示成肉眼可见的讯号。感光板、表头、数字显示器、荧光屏或打印机等都是显示输出装置。光谱分析的流程见图 24-4。

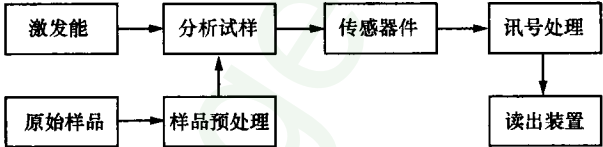


图 24-4 光谱分析流程图

4. X 射线光电子能谱分析法

X 射线光电子能谱仪由激发源、能量分析器和电子检测器(探测器)三部分组成。其工作原理是:当具有一定能量 $h\nu$ 的入射光子与样品中的原子相互作用时,单个光子把全部能量交给原子中某壳层上一个受束缚的电子,这个电子因此获得能量 $h\nu$ 。如果 $h\nu$ 大于该电子的结合能 E_b ,该电子就将脱离原来的能级。若还有多余能量可以使电子克服功函数 ϕ ,电子将从原子中发射出去,成为自由电子。由入射光子与原子作用产生光电子的过程称光电效应。只有固体表面产生的光电子能逸出并被探测到。所以光电子能谱所获得的是固体表面的信息($0.5\sim 5\ \text{nm}$)。

光电过程存在如下的能量关系:

$$h\nu = E_b + E_k + E_r$$

式中: E_r 为原子的反冲能; E_b 为电子结合能; E_k 为发射光电子的动能。 E_r 与 X 射线源及受激原子的原子序数有关(随原子序数的增大而减小),一般都很小,从而可以忽略不计。 E_k 可实际测得, $h\nu$ 为 X 射线的能量,是已知的。因此从上式可算出电子在原子中各能级的结合能(结合能

是指一束缚电子从所在能级转移到不受原子核吸引并处于最低能态时所需克服的能量)。光电电子能谱就是通过对结合能的计算并研究其变化规律来了解被测样品的元素成分的。

X 射线光电电子能谱仪可用于测定固、液、气体样品除 H 以外的全部元素,样品用量少(10^{-8} g),灵敏度高达 10^{-18} g,相对精度为 1%,特别适于做痕量元素的分析,而且一次实验可以完成全部或大部分元素的测定,还可选择不同的 X 射线源,求得不同电子轨道上的电子结合能,研究化合物的化学键和电荷分布等,还可测定同一种元素的不同种价态的含量。

5. 电感耦合等离子质谱分析法

电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry,简称 ICP-MS)技术是 1980 年代发展起来的、将等离子体的高温(8000K)电离特性与四极杆质谱计的灵敏快速扫描优点相结合而形成的一种新型的元素和同位素分析技术。

ICP-MS 的工作原理及其分析特性:在 ICP-MS 中,等离子体作为质谱的高温离子源(7000K),样品在通道中进行蒸发、解离、原子化、电离等过程。离子通过样品锥接口和离子传输系统进入高真空的四极快速扫描质谱仪,通过高速顺序扫描分离测定所有离子,扫描元素质量数范围从 6 到 260,并通过高速双通道分离后的离子进行检测,直接测定的浓度范围从 10^{-12} 到 10^{-6} 。因此,与传统无机分析技术相比,ICP-MS 技术提供了最低的检出限、最宽的可测浓度范围,具有干扰最少、分析精密度高、分析速度快、可进行多元素同时测定以及可提供精确的同位素信息等分析特性。

ICP-MS 的谱线简单,检测模式灵活多样,主要应用有:①通过谱线的质荷之比进行定性分析;②通过谱线全扫描测定所有元素的大致浓度范围,即半定量分析,不需要标准溶液,多数元素测定误差小于 20%;③用标准溶液校正而进行定量分析,这是在日常分析工作中应用最为广泛的功能;④利用 ICP-MS 测定同位素比值。

在矿物研究方面的应用有:矿物稀土、稀散以及痕量、超痕量元素分析;铂族元素分析;溴、碘等非金属元素的分析;同位素比值分析;激光剥蚀固体微区分析等。

6. 穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱为一种核 γ 射线共振吸收谱。产生这种效应的约有 40 多种元素、70 多种同位素。目前得到广泛应用的是 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 。

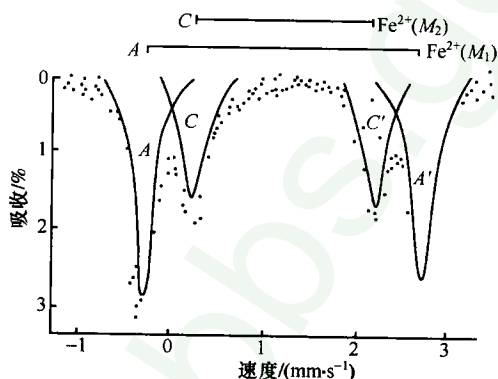


图 24-5 某透闪石石棉的穆斯堡尔图谱

由于地壳中铁的分布相当广泛,很多矿物都含铁,因此铁的穆斯堡尔谱已成为矿物学研究中的一个重要课题。应用这种方法可以测定晶体结构中铁的氧化态、配位以及在不同位置上的分布等。图 24-5 为某一透闪石石棉的穆斯堡尔谱,图中显示了 Fe^{2+} 离子在两种八面体配位位置 M_1 和 M_2 中的分配情况,AA' 双峰表示 M_1 位的 Fe^{2+} ,CC' 双峰表示 M_2 位的 Fe^{2+} 。

穆斯堡尔谱技术可鉴定铁、锡矿物种类;确定矿物中铁、锡的氧化态(如 Fe^{3+} , Fe^{2+} 含量及比值)、电子组态(如低自旋、高自旋)、配位状态及化学键;确定铁、锡离子的有序度、类

质同象置换及含铁、锡矿物的同质多象变体;进而探讨不同温压下矿物的相转变过程。

穆斯堡尔技术目前还不太成熟,通常要求低温工作条件,可测的元素种类不多,谱线解释理论也不够完善,但却是矿物学研究中一个很有远景的新技术。

第四节 矿物物相及结构分析方法

在矿物物相分析和晶体结构研究中,最常用的方法是粉晶和单晶 X 射线衍射分析,其次为红外和拉曼光谱分析、热分析及阴极发光分析等。

1. X 射线分析法

本方法在矿物晶体结构分析、矿物鉴定和研究等方面起着极其重要的作用,已成为不可缺少的常规分析手段。

X 射线是一种波长很短($0.01 \sim 1 \text{ nm}$)的电磁波,在实验室里它是通过一个高度真空的玻璃或陶瓷管(X 射线管)产生的。X 射线管中有两个金属电极,阴极为钨丝卷成,阳极为某种金属的磨光面(习称“靶”)。用两根导线通入阴极 $3 \sim 4 \text{ A}$ 的电流,在钨丝周围产生大量热电子。在阴极和阳极之间加以高电压($30 \sim 50 \text{ kV}$),钨丝周围的热电子即向阳极作加速移动。当高速运动的电子与阳极相碰时,运动骤然停止,电子的能量大部分变为热能,少部分变成 X 射线由靶面射出。射入晶体的 X 射线(称原始 X 射线 S_0),引起晶体中原子的电子振动,这些电子因而发出与原始 X 射线波长相同的次生 X 射线(如 S_1, S_2)。晶体中各原子所射出的次生 X 射线在不同方向上具有不同的行程差,当某些方向上的行程差等于波长的整数倍时,X 射线便相互叠加(增强)成为衍射线,通过探测器即可收集到衍射数据。

图 24-6 中各点代表晶体中相当的原子,面网 1,2,3 是一组平行的面网,面网间距为 d ,波长为 λ 的原始 X 射线 S_0 沿着与面网成 θ 角(掠射角)的方向射入,并在 S_1 方向产生“反射”。产生“反射”(即衍射)的条件是相邻面网所“反射”的 X 射线的行程差等于波长的整数倍,即: $n\lambda = 2d\sin\theta$ ($n=1,2,3,\dots$ 整数,称为“反射”的级次)。此式经转换可得到

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}}$$

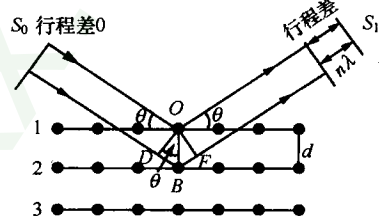


图 24-6 面网对 X 射线的衍射

式中: d_{hkl} 为面网(hkl)的面网间距; θ_{hkl} 为面网(hkl)的掠射角; λ 为波长。该公式称为布拉格公式。

X 射线衍射分析是通过仪器得到晶体的面网间距 d 和衍射线的相对强度 I/I_0 。两组衍射数据,根据衍射数据进行物象分析。

X 射线衍射分析有粉晶(多晶)衍射分析和单晶衍射分析两种方法。粉晶衍射采用粉末状($1 \sim 10 \mu\text{m}$)多晶为样品($50 \sim 100 \text{ mg}$),粉晶衍射仪通过转动 2θ 角,用辐射探测器和计数器测定并记录衍射线的方向和强度,获得衍射图谱(图 24-7)。衍射图中每个衍射峰代表一组面网。每组面网的面网间距 d 直接打印在峰上,它的衍射强度与峰高成正比,用相对强度表示,即以最强峰的强度作为 100,将其他各衍射峰与之对比确定相对强度 I/I_0 。获得衍射数据后,与鉴定表(ICDD 卡片或其他矿物 X 射线鉴定表)中标准数据对比,即可作出矿物鉴定,也可采用计算机数据库检索分析软件进行辅助鉴定。

粉晶衍射物相分析快速简便,分辨率高,记录图谱时间短,精度高,用计算机控制操作和进行数据处理,可直接获得衍射数据,对矿物定性、定量都十分有效,目前已得到了广泛的应用。

单晶衍射分析一般采用小于 $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$ 的单个晶体(或单晶碎片)为测试样品。目前较多用四圆测角系统的单晶衍射仪。它是通过一束单色 X 射线射入单晶样品,用计算机控制 4 个圆协同作用,调节晶体的取向,使某一面网达到能产生衍射的位置,用计数器或平面探测器记录衍射方向和强度。据此,可测定晶胞参数,确定空间群,求解原子坐标,计算键长、键角,最终得到晶体结构数据。

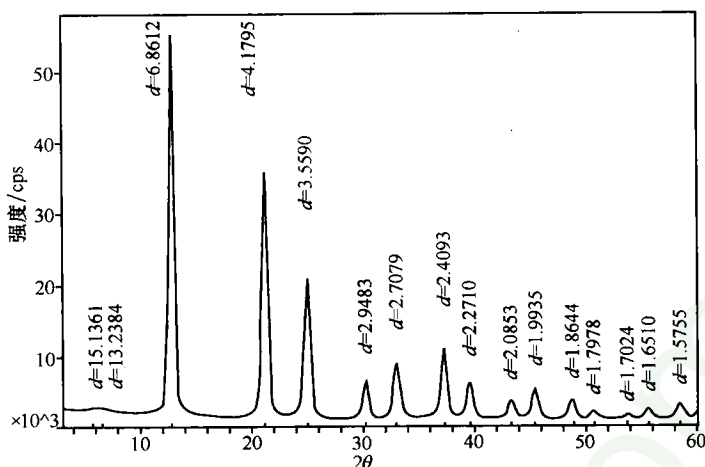


图 24-7 单晶硅粉末衍射图(Mo 靶)

2. 红外光谱和拉曼光谱分析法

红外光谱(IR)为红外波段电磁波(波长 $0.75 \sim 1000 \mu\text{m}$; 频率 $13333 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$)与物质相互作用而形成的吸收光谱,是物质分子振动的分子光谱,反映分子振动的能级变化及分子内部的结构信息。

红外吸收光谱是由矿物中某些基团分子不停地作振动和转动运动而产生的。分子振动的能量与红外射线的光量子能量相当,当分子的振动状态改变时,就可以发射红外光谱,而因红外辐射激发分子振动时便产生红外吸收光谱。分子的振动能量不是连续而是量子化的,但由于分子在振动跃迁过程中也常伴随转动跃迁,使振动光谱呈带状(图 24-8)。分子越大,红外谱带也越多。将一束不同波长的红外光照射到矿物上,某些特定波长的红外射线被吸收,就形成了这个矿物的红外吸收光谱。每种矿物都有其组成和结构决定的独有的红外吸收光谱,可以采用与标准化合物的红外光谱对比的方法来做分析鉴定。

红外光谱仪有两类。一类是单通道测量的棱镜和光栅光谱仪,属色散型,它的单色器为棱镜或光栅。另一类为傅里叶变换红外光谱仪,它是非色散型的,有许多优点:可实现多通道测量,提高信噪比;光通量大,提高了仪器的灵敏度;波数值的精确度可达 0.01 cm^{-1} ;增加动镜移动距离,可使分辨本领提高;工作波段可从可见区延伸到毫米区,可以实现远红外光谱的测定。

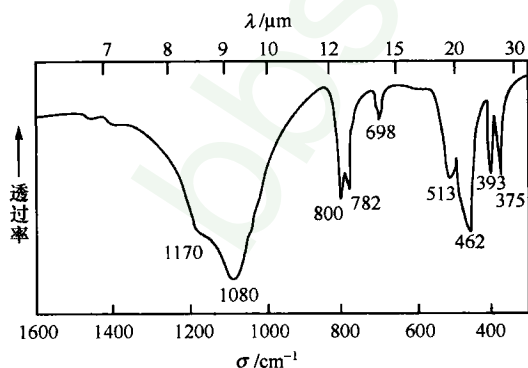


图 24-8 石英的红外光谱图

拉曼光谱(RS)为分子振动能级间的跃迁产生的联合散射光谱。用单色光照射透明样品时,一部分光子与样品分子发生非弹性碰撞,进行能量交换(因分子大多处于基态,故光子通常将损失能量)后成为拉曼散射光。入射光频率(ν)与散射光频率(ν')之差等于分子的某一简正振动频率(ν_i),而物质振动的频率及强度由物质内部分子的结构和组成决定,因此,拉曼散射谱线能够给出物质的组成和分子内部的结构信息。

现代激光拉曼光谱仪除其主要部件激光源(氩离子激光)、样品室、信号检测系统

和数据处理系统外,还常加装显微镜,构成显微拉曼探针仪。其空间分辨率为 $1\ \mu\text{m}^2$,检测限为 $10^{-9} \sim 10^{-12}\ \text{g}$,是微粒、微区、微结构中的分子类别及含量鉴定的有力工具。

近几十年来,红外和拉曼光谱技术不断有新的发展,成为矿物学和矿床地球化学研究的重要手段。此外,随着宝玉石业的蓬勃发展,作为非破坏、快速鉴定的方法,红外、拉曼光谱也在宝玉石鉴定中被广泛认可和使用。

3. 热分析法

热分析法是根据矿物在不同温度下所发生的热效应来研究矿物的物理和化学性质,目的在于求得矿物的受热(或冷却)曲线,以确定该矿物在温度变化时所产生的吸热或放热效应。此法常用于鉴定肉眼或其他方法难以鉴定的隐晶质或细分散的矿物;特别适于鉴定和研究含水、氢氧根和二氧化碳的化合物,如粘土矿物、铝土矿、某些碳酸盐矿物、含水硼酸盐及硫酸盐矿物、非晶质的铈、钽矿物等;还可以测定矿物中水的类型。

热分析法包括热失重分析和差热分析。

一些矿物在受热后可能发生脱水、分解、排出气体、升华等热效应引起物质质量发生变化,在程序控温下测量物质和温度变化关系的方法称热重分析法,在加热过程中测量得到物质质量和温度的关系曲线称热失重曲线(图 24-9)。在含水矿物中测定矿物在不同温度条件下失去所含水分的质量而获得温度-质量曲线,从而查明水在矿物中的赋存状态和水在晶体结构中的作用。不同含水矿物具有不同的脱水曲线。利用这种方法,可以鉴定和研究含水矿物,如粘土矿物等。

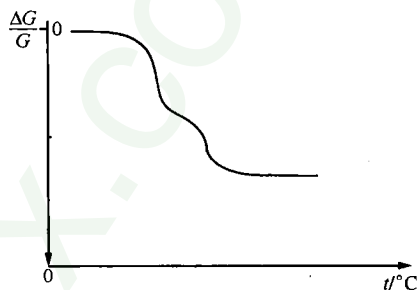


图 24-9 热失重曲线图

操作过程是:从低温起至高温(1000°C 左右)止逐渐以各种不同的固定温度加热矿物,至质量不再变化为止,然后称矿物的质量,算出因加热而损耗的质量(脱出的水分质量)。以损失质量的百分数及加热的温度为纵横坐标绘成曲线,即得失重曲线。

差热分析法是将矿物粉末与中性体(不产生热效应的物质,常用煅烧过的 Al_2O_3) 分别同置于一高温炉中,在加热过程中,矿物发生吸热(因相变、脱水或分解作用等引起)或放热(因结晶作用、氧化作用等引起)效应,而中性体则不发生此效应,将两者的热差通过热电偶,借差热电流自动记录出差热曲线,线上明显的峰、谷分别代表矿物在加热过程中的吸热和放热效应。不同的矿物在不同的温度阶段,有着不同的热效应。由此可与已知矿物标准曲线进行对比来鉴定矿物。本方法对粘土矿物、氢氧化物、碳酸盐和其他含水矿物的研究最有效。

目前,矿物的差热分析法有了很大的进展,不仅用来定性地鉴定矿物,有时还可以做定量分析、探讨矿物在加热时结构的变化和研究矿物的类质同象混入物等。差热分析曲线的解释如下:

1) 含水矿物的脱水:普通吸附水脱水温度为 $100 \sim 110^\circ\text{C}$;层间结合水或胶体水脱水温度在 400°C 内,大多数在 200 或 300°C 内;架状结构水脱水温度 400°C 左右;结晶水脱水温度在 500°C 内,分阶段脱水;结构水脱水温度在 450°C 以上。

2) 矿物分解放出气体: CO_2 , SO_2 等气体的放出,曲线有吸热峰。

3) 氧化反应表现为放热峰。

4) 非晶态物质的析晶表现为放热峰。

5) 晶型转变通常有吸热峰或放热峰。

6) 熔化、升华、气化、玻璃化转变显示为吸热峰。

差热分析有一定的局限性,只适用于受热后有明显的物理、化学变化的物质,并有许多干扰

因素而影响效果。因此,它必须和其他测试方法结合起来,如和 X 射线分析、电子显微镜、化学分析等密切配合使用。

4. 阴极发光分析法

阴极发光是物质表面在高能电子束轰击下发光的现象。不同矿物或相同种类不同成因的矿物,在电子束的轰击下,会发出不同颜色或不同强度的光,同时能显示与晶体生长环境有关的晶体结构或生长纹,可辅助矿物鉴定。

阴极射线发光分析方法是研究矿物结构和能态的一种重要方法。近年来,这种分析方法的灵敏度和功能等都获得很大改善,特别是在扫描电镜中,将阴极射线发光、二次电子、背散射电子和 X 射线特征谱等结合起来形成的综合测量方法,成为研究矿物结构和微区性质的有力工具。

第五节 矿物物理性质测定与研究方法

矿物物理性质涉及的内容很多,不少物理性质参数对矿物的应用研究也有很重要的意义,它们都有相应的仪器精确测定,如热电仪、热发光仪、热导仪、磁化率仪、反射率仪等。以下仅简要介绍矿物的显微硬度、相对密度和折射率等几种最基本物理性质的测定方法。

1. 显微硬度

显微硬度测试方法很多,使用最广泛的是压入法。压入法就是把一个很硬的压头以一定的压力压入试样的表面,使金属产生压痕,然后根据压痕的大小来确定硬度值。压痕越大,则材料越软;反之,则材料越硬。根据压头类型和几何尺寸等条件的不同,常用的压入法可分为布氏法、洛氏法和维氏法 3 种。

布氏硬度试验是施加一定大小的载荷 P ,将直径为 D 的钢球压入被测矿物表面后保持一定时间,然后卸除载荷,根据载荷 P 的大小和钢球在金属表面上所压出的压痕直径查表即可得硬度值。

洛氏硬度以顶角为 120° 的金刚石圆锥体作为压头,以一定的压力使其压入矿物表面,通过测量压痕深度来确定其硬度。被测矿物的硬度可在硬度计刻度盘上读出。洛氏硬度有 HRA、HRB 和 HRC 等 3 种标尺,其中以 HRC 应用最多,一般用于测量硬度较大矿物和经过淬火处理后较硬材料的硬度。

维氏硬度测定的基本原理和布氏硬度相同,区别在于压头采用锥面夹角为 136° 的金刚石棱锥体,压痕是四方锥形。

维氏硬度用 HV 表示, HV 的计算式为

$$HV = 0.102 \times 1.8544 \times \frac{F}{d^2}$$

式中: F 为载荷(N); d 为压痕对角线长度(mm)。

2. 密度

密度是指单位体积物质的质量,单位是 g/cm^3 。而相对密度是物质的密度与参考物质的密度在对两种物质所规定的条件下的比,系量纲为一的量。密度的测量可以用称量法、流体静力称衡法和比重瓶法。

(1) 称量法

对一密度分布均匀的物体,若其质量为 m ,体积为 V ,则该矿物的密度:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

对几何形状简单且规则的矿物,可用分析天平准确地测定矿物的质量 m ,用游标卡尺或千分尺等量具测定其体积 V ,由上式求出样品的密度,但此方法往往既麻烦又不易测准,从而降低了测

量精度。

(2) 流体静力称衡法

对几何形状不规则的矿物,其体积无法用量具测定,但可利用阿基米德原理,先测量矿物在空气中的质量 m ,再将矿物浸没在密度为 ρ_0 的某液体中,该矿物所受到的浮力 F 等于所排开的液体的重 m_0g 量,即

$$F = \rho_0 \times V \times g = m_0 \times g$$

矿物在空气中的质量 m ,在液体中的质量 m_1 均可由分析天平精确测定,此矿物的密度可由下式确定:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{m_0} \rho_0 = \frac{m}{m - m_1} \rho_0$$

液体的密度随着温度变化,在某一温度下的密度,通常可以从物理学常数表中查出。因此,求矿物体积就转化为求 m 和 m_1 的问题,而 m 和 m_1 是能够准确测定的。

(3) 比重瓶法

用比重瓶法能够准确地测定小块固体或粉末颗粒状矿物的密度。假设空比重瓶质量为 m_0 ,比重瓶加待测固体的总质量为 m_1 ,比重瓶加待测固体和加满液体时的总质量为 m_2 ,比重瓶仅盛满液体时的质量为 m_3 ,则待测矿物的密度可由下式求出

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{m_3 - m_2 + m_1 - m_0} \rho_0$$

3. 折射率

光线自一种透明介质进入另一透明介质的时候,由于两种介质的密度不同,光的进行速度发生变化,即发生折射现象。一般折射率系指光线在空气中进行的速度与在待测物质中进行速度的比值。根据折射定律,折射率是光线入射角的正弦与折射角正弦的比值,即

$$n = \sin i / \sin r$$

式中: n 为折射率; $\sin i$ 为光线入射角的正弦; $\sin r$ 为折射角的正弦。

物质的折射率因温度或光线波长的不同而改变,透光物质的温度升高,折射率变小;光线的波长越短,折光率就越大。

对于矿物等固体物质可以用油浸法测定,利用稳定的油在显微镜下比较贝克线,再用阿贝折射仪测定浸油的折射率。

第六节 矿物年代学研究方法

地质过程时间维的确定是一项重要而复杂的研究任务。准确标定某一地质体的年代是区域地质学、地球化学、矿床学和大地构造学研究中不可缺少的内容,对于区域地史演化规律的研究和找矿方向的确定,都具有十分重要的理论和实际意义。不同的年代学测试方法需要选用不同成分、结构、形态、物理性质的矿物。

一、物理年代学方法

利用矿物岩石的物理性质(如热、电、磁性等)测定沉积物年龄的方法称为物理年代学方法。物理年代学方法包括古地磁法、热释光法(TL)、光释光法(OSL)、电子自旋共振法(ESR)、裂变径迹法等,主要用于第四纪样品分析。

能够用于上述测年方法的矿物及其测年范围是:

- 1) 热释光和光释光法:石英、钾长石、方解石等,测年范围一般在 1.0 Ma 以内。
- 2) 电子自旋共振法:石笋、石膏、钙华、石英等,测年范围一般在几百年到几百万年以内。
- 3) 裂变径迹法:磷灰石、锆石、楣石、云母等,测年范围在几百年至几百万年,尤宜用于测 1

MaBP 以来的样品。

二、放射性同位素年代学方法

利用矿物中所含微量放射性同位素的自行衰变计算矿物岩石年龄的方法称为放射性同位素年代学方法,放射性同位素年代学方法是地质学研究中确定地质体年龄的主要方法。

放射性同位素能自发地从原子核中发射出射线或粒子并同时释放出一定能量,该放射性同位素称为母体同位素,衰变后形成子体同位素。放射性同位素衰变速率的大小是每个放射性同位素的固有特性,不受外界因素影响,即不因外界温度、压力或化学条件的改变而改变。

当矿物、岩石形成时,各种放射性同位素以不同形式进入到矿物、岩石中以后,它们的含量随时间作指数衰减,与此同时,放射成因子体不断积累。如果矿物、岩石自形成以来一直保持在化学封闭的条件下,即体系中没有发生母、子体与外界物质的交换,没有带进和带出,那么通过测定现在矿物、岩石中母体及对应子体的含量,根据衰变定律就能得到矿物、岩石的同位素地质年龄。

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{D}{N} \right)$$

式中: t ——矿物、岩石形成时至现在的时间; λ ——放射性同位素衰变常数; D ——放射性子体同位素现在的量; P ——放射性同位素现在的母体量。这是不同衰变体系放射成因子体增长和年龄计算的基本方程式。

用于同位素年龄测定的矿物必须含有一定量的同位素母体元素及相应的子体,满足同位素测年条件。常用同位素测年方法、适用矿物及其测年范围见表 24-2。

表 24-2 常用同位素测年方法、适用矿物及其测年范围

同位素体系	方法	最佳测年范围	可用于测年的矿物
$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ $^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$	同位素稀释法 (ID-TIMS)、高精度二次离子探针质谱 SHRIMP 法和激光融样 LA ICP MS 等	10 ~ 4600 Ma	含铀矿物,如锆石、榍石、金红石、独居石、褐帘石、磷灰石、斜锆石、锐钛矿、沥青铀矿、晶质铀矿等;含铋、钽矿物,如烧绿石、细晶石、铋铁矿-钽铁矿、黑稀金矿、铋钇矿、钇钽矿、褐钇铋矿等
$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ $^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$	CHIME 定年 (电子探针化学定年方法) 或二次离子探针质谱 SIMS	大于 100 Ma	独居石、锆石、磷钇矿和复稀金矿等
$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ $^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$	颗粒锆石 Pb-Pb 蒸发法	大于 100 Ma	锆石
$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ $^{232}\text{Th} - ^{208}\text{Pb}$	全岩 Pb-Pb 等时线	前寒武纪古老岩石	陨石、碳酸盐矿物、金红石、石榴子石、角闪石、辉石、十字石、斜方辉石、电气石、绿帘石、干酪根、粘土矿物等
$^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$	K-Ar 法 $^{40}\text{Ar} - ^{39}\text{Ar}$ 法	0.05 ~ 4600 Ma	长石、云母、角闪石、海绿石、辉石等
$^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$	Rb-Sr 法	10 ~ 4600 Ma	含钾矿物白云母、黑云母、钾长石等
$^{147}\text{Sm} - ^{143}\text{Nd}$	Sm-Nd 法	大于 100 Ma	榍石、磷灰石、褐帘石、锆石、石榴子石、角闪石和辉石等
矿物中铀系元素的衰变 (如 ^{238}U , ^{235}U 和 ^{232}Th 的系列衰变和 ^{147}Sm 衰变) 生成的放射成因 ^4He 核 (即 α 粒子)	(U-Th)/He 法	非常年轻火山岩系的绝对年龄测定和最近才剥露出的岩石精确冷却历史的确定	磷灰石、锆石、榍石

续表

同位素体系	方法	最佳测年范围	可用于测年的矿物
^{238}U , ^{235}U 和 ^{232}Th 三个系列衰变中不平衡中间性子体	铀系不平衡	几千年到 35 万年	珊瑚礁、钟乳石、钙华
$^{187}\text{Re} - ^{187}\text{Os}$	Re - Os 法	大于 50 Ma	辉钼矿, 其次是铜的硫化物矿物和黄铁矿等
$^{176}\text{Lu} - ^{176}\text{Hf}$	Lu - Hf 法	大于 100 Ma	锆石、磷灰石、石榴子石
$^{14}\text{C} - ^{14}\text{N}$	放射性碳法 (^{14}C 法)	100 ~ 70000 a	动植物余骸、生物碳酸盐、原生无机碳酸盐、含有机质沉积物、土壤及含碳古文物等

思考题及习题

- 1) 熟记表 24-1 所列各种方法的研究内容。
- 2) 掌握几种主要方法(概要 2)的基本原理、制样要求、适用范围和分析精度。
- 3) 了解矿物成分、结构、微形貌和物相及年龄分析各方法的优缺点。

第二十五章 矿物的加工利用技术

本章概要

- 1) 矿物原料的破碎、分级、粒度测定与选矿方法。
- 2) 利用火法和湿法冶金方法由含铁、铜、铝等金属的矿物制备金属材料的原理与方法。
- 3) 非金属矿物原料的表面与界面改性、热处理、成型、造粒、固化等加工方法。
- 4) 人工合成矿物的主要技术与方法。
- 5) 主要矿物材料的工艺技术特性与应用。

矿物资源是人类社会发展和国民经济建设的重要物质基础,是冶金、化工、建材、农业、轻工、航空航天等行业的主要原料。从自然界中开采的矿物资源,无论是用于提取有价金属的金属矿物,还是主要利用其物理化学性质的非金属矿物,首先需要破碎(粉碎)-筛分(分级)、分离、富集、提纯等加工。对于金属矿物来说,还要通过冶炼工艺提取其中的有价金属,而非金属矿物也需要进一步的深加工。此外,除开发利用天然矿物资源外,人类还发明了人工合成矿物材料的方法。

本章简要介绍矿物原料的一些加工利用技术和几种主要矿物材料的应用原理与方法,目的是使读者对矿物的工业利用有一个概略的认识。

第一节 矿物原料的破碎与选矿

一、粉碎与分级

粉碎是人类向大自然获取赖以生存的矿物资源及高性能矿物原料的有效手段。依据粉碎过程中的施力方式(挤压、弯曲、剪切、劈碎、研磨、打击、冲击),人们发明了不同类型的粉碎设备,如颧式破碎机、反击式破碎机、球磨机、辊压磨、振动磨、搅拌磨、气流磨等,它们的工作特点见表 25-1。

表 25-1 不同类型粉碎设备的工作特点

设备	施力方式	工 作 特 点
颧式破碎机	挤压	多用于高硬度矿石的粗碎和中碎
反击式破碎机	冲击	具有破碎比大、破碎效率高、产品粒度均匀等特点,适于脆性、纤维状和中等硬度以下矿石的中、细破碎
球磨机	冲击-磨剥	产物粒度均匀,粒度分布较窄,生产效率高,适于大规模生产
辊压磨	挤压-剪切	主要适于中硬矿石的中、细碎,多用于小型矿山
振动磨	冲击-研磨-剪切	适于加工超细粉体,产品最小粒径可达 1 μ m
搅拌磨	冲击-研磨-剪切	研磨介质一般为直径小于 6 mm 的球体,具有研磨、搅拌和分散功能,多用于超细粉体的加工,产品最小粒径可小于 1 μ m
气流磨	冲击-碰撞-摩擦	加工的粉体平均粒度可达 1 μ m,粒度分布较窄,颗粒形态规整,污染少,分散性好

大块物料粉碎几乎不能一步到位,而是分阶段进行的,大致分为 4 个阶段:破碎、磨矿、超细粉碎和超微粉碎,各阶段产物的粒度特征见表 25-2。

破碎后的粉体往往是不同粒级颗粒组成的混合物料,通常需要进行分级。目前采用的分级方式主要有筛分分级、水力分级和气流分级 3 种。

表 25-2 块状物料粉碎各阶段产物的粒度特征

阶段		给料最大块粒度/mm	产物最大块粒度/mm	粉碎比
破碎	粗碎	1500 ~ 300	350 ~ 100	3 ~ 15
	中碎	350 ~ 100	100 ~ 10	3 ~ 15
	细碎	100 ~ 40	30 ~ 5	1 ~ 20
磨矿	一阶段磨矿	30 ~ 10	1 ~ 0.3	1 ~ 100
	二阶段磨矿	1 ~ 0.3	0.1 ~ 0.075	1 ~ 100
超细磨矿		0.1 ~ 0.075	0.075 ~ 0.0001	1 ~ 1000
超微磨矿		0.075 ~ 0.0001	< 0.0001	1 ~ 1000

注:1. 据王淀佐等(2005)修改;2. 粉碎比是指被粉碎物料粉碎前的粒度与粉碎后粒度的比值。

筛分分级是将粒度不同的混合物料通过单层(单级)或多层(多级)筛子分成若干不同粒级粉体的过程。实验室常用国际标准筛和泰勒标准筛进行筛分分级。前者筛孔直径以 mm 为单位;后者以“目”(每英寸长度上的孔数)作为筛号,以 200 目为基筛,其筛孔尺寸为 0.0075 mm,筛丝直径为 0.053 mm。工业上常用振动筛和摆动筛进行筛分。前者筛面有垂直振动,振动次数在 600r/min 以上,适于附着性较差的毫米级粗料的筛分;后者的摆动沿筛面进行,摆动次数在 400r/min 以上,适于附着性较强的 0.5 mm 以下的细物料的筛分。

水力分级是利用颗粒在水介质中沉降的速度差或运动轨迹的不同进行分级的过程。其特点为:微细颗粒在液体中易分散,分级精度高;颗粒沉降速度小,分级范围狭窄;供料输送等操作简单。一般用来处理 1 mm 以下的细粒级物料。

气流分级是利用颗粒在气流中沉降速度差,或者说利用颗粒运动轨迹的不同进行分级的过程,可归纳为分散、分离、捕集和卸出 4 个步骤,主要用于超细粉体的分级。

粉碎及分级后粉体的粒度,可采用表 25-3 列举的方法进行测定。

表 25-3 粉体粒度测定方法

测定方法	适于测定的粒度范围/mm	测定粒径的含义
金属丝织筛	$> 10^{-2}$	筛分径
电成型筛	$10^{-2} \sim 10^1$	筛分径
显微镜法	$10^{-3} \sim 10^0$	统计径
扫描电子显微镜	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	统计径
透射电子显微镜	$10^{-6} \sim 10^{-2}$	统计径
库尔特计数器	$10^{-4} \sim 10^0$	统计径
光散射粒子计数器	$10^{-5} \sim 10^1$	统计径
重力沉降法	$10^{-4} \sim 10^0$	有效径
离心沉降法	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	有效径
风力法	$10^{-4} \sim 10^0$	有效径
扩散法	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	有效径
吸附法	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	比表面积径
透过法	$10^{-5} \sim 10^0$	比表面积径
反应速度法	$10^{-6} \sim 10^0$	比表面积径

二、选 矿

从自然界中开采的矿物原料,无论是金属矿物,还是非金属矿物,其有用组分的含量(品位)大多不能满足工业使用的要求,需要做富集(选矿)处理。

矿物原料的选矿方法主要有物理分选法、表面物理分选法和化学分选法三类。

1. 物理分选法

物理分选法是采用物理方法对具有不同物理性质的固体物料进行分选的过程,包括重力分选、磁场分

选、电场分选等方法。

2. 表面物理分选法

表面物理分选法是利用颗粒间的表面物理化学性质差异进行分选的过程,也称界面分选。这类分选方法中,最重要的是浮选法,它是利用矿物表面物理化学性质的差异(特别是表面润湿性),在固-气-液三相界面,有选择性地富集一种或几种目的物料,从而达到与废弃物料分离的一种选别技术。浮选过程中,通常添加能够改变矿物润湿性的特定浮选药剂(包括捕收剂、起泡剂及调整剂),从而改变矿物的可浮性,提高浮选效率和效果。

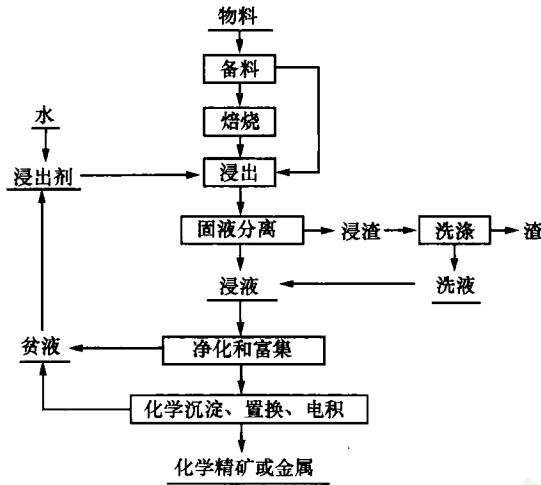


图 25-1 化学分选过程框架图
(据王淀佐等,2005)

分选过程如图 25-1 所示。

化学分选法更适合于品位低、嵌布粒度细、组成复杂的矿物原料的分选。

化学分选法既可直接得到有价金属或金属化合物(属于湿法冶金工艺),也可得到非金属材料及陶瓷材料粉末(李洪桂等,2002)。

捕收剂的分子结构一端是亲矿基团,另一端是烃链疏水基团,主要作用是使目的矿物表面疏水,增加可浮性,使其易于向起泡附着。起泡剂的作用是促使泡沫形成,增加分选界面,与捕收剂也有联合作用。调整剂主要用于调整捕收剂的作用及介质条件。其中,促进目标矿物与捕收剂作用的为活化剂;抑制非目的矿物可浮性的为抑制剂;还有调整介质 pH 的调整剂。

3. 化学分选法

化学分选是基于物料组分的化学性质的差异,利用化学方法改变物料性质组成,然后用其他的方法使目标组分富集的资源加工工艺,通常包括化学浸出与化学分离两个过程。化学浸出主要是依据物料在化学性质上的差异,利用酸、碱、盐等浸出剂选择性地溶解分离有用组分与废弃组分。化学分离则主要是依据化学浸出液中的物料在化学性质上的差异,利用物质在两相之间的转移来实现物料分离的方法。典型的化学

第二节 金属矿物的加工技术

金属矿物是提取金属元素的主要原料。作为冶金原料的矿石,其中除含有所要提取的金属外,还含有大量杂质组分。冶金过程就是通过特定的加工工艺将有用组分与废弃组分分离的过程。目前,常用的冶金工艺有火法冶金和湿法冶金两种。前者是在高温条件下进行的熔炼过程,主要用于钢铁、铜、铅等的冶炼;后者则是在溶液中进行的冶炼过程,主要用于稀有金属、贵金属以及铝、镍、钴的提取、富集和分离。

1. 铁(钢)的火法冶炼

目前,作为炼铁原料的铁矿石主要有磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿和菱铁矿等 4 种。铁的冶炼过程主要发生铁的还原反应和造渣反应。铁氧化物的还原是从高价氧化物到低价氧化物,最后到金属铁的逐级还原。温度低于 570℃ 时,按 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ 顺序还原。 FeO 不稳定, Fe_3O_4 直接还原为 Fe 。温度高于 570℃ 时,按 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 顺序还原。铁的还原既可直接以 CO 为还原剂,也可以通过消耗固体炭生成 CO 实现还原。造渣过程是一个复杂的化学反应过程,是熔剂(主要为石灰石)与矿石中脉石和焦炭中灰分反应生成一种多氧化物熔体的中和反应。造渣过程可以实现还原出来的铁与杂质(SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO 等)的有效分离。

钢是以铁为基的合金。钢和铁的成分差异在于,前者含碳量小于 2.11%,后者含碳量大于 2.11%。炼

钢过程是一个复杂的氧化和还原过程,是通过冶炼降低生铁中的碳和去除有害杂质,再根据对钢的成分和性能要求添加适量的合金元素,炼出具有较高强度和塑性韧性或具有特殊性能钢的过程,其关键是清除钢水中的杂质,其中最主要的因素是造渣和除渣。

生铁中的杂质在高温下与氧具有较强的亲和力。炼钢过程中,利用氧化的方法向熔池供氧,用氧将其中的杂质氧化形成液体、固体或气体氧化物,这些氧化物又与加入的熔剂作用而形成炉渣并被排除。上述过程中,杂质被氧化并被排除了,但也使钢液中含有较多的 FeO 。因此,在炼钢过程的后期,通常加入脱氧剂(如硅铁、锰铁和铝等),使它们从 FeO 夺取氧而达到脱氧的目的。

2. 铜的火法冶炼

铜的冶炼主要有火法冶炼和湿法冶炼两种,前者约占铜生产量的 90%。

目前,作为炼铜的原料矿物主要为硫化物矿物(习称硫化矿),如:黄铜矿(CuFeS_2),斑铜矿(Cu_5FeS_4),辉铜矿(Cu_2S),铜蓝(CuS)。其次为碳酸盐、硅酸盐和氧化物矿物(习称氧化矿),如:孔雀石 $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$,蓝铜矿 $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$,硅孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,赤铜矿(Cu_2O)。少量来自自然铜。

火法炼铜主要使用硫化矿。该工艺是在高温下使铜矿石先熔成冰铜(主要是由 Cu_2S 和 FeS 组成的合金),再将其吹成粗铜。在冶炼炉中部 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 区域内,对于硫化铜矿而言,氧与铁的亲和力比氧与铜的亲和力强,故氧先与铁化合生成氧化亚铁(FeO), FeO 又与熔剂作用生成熔渣被除去。在冶炼炉下部 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 区域内,没有反应的 FeS 与 Cu_2S 结合生成冰铜。在吹炼的第一阶段,熔融的冰铜再与熔剂混合进行吹炼,硫化铁强烈氧化,生成氧化亚铁和二氧化硫,氧化亚铁和熔剂生成熔渣并被排除,得到的产物为纯的硫化亚铜(白冰铜)。在吹炼的第二阶段,硫化亚铜氧化生成氧化亚铜,它再与未经氧化的硫化亚铜反应生成粗铜(含铜量为 $98.5\% \sim 99.5\%$)。

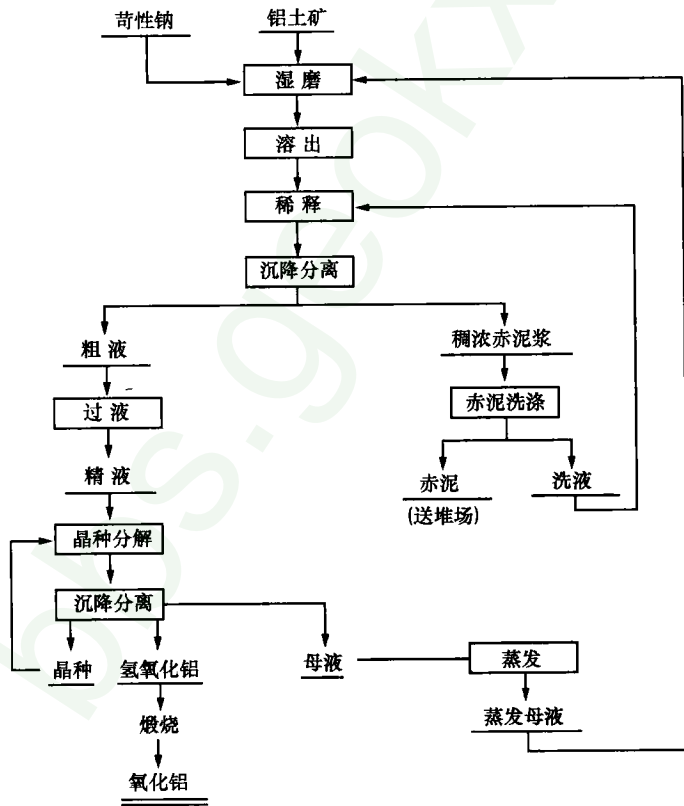


图 25-2 拜耳法生产氧化铝的工艺流程图
(据李洪桂等,2002)

3. 铜的湿法冶炼

湿法炼铜是用溶剂浸泡矿石使铜进入溶液,然后从含铜的溶液回收铜。这种方法主要用于处理氧化矿石或低品位的氧化物或硫化矿尾矿。湿法炼铜常用的溶剂有硫酸、碳酸氨、硫酸高铁溶液等。进入溶液中的铜可采用如下方法进行萃取:电积法(在不溶阳极和铜阴极之间加直流电压,在阴极产生金属铜);铁置换法($\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$);溶剂萃取法(先使铜进入不相容的有机相,再从有机相中反萃铜);蒸馏法[$2\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 + \text{O}_2 = 4\text{CuO} + 8\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2$]。

4. 拜耳法生产氧化铝

从铝土矿制取氧化铝的方法很多,但拜耳法是占绝对优势的一种方法,目前全世界 90% 的氧化铝是由拜耳法生产的。

铝土矿(铝矾土)是炼铝的最主要原料,其主要化学组成为 Al_2O_3 (50% ~ 70%),其他组分主要为 Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 。矿物组成以三水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),一水软铝石($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),一水硬铝石($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和高岭石为主。

拜耳法生产氧化铝的工艺流程如图 25-2 所示。

氧化铝再经过冰晶石-氧化铝熔融盐电解法制成金属铝。电解过程在电解槽内进行,直流电经过电解质使氧化铝分解。电解产物,在阴极上是液体铝,在阳极上是氧。铝溶液再经进一步处理可得到纯度达 99.5% ~ 99.7% 的金属铝。

第三节 非金属矿物的加工技术

与金属矿物一般通过冶炼提取金属元素不同,非金属矿物的工业应用大多是利用其固有的技术物理特性,或利用经加工后形成的技术物理特性。因此,大多数非金属矿的加工除进行常规的破碎(磨矿)、分级和分选(选矿)外,还往往需要进行表面与界面改性、热处理、造粒、成型、固化等特殊处理。

1. 表面与界面改性

许多应用领域对非金属矿物的表面与界面性质有特殊要求。比如:非金属矿物作为塑料、橡胶、胶粘剂等高分子材料的填料,其表面性质明显与高聚物不同,因而难以均匀分散,且结合强度较低,需要对其进行表面改性。非金属矿物粉体可以显著提高涂料或油漆的使用效能,但必须对其进行以改善其表面润湿性的改性处理。

表面与界面改性是利用各种材料或助剂,采用物理或化学方法对矿物粉体表面或界面进行处理,从而改善其表面或界面的物理化学性质或物理技术性能,如晶体表面结构和官能团、表面能、表面润湿性、表面电性、表面吸附和反应特性,提高其使用效能和价值。目前常用的改性方法主要有以下几种。

包覆处理改性 又称涂敷,是利用无机或有机高聚物或树脂等对粉体表面进行“包覆”的方法。比如,用酚醛树脂或呋喃树脂涂敷石英砂,可以提高精密铸造砂的粘结性能,从而获得高的熔膜铸造速度。

沉淀反应包膜 是利用化学沉积反应并将生成物沉积在矿物颗粒表面形成一层或多层“改性层”的方法。经过这种处理,矿物的表面光泽、着色力、遮盖力、保色性、耐久性、耐热性等性能会得以改善。比如,在云母表面涂覆 TiO_2 制备的云母钛珠光颜料,是良好的钛白粉替代品。

表面化学包覆 是利用有机物分子中的官能团在矿物粉体颗粒表面的吸附或化学反应对颗粒表面进行局部包覆而使颗粒表面有机化的改性方法,是目前无机填料或颜料主要的表面改处理方法。常用的改性剂主要有偶联剂(硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类等)、高级脂肪酸及其盐、不饱和有机酸和有机硅等,通常在高速加热混合机或捏合机、流态化床、研磨机等设备中进行。

机械化学改性 是利用超细粉碎及其他强烈机械力作用对矿物表面进行激活的方法,这可在一定程度上改变微颗粒表面的晶体结构、溶解性能(表面无定型化)、化学吸附和反应活性等。这种改性方法程序简单、效率高,但对颗粒具有污染性。

胶囊化改性 是在矿物颗粒表面覆盖均质且有一定厚度的薄膜的过程。被包裹的颗粒被称作“芯或核”,包膜物被称为“膜”。经胶囊化改性的粉体,具有较强的环境隔离能力,对有毒物质具有隐蔽作用。

接枝改性 是在一定的外部激发条件下将单体烯烃或聚烯烃(它们与树脂等高分子基体性质接近)引

入矿物表面的改性过程,可以增强矿物填料与高分子基体之间的结合。外部激发条件包括化学反应、电解、等离子体、氧化法、紫外线、高能电晕放电等。

离子交换改性 是利用离子交换对某些具有可交换离子的矿物进行改性的方法。这种方法可以改变层状结构矿物的层间距、层电荷以及孔道结构矿物的孔结构和比表面积,从而提高其吸附、离子交换能力和表面活性。

2. 热处理

热处理是利用热物理方法改变矿物原料形态、组成、结构和性能的一种方法,主要有以下方式:

改性热处理 主要是通过热处理使矿物中的吸附水、结构水分解逸出。如加热高岭石使其变为变(偏)高岭石,加热石膏使其变为半水石膏和无水石膏。

膨胀煅烧处理 主要是通过热处理使矿物体积急剧膨胀。如煅烧蛭石使其变为膨胀蛭石,煅烧石墨使其变为膨胀石墨。

热分解处理 主要是通过热处理使矿物发生分解反应,如煅烧石灰石、菱镁矿,使它们分解形成氧化钙和氧化镁,放出二氧化碳。

熔融处理 是通过加热使固体矿物转变为熔融体的过程,是矿物提纯结晶、玻璃化以及复合材料制备中常用的方法。

3. 成型

粉体成型是指粒度较细的粉状物料加水润湿或添加粘合剂后,借助于外力将其加工成具有一定尺寸和形状的块状物体的过程,是矿物原料应用过程中的中间环节。

主要的成型方法有塑性成型、注模成型、模压成型、辊压成型、挤压成型、喷涂成型、造粒成型等(马鸿文,2005)

4. 造粒

对于非金属矿物粉体,尤其是微米级或亚微米级的超细粉体,在其应用过程中往往存在易结块、流动性差、透气-透水性差、不易均匀分散、易造成环境污染等不足,将其造粒是改善其使用效能的有效方法。目前,常用的造粒方法有压缩造粒、挤出造粒、滚动造粒、喷雾造粒、流化造粒等。造粒方法的选择主要依据粉体特性以及对产品粒径大小和分布、颗粒形态和强度、颗粒密度和孔隙率等要求而定。

5. 固化

矿物粉体被加工成型的制品,大多需要做进一步固化处理,目的是使制品的性能(功能)达到使用的要求。按固化机理,可大致分为烧结固化和胶结固化两种类型。烧结固化是在热的作用下通过液相胶结或固相的滑移或塑性流动而使粉状物料粘结在一起的过程。胶结固化是不经过相互热反应而是通过物相之间的相互反应或通过粘结剂的作用使粉状物料粘结在一起的过程。

第四节 矿物的人工合成技术

尽管人类使用的矿物原料大部分取自自然界,但有些天然矿物的物理化学性质、使用性能以及产出量无法有效满足人类活动的需求。因此,人工合成矿物应运而生。特别是当今科学技术的飞速发展,大大促进了人工合成矿物技术的发展。目前,已经发展起来的人工合成方法主要有以下几种。

1. 水热法

水热法是在水溶液中合成矿物的方法,也是人工合成矿物的最主要方法之一。这种方法虽然可以在开放体系中完成(如合成沸石、石膏),但更多是在密闭的高压容器中完成的,如合成长石、云母、石英(水晶)、刚玉、绿柱石、蛇纹石、角闪石等。

2. 焙熔法

焙熔法是以熔融-结晶合成矿物的方法,工艺过程为:粉末原料在立式燃烧器中均速抖落,被氢氧焰熔化后滴落在籽晶上,下降过程中不断冷却和结晶,再经高温退火处理即可得到矿物晶体。该方法适于合成刚玉、尖晶石、金红石等高熔点氧化物矿物,是合成宝石的主要方法。

3. 熔融合成法

熔融合成法是将原料在常压下熔融,再结晶成块状晶体的过程,可用来合成金云母、尖晶石、莫来石、镁橄榄石等矿物。

4. 助熔剂法

助熔剂法又称溶剂法或熔盐法,是在常压高温下,借助助熔剂的作用在较低温度下通过熔融-结晶过程合成矿物的方法,其过程与从水溶液中生长晶体类似,关键是选择适当的高温助熔剂,使溶质相在远低于其熔点的温度下结晶。该方法多用于合成刚玉、石榴子石、绿柱石以及 BaTiO_3 和 PbZrO_3 等晶体。

5. 提拉法

提拉法是在具有一定温度梯度的敞口坩埚内,使晶体与熔体的接触不割断缓慢地向上提拉培养出单晶的方法,适用于合成刚玉、石榴子石类、尖晶石等矿物。

6. 区域熔炼法

区域熔炼法是将原料逐区熔融并结晶而合成矿物的方法,主要用于合成刚玉、石榴子石类矿物。

7. 高温超高压法

高温超高压法是利用高温超高压设备,使粉末原料在高温($>500^\circ\text{C}$)、超高压($>1\times 10^9\text{ Pa}$)条件下通过相变或熔融结晶制备矿物的方法,主要适于在高温高压条件下的矿物合成,如金刚石、石榴子石类、红柱石、蓝晶石、矽线石、黄玉、硬玉、绿帘石、十字石等。

思考题及习题

- 1) 矿物原料粉碎的施力方式有几种?
- 2) 用含铁矿物原料炼铁过程中主要发生哪些反应?
- 3) 用含铜矿物原料火法冶炼铜的主要过程有哪些?

主要参考文献

- 蔡学林,朱介寿,曹家敏,程先琼. 2006. 中国及邻近陆海地区软流圈三维结构及其与岩石圈的相互作用, 中国地质, 33(4): 804 ~ 815
- 长春地质学院矿物教研室. 1983. 结晶学及矿物学教学参考文集. 北京: 地质出版社
- 陈光远, 邵伟, 孙岱生等. 1989. 胶东金矿成因矿物学与找矿. 重庆: 重庆科技出版社
- 陈光远, 孙岱生, 殷辉安. 1988. 成因矿物学与找矿矿物学. 重庆: 重庆科技出版社
- 陈武, 季寿元. 1985. 矿物学导论. 北京: 地质出版社
- 何明跃. 2007. 新英汉矿物种名称. 北京: 地质出版社
- 李洪桂. 2002. 湿法冶金学. 长沙: 中南大学出版社
- 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 1996. 胶东乳山金矿田成因矿物学. 北京: 地质出版社
- 李英堂, 田淑艳, 江美风. 1995. 应用矿物学. 北京: 科学出版社
- 路凤香, 桑隆康等. 2002. 岩石学. 北京: 地质出版社
- 罗谷风主编. 基础结晶学与矿物学. 1993. 南京: 南京大学出版社
- 马鸿文主编. 2005. 工业矿物与岩石. 北京: 化学工业出版社
- 马喆生, 施倪承. 1995. X 射线晶体学. 武汉: 中国地质大学出版社
- 潘兆橹, 万朴. 1993. 应用矿物学. 武汉: 武汉工业大学出版社
- 潘兆橹主编. 1993. 结晶学及矿物学(上、下). 北京: 地质出版社
- 裴荣富, 吴良士. 1995. 矿物共生和矿物共生组合研究与成矿年代学. 矿床地质, 14(2): 185 ~ 188
- 彭志忠. 1992. 彭志忠论文选集. 武汉: 中国地质大学出版社
- 秦善. 2004. 晶体学基础. 北京: 北京大学出版社
- 秦善, 王长秋. 2006. 矿物学基础. 北京: 北京大学出版社
- 邵洁涟. 1988. 金矿找矿矿物学. 武汉: 中国地质大学出版社
- 王旋佐, 邱冠周, 胡岳华. 2005. 资源加工学. 北京: 科学出版社
- 王根元. 1989. 矿物学. 武汉: 中国地质大学出版社
- 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝等. 1982. 系统矿物学(上、中、下). 北京: 地质出版社
- 王文魁, 彭志忠. 1992. 晶体测量学简明教程. 北京: 地质出版社
- 王文魁, 王继扬, 赵珊茸. 2001. 晶体形貌学. 武汉: 中国地质大学出版社
- 王永华, 刘文荣. 1985. 矿物学. 北京: 地质出版社
- 薛君治, 白学让, 陈武. 1991. 成因矿物学. 武汉: 中国地质大学出版社
- 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 2004. 结晶学及矿物学. 北京: 高等教育出版社
- 佐尔泰 T, 斯托特 J H. 1984. 施倪承, 马喆生等译. 1992. 矿物学原理. 北京: 地质出版社
- Klein C and Hurlbut C S. 1993. Jr. Manual of mineralogy (21st edition). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Klein C. 2002. Manual of mineral science (22nd edition). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Kretz R. 1983. Symbols for rock-forming minerals. American Mineralogist. 68: 277 ~ 279
- Mandarino J A and Back M E. 2004. Fleischer's glossary of mineral species. Tucson: The Mineralogical Record Inc.
- Nesse W D. 2000. Introduction to mineralogy. New York: Oxford University Press
- Putnis A. 1992. Introduction to mineral sciences. Cambridge University Press
- Strunz H and Nickel E H. 2001. Strunz mineralogical tables——Chemical-structural mineral classification system (9th edition). Stuttgart: E Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nagele u. Obermiller)

附录1 结晶学与矿物学网络资源简介

本书收录了与结晶学和矿物学相关的网络资源,包括晶体和矿物数据库、杂志、教学档案、组织机构等的网站地址。这些网站由相关机构或个人建立,提供了丰富的结晶学和矿物学方面的资料和信息;有些网站还为学者们就本专业共同关心的问题进行研究和讨论提供了交流平台,并制定相关规则,提供矿物或元素分析标准。这些资料和信息对本课程的学习及从事有关矿物学和材料学方面的研究,都是极其有用的。以下对这些网络资源作一简要介绍。

一、矿物相关数据库类

1. 分类矿物数据库

网址 <http://mineral.galleries.com/>

简介 系统的收录了矿物学数据,可以按分类、名称、性质等检索矿物。

2. 矿物数据库

网址 <http://www.mindat.org/>

简介 是网络中最大的矿物数据库和矿物学文献网站。该网站包含了目前已知的矿物数据,矿物产地和矿物学的其他信息,并且每天都有更新。可以按矿物的性质、成分、名称来检索矿物。

3. 矿物数据库

网址 <http://www.webmineral.com/>

简介 该矿物数据库包含了 4442 个矿物种的全面描述,并有图片、语音、动画等。数据库根据结晶学、晶体结构、X 射线粉晶衍射、化学组成、物理性质、Dana's New 分类、Strunz 分类、矿物样品图片和按字母排列等将矿物进行分类,提供每一种矿物的数据检索和该矿物在互联网上其他丰富的相关资源链接,是数据最全的矿物数据库。

4. 矿物数据

网址 <http://euromin.w3sites.net/mineraux/accueil.html>

简介 欧洲矿物学博物馆建立的矿物数据库,提供按字母排列方式的检索,有矿物的化学成分、晶体学参数、物理性质、光学参数等数据。

5. 简明矿物学数据

网址 <http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>

简介 通过字母、成分等检索矿物,提供简明的矿物数据列表。

6. 矿物学数据档案

网址 <http://www.minrec.org/contents.asp>

简介 该网站为一家矿物学档案公司建立,并出版相关矿物学档案杂志,每年发行 6 期。广泛收集全球与矿物相关的记录,包括采矿和矿物历史资料以及有关新矿物种的描述。刊载有关公众或私人收藏信息,矿物展览市场报告和矿物学相关的图书资料。

7. 矿物晶体结构数据

网址 <http://database.iem.ac.ru/mincryst/search.php>

简介 有 6527 个记录(2777 个独立名称)的矿物晶体结构数据库,提供完整的晶体结构数据。

8. 美国矿物学家晶体结构数据库

网址 <http://www.geo.arizona.edu/AMS/>或 <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

简介 由美国的矿物学会和加拿大的矿物学协会建立并维护。该数据库中收录的数据是公开发表在美国矿物学家、加拿大矿物学家、欧洲矿物学和矿物物理化学杂志以及其他杂志中的数据。可以用矿物

名称、作者、化学成分、晶胞参数、衍射数据等检索矿物的晶体结构数据。

9. Colorado 大学矿物结构数据

网址 <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/minerals.html>

简介 由科罗拉多大学的 Joe Smyth 教授建立,按矿物的分类提供矿物结晶学数据和晶体结构图形,物理性质数据等。

10. 沸石结构数据库

网址 <http://www.iza-structure.org/databases/>

简介 该数据库可以查到所有沸石的粉晶衍射数据和晶体结构数据以及笼式结构。

11. 俄罗斯矿物学综合网站

网址 <http://database.iem.ac.ru/>

简介 与矿物有关的链接有:

IEM Virtual Library——超过 35 种地球化学、矿物学、岩石学杂志

CFMAS thermodynamic parameters——矿物性质数据库

WWW-MINCRYST——矿物晶体结构数据库(有 6300 个记录和 2800 个独立矿物种数据)

WWW - Messbauer——矿物穆斯堡尔谱数据库

12. 中国岩矿地球化学数据库

网址 <http://geodb.gig.ac.cn/>

简介 由中科院广州地球化学研究所创建。该数据库以我国矿物、岩石、地球化学与环境科学为主要内容;共含 9 个子库,分别为中国矿物数据库,中国陨石数据库,中国岩石学数据库,中国矿床数据库,中国同位素地球化学数据库,中国元素地球化学数据库,中国有机岩石学数据库,中国有机地球化学数据库,珠江三角洲污染物数据库。总数据量目前已达 2500M。

13. 矿物数据库系统

网址 <http://www.sdinfo.net.cn/gmrs/mineral/>

简介 该数据库由中国地质科学院矿产资源研究所提供并负责维护。目前,该数据库包括了 1991 年以前发现的共计 4424 个矿物种。并提供以下几个方面数据在线检索:①矿物名称,包括中文名和英文名;②矿物对称性;③矿物物理性质;④矿物化学性质;⑤矿物光学性质;⑥矿物波谱;⑦其他特性。

14. 国土资源科学数据共享矿物数据库

网址 <http://www.geoscience.cn/mineral/>

简介 由中国地质科学院信息中心建立,其特点与上述矿物数据库系统基本相同。

15. 矿物岩石地球化学无机物资源连接

网址 <http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/links.html>

简介 提供世界各地有关矿物、岩石、地球化学、无机物的网络资源连接。

16. 矿物红外光谱数据库

网址 <http://www.fdm spectra.com/>

简介 有千多种矿物光谱数据可下载。

17. 晶体对称网站

网址 <http://newton.ex.ac.uk/people/goss/symmetry/Symmetry.html>

简介 介绍有关点群理论、点群分类、对称操作、晶体分类等晶体学理论知识,并有 3D 图形演示、对称测试、实例等。

18. 空间群和超空间群的数据库

网址 <http://www.cryst.ehu.es/>

简介 Basque 国立大学的晶体学网站,提供有关空间群、层群、子群等晶体学的信息和数据库。

19. 元素周期表

网址 <http://www.webelements.com/>

简介 资料最全的元素周期表,包括与元素相关的语音动画等。

20. 无机化合物晶体结构数据库 (ICSD)

网址 <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/>; 镜像 <http://icsd.ill.fr/icsd/>

简介 此库由德国 FIZ (Fachsinformationzentrum) Karlsruhe 和 GMELIN Institute Frankfurt 联合编辑。这个库包含任何一种不含 C—C 或 C—H 键, 却至少含一个非金属元素, 其原子坐标已完成测定的化合物的所有结构信息。包括化学名和化学式、矿物名和相名称、晶胞参数、空间群、原子坐标、热参数、位置占位度、R 因子及有关文献等各种信息。收集的物质自 1915 年至今, 已包含约 70 000 个化合物, 每年约以千余个的数字增长。为收费数据库。

21. 晶体学公开数据库 Crystallography Open Database (COD)

网址 <http://www.crystallography.net> 或 <http://cod.ibt.lt/>

简介 这是由美国的国家科学基金会 (NSF)、美国矿物学会 (MSA)、加拿大矿物协会 (MAC) 和欧洲矿物学杂志 (EJM) 联合支持创办的对公众公开的晶体学数据库。所含各种晶体学数据是由各种组织、机构或个人捐助的。已收集有近两万个晶体结构数据。每个晶体的数据包括晶胞参数、原子坐标、文献资料等, 是按 CIF 格式记录的。

22. 粉末衍射数据库 (JCPDS-ICDD)

网址 <http://www.icdd.com>

简介 由国际粉末衍射数据中心建立的收费数据库, 收录有各种化合物的 d 值、相对强度、晶胞参数、空间群和密度及数据来源, 最新的 PDF4 有专门的矿物字库, 用于物相鉴定。

二、网上杂志资料类

23. 美国矿物学家 (American Mineralogist)

网址 <http://www.minsocam.org/MSA/AmMin/AmMineral.html>

出版者 Mineralogical Society of America (MSA)

简介 美国矿物学会 (MSA) 1916 年创刊, 刊载矿物学、结晶学、地球化学和岩石学的研究论文。内容涉及实验矿物学和岩石学、晶体化学和晶体结构, 矿物光谱学, 矿物物理学, 同位素地球化学、主要和微量元素地球化学, 地学材料科学, 粘土矿物, 矿物表面科学, 矿物-流体系统地球化学, 环境矿物学、生物矿化学, 宝石学, 新矿物和矿物发现, 岩石描述及岩石成因学, 矿床学, 以及矿物相关设备和技术。

24. 加拿大矿物学家 (The Canadian Mineralogist)

网址 <http://www.nrc.ca/cisti/journals/mineral/mineralogist.html>; 镜像 <http://www.mineralogicalassociation.ca/>

出版者 Mineralogical Association of Canada and NRC Research Press

简介 由加拿大的矿物学协会主办, 创刊于 1962 年, 主要发表有关矿物学、结晶学、岩石学、地球化学和矿床学的最新研究成果。

25. 欧洲矿物学家 (European Journal of Mineralogy (EJM))

网址 <http://www.schweizerbart.de/>; 镜像 <http://library.iem.ac.ru/eur-j-m/>

出版者: E. Schweizerbart Science Publishers

简介 欧洲矿物学杂志 (EJM) 创刊于 1988 年, 发表欧洲矿物学者有关矿物学的科学论文, 主要包括矿物学、岩石学、地球化学、结晶学和矿床地质学, 以及与矿物相关的应用和技术。

26. 矿物学杂志 (Mineralogical Magazine)

网址 <http://www.catchword.com/titles/minsoc/0026461x/contpl-1.htm>

出版者 The Mineralogical Society

简介 为双月刊, 主要刊载矿物学、地球化学和岩石学, 包括矿物成因、结构、物理化学性质、矿物鉴定与分类等方面的研究论文。

27. 矿物金属材料杂志 (Journal of the Minerals, Metals & Materials Society (JOM))

网址 <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/jom.html>

出版者 The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)

简介 刊载有关在矿物、金属和材料领域的研究论文,包括材料科学与工程学,以及在金属和其他材料的制造、设计 and 应用中的技术发展。有专业论文、摘要和新闻。

28. 矿物工程杂志 (Minerals Engineering)

网址 <http://www.elsevier.nl/locate/mineng>

出版者 Elsevier Science

简介 主要登载有关矿物处理和冶炼等研究和实际应用的论文,包括有色金属的处理、非金属矿和煤的加工处理技术,以及矿物的物理和化学分离方法,处理流程的控制、模拟和测试。

29. 矿物物理化学杂志 (Physics and Chemistry of Minerals)

网址 <http://link.springer.de/link/service/journals/00269/index.htm>

出版者 the International Mineralogical Association (IMA)

简介 刊载有关矿物物理化学方面的科技论文和短讯,注重用现代技术、新理论和新方法来解释矿物晶体结构与物理性质和化学性质的关系。

30. 粘土矿物 (Clay Minerals)

网址 <http://www.catchword.com/titles/minsoc/00098558/contp1-1.htm>

出版者 The Mineralogical Society

简介 刊载关于粘土与粘土矿物的分析、物理和化学性质、开发利用以及与粘土相关的地质及土壤研究等方面的论文。

31. 粘土和粘土矿物杂志 (Clays and Clay Minerals)

网址 http://cms.lanl.gov/journal_.html

出版者 The Clay Minerals Society

简介 作为国际上最主要的粘土科学杂志,由美国粘土矿物学协会出版。内容涉及到矿物学、结晶学、地球化学、沉积学、物理化学、胶体化学、制陶术、石油工程学以及土壤力学等内容。

32. 矿物学与地球化学回顾 (Reviews in Mineralogy and Geochemistry)

网址 <http://www.minsocam.org/MSA/Rim/>

出版者 Mineralogical Society of America

简介 是由美国矿物学协会 (Mineralogical Society of America) 与美国地球化学协会 (The Geochemical Society) 联合出版的著名专业期刊。

33. 矿物学手册第二卷

网址 <http://www.minsocam.org/MSA/Handbook/Handbook.lasso>

出版者 Mineralogical Society of America

简介 提供有关硅酸盐矿物的描述,提供 PDF 格式的下载。

34. 晶体研究与技术杂志 (Crystal Research and Technology)

网址 <http://www.crystalresearch.com/crt/crtstart.htm>

简介 有关晶体学的国际性杂志,刊载有关晶体学理论试验及工业应用方面的论文,包括晶体生长,现代结晶材料如准晶与液晶,工业晶体学,晶体应用光学、电子材料,晶体试验模拟等理论研究。

35. 英国材料、矿物和采矿杂志

网址 <http://www.iom3.org/journals/>

简介 英国材料、矿物和采矿学会出版物在线目录。网站与矿物工程相关的在线链接内容有:应用地球科学,英国陶瓷学报,腐蚀工程学,科学与技术,国家材料评论,材料科学与技术,材料世界,矿物加工和冶金,采矿工艺等。

36. 矿物学与岩石学 (Mineralogy and Petrology)

网址 <http://www.springerlink.com/app/home/journal.asp>

出版者 Springer-Verlag Wien

简介 创刊于 1872 年,当时叫做 "Mineralogische Mitteilungen", 是欧洲最古老的地球科学杂志之一,刊载矿物学、岩石学和地球化学领域的研究论文。矿物学方面的主题有矿物学、结晶学、晶体化学、矿物应

用、矿物物理学, 矿物成因研究和环境矿物学。

37. 矿物学文摘在线 (MinAbs Online-The Online Mineralogical Abstracts Journal)

网址 <http://www.minabs.com/>

简介 Mineralogical Abstracts 和 Chemical Abstracts 对相应领域最新的研究成果进行整理统计, 提供有关矿物学、结晶学、地球化学、岩石学、环境矿物学和相关的领域的简讯、摘要和原文的出处, 还提供了作者检索, 便于系统查询资料, 如 Mineralogical Abstracts 分 Crystal structure 及 New mineral 等十余类别。2004 年开始, 由 R. A. Howie 和 Dr J. G. MacDonald 教授编辑建立网络版。

38. 矿物新闻杂志

网址 <http://www.mineralnews.com/>

简介 20 世纪 80 年代创刊, 主要刊登有关矿物爱好者的发现及相关资讯。

39. 矿物学报

网址 http://www.csmgp.org.cn/cn/LH_public.asp

出版者 中国矿物岩石地球化学学会, 中国科学院地球化学研究所

简介 创刊于 1981 年, 季刊, 主要报道矿物学及其相关学科的研究成果, 包括矿物学与结晶学理论研究, 新矿物的发现与研究, 矿物学在地球科学、环境科学、材料科学中的应用, 矿物合成、加工与利用, 以及矿物学科学研究的现状综述和动态分析等。

40. 矿物岩石

网址 <http://kwys.periodicals.net.cn/default.html>

出版者 成都理工大学; 中国矿物岩石地球化学学会

简介 刊载矿物学、岩石学、矿床地质、地球化学方面的研究成果, 介绍岩矿鉴定、分析测试的新技术、新方法等。设有矿物岩石、沉积学与石油天然气地质、油气田开发、新技术新方法、岩矿测度与环境、综述、简讯等栏目。

41. 岩石矿物学杂志

网址 http://igeo.cags.ac.cn/ciog/qkzz/qkzz_index.htm

出版者 中国地质学会岩石专业委员会、矿物学专业委员会、中国地质科学院地质研究所联合主办

简介 创刊于 1982 年, 季刊, 国内外公开发行。本刊主要报道内容为: 岩石学、矿物学领域各分支学科的基础理论 and 应用研究成果, 与岩石学、矿物学有关的边缘交叉学科的创造性和综合性研究成果, 岩石和矿物鉴定的新方法、新技术和新仪器以及与岩石学和矿物学有关的最新地质科技信息、研究动态、研究简报、问题讨论、书刊简介、会议简讯等。

42. 矿物岩石地球化学通报

网址 http://www.csmgp.org.cn/cn/LH_public.asp

出版者 中国矿物岩石地球化学学会, 中国科学院地球化学研究所

内容简介 1982 年创刊, 报道国内外有关矿物学、岩石学、地球化学的研究成果及综合评述。主要栏目有: 研究通报、综述、地学论坛、学术动态、学会之声、地学新星、新书要览等。

43. 国际晶体学报 (Acta Crystallographica)

网址 <http://journals.iucr.org/> 或 <http://iucr.sdsc.edu/iucr-top/journals/>

出版者 International Union of Crystallography (IUCr)

简介 1948 年创刊, 到 1967 年发行 23 卷; 1968 年起分 A、B 部 (section), 发行至 1982 年 (38 卷), A 为 Crystal physics, diffraction theoretical and general crystallography, B 为 Structural crystallography and crystal chemistry; 现有 A、B、C、D、E 五部 (section), A 为 Foundations of Crystallography, B 为 Structural Science, C 为 Crystal Structure Communications; D 为 Biological Crystallography; E 为 Structure Reports。该期刊拥有最新的有关结晶学研究成果及结构测定的详细资料。

由 International Union of Crystallography 负责出版的其他刊物有: Applied Crystallography 和 Synchrotron Radiation 都是与晶体学有关的重要期刊。Crystallography Newsletter 国际晶体学联合会时事通讯 (免费下载)。

三、网络资源、教学档案类

44. 地质学网络资源导航

网址 <http://www.geologynet.com/computerlinks.htm#softwarecom>

简介 国外地质学网站,包含了数百个地质学相关的数据库、运用软件等网站的链接。

45. 粘土矿物学网络资源导航

网址 <http://cms.lanl.gov/site-lis.html>

简介 由美国粘土矿物协会(CMS)资助建立,链接内容涉及地球科学、地球化学和矿物学,重点是粘土矿物。主要资源分为以下几类:社会和组织类,全球地质信息网类,地质数据基础类,矿物照片类,教育或兴趣网站类,地学软件网站类。

46. 科学数据库连接

网址 <http://www.nist.gov/srd/list-all.htm>

简介 提供分析化学、原子分子物理学,生物学,化学和晶体结构,分子动力学,流体化学工程学,材料性质数据库,表面数据库,热化学数据库等各种数据库链接。

47. 粘土矿物学与地球化学课程

网址 <http://www.gly.uga.edu/schroeder/geol6550/6550schedule02.htm...>

简介 格鲁吉亚州立大学地质学院的 D. A. Schroeder 教授的粘土矿物学和地球化学课程。课程内容有粘土矿物学介绍以及和粘土矿物相关的研究测试方法等,例如 X 光衍射,含水的层状硅酸盐,定量的 XRD 分析, FTIR 光谱学、热力学性能和在不同环境下的反应等内容。

48. 结晶学课程

网址 <http://www.keele.ac.uk/depts/ch/resources/xtal/home.html>

简介 英国基尔大学的结晶学课程,主要内容包含晶体对称、单位晶胞、七大晶系、空间格子、米氏指数、对称、晶型和 X 射线衍射的介绍。

49. X 射线晶体学课程

网址 <http://www-structure.llnl.gov/Xray/101index.html>

简介 由劳伦斯 Livermore 国立实验室教授 Bernhard Rupp 讲授的结晶学课程。课程主要介绍结晶学知识和实验技术,内容涉及 X 射线衍射基础、晶体的对称和空间群、结构因子和相角、结构解析方法、模型建立、结构精修等。

50. 晶格结构(结晶学概念介绍)

网址 <http://wb.chem.lsu.edu/htdocs/people/sfwatkins/MERLOT/flatti...>

简介 由史蒂文·沃特金斯编写,主要讲述晶体化学基础、最紧密堆积原理和典型结构等。

51. 结晶学基本概念示意图

网址 <http://hobbes.gh.wits.ac.za/craig/diagrams/>

简介 以图形方式来演示有关结晶学的基本概念。

52. 中国科普博览

网址 <http://www.kepu.net.cn/gb/earth/mineral/index.html>

简介 是一个以宣传科学知识,提高全民科学文化素质为目的的大型综合性科普网站。其中的矿物学虚拟科普博物馆与科普专题,以生动形象,图文并茂的方式为初学者提供了良好的学习素材。

53. 昆明理工大学矿物数字博物馆

网址 <http://202.203.160.39/dm/50th.htm>

简介 包括矿物精品展示,数据检索和网上视听等内容。

54. 中国地质博物馆

网址 <http://www.gmc.org.cn/>

简介 矿物岩石厅,汇集了数千件矿物珍品及典型岩石标本,以宏观产出状态和微观结构结合的方式,展示丰富多彩的矿物晶体、岩石标本及相关知识,还有一些探索性互动设备供观众亲手操作。

55. 晶体之星晶体结构网 (Crystal Structure Web)

网址 <http://www.crystalstar.org>

简介 一个集知识性、学术性、资料性为一体的晶体结构专业网站,主要有以下方面的内容:晶体学矿物学文献资料、晶体结构 3D 教学、上百种矿物的三维结构模型和描述、晶体学软件库、晶体学数据库链接和交流论坛。

四、相关组织机构

56. 国际矿物学协会 (IMA, International Mineralogical Association)

网址 <http://www.dst.unipi.it/ima/>

简介 成立于 1948 年,是世界上最大的矿物学组织,在各个国家都有分会。协会的宗旨是促进矿物学家的国际合作,矿物学研究成果的发表与交流,共同讨论、制定矿物分类方案、术语和符号的标准化,进行新矿物命名的核准和取消,探讨矿物学和其他学科间的交叉。IMA 有多个专业委员会和会员大会,以书面和电子方式出版科学刊物、专门的参考书籍、通讯,并组织国际性的学术交流会。

57. 国际新矿物命名委员会

网址 <http://www.geo.vu.nl/~ima-cnmmn>

简介 新矿物和矿物命名委员会(CNMMN)成立于 1959 年,它的目的是审批新矿物的发现和对新矿物的合理命名。并在网站上向世界公布经命名委员会投票通过的最新发现的新矿物。

58. 矿物学会 (Mineralogical Society)

网址 <http://www.minersoc.org>

简介 成立于 1876, 出版矿物学杂志、粘土矿物、矿物学摘要、矿物学会通讯等刊物和矿物学丛书以及其他矿物学相关出版物,组织国际会议。

59. 美国矿物学会 (MSA)

网址 <http://www.minsocam.org/>

简介 成立于 1919 年,是矿物学、晶体学、岩石学和地球化学以及相关学科和行业的学会组织,学会鼓励从事天然矿物的基础研究,矿物学教学及矿物学相关的科学研究,并进行矿物标本收藏、展示,以及典型矿物样品收集和矿物科学数据收集。学会出版矿物学的相关杂志,书籍和网络数据矿物学资源,以促进矿物学研究的发表与交流,促进矿物学家的国际合作。

60. 加拿大矿物学协会 (MAC)

地址 <http://www.mineralogicalassociation.ca/>

简介 成立于 1955 年,以促进矿物学知识以及相关结晶学、岩石学、地球化学和矿床学发展为目的,通过组织会议、短期培训、出版杂志和组织论坛,来发布有关矿物学最新进展,并与世界地质科学家交流。

61. 欧洲沸石学会联盟 (FEZA)

网址 <http://www.feza.enscm.fr/index.html>

简介 欧洲沸石协会 (FEZA) 由英国、法国、德国、意大利、匈牙利和荷兰的国立沸石协会于 1994 共同组建,随后又有一些欧洲国家加入,成为欧洲最大的沸石矿物专业联盟,致力于沸石或相关的材料的研究和开发应用及会议交流。

62. 美国佛罗里达矿物与化学协会 (FMCC)

网址 <http://www.fmcc.org/>

简介 佛罗里达矿物和化学协会 (FMCC) 是一个以矿物处理、化工制造、经销、运输、供销和咨询为主的协会。

63. 荧光矿物学会 Fluorescent Mineral Society (FMS)

网址 <http://www.uvminerals.org/>

简介 成立于 1971 年,目的是收集、整理和展示各种发光(包括萤光、磷光、摩擦发光和热发光)矿物的知识和经验,组织会议、论坛,交流发光矿物有关成果和资讯。

64. 矿物、金属和材料学会 (TMS)

地址 : <http://www.tms.org/>

简介 总部设在美国,是一个以矿物材料加工处理工程为主、兼顾矿物材料基础及其应用研究的协会,下属7个专业委员会,成员遍布世界六大洲70余个国家和地区。

65. 美国粘土矿物学会 (Clay Minerals Society, 简称 CMS)

网址 <http://www.ingentaconnect.com/content/cms>

简介 成立于1962年,其前身是成立于1952年的美国国家科学院粘土矿物委员会。该协会的目标是促进粘土科学技术的研究与信息交流。其出版物涉及矿物学、结晶学、地球化学、沉积学、物理化学、胶体化学、制陶术、石油工程学以及土壤力学等内容。

66. 英国材料、矿物和采矿学会 (IOM3)

网址 <http://www.iom3.org/>

简介 2002年由材料学会(IOM)和矿业冶金协会(IMM)合并而成,目前已发展成为材料、矿物和矿业方面的一个国际权威机构。

67. 中国矿物岩石地球化学学会

网址 <http://www.csmpeg.org.cn/>

简介 成立于1978年,目前有专业委员会22个、工作委员会两个,每年开展学术活动和科普活动近10次。1981年代表中国加入国际矿物协会(IMA)和国际地球化学和宇宙化学协会(IAGC),是两组织的国家会员。学会出版物有《地球化学》、《Chinese Journal of Geochemistry》《岩石学报》、《矿物学报》、《矿物岩石地球化学通报》。

68. 中国地质学会

网址 <http://www.geosociety.org.cn>

简介 成立于1922年,目前有32个专业委员会、7个研究会、5个工作委员会,是国际地质科学联合会的成员组织。

69. 国际地质学联合会 IUGS

网址 <http://www.iugs.org/>

简介 是地质学界最大的国际组织,有118个国家和地区的成员,她通过支持与地球系统相关的基础科学研究,促进地球科学的发展,保护地球环境,合理使用天然资源,改善人类生活的质量;加强界对地质学的关注和提高地质学的教育水平。

70. 国际结晶学联合会 International Union of Crystallography (IUCr)

网址 <http://www.iucr.org>

简介 成立于1948年,目的是促进晶体学家的国际合作,促进晶体学研究成果的发表与交流,共同制定相关方法、单位、术语和符号的标准化。

71. 国际衍射数据中心 (International Centre for Diffraction Data (ICDD))

网址 <http://www.icdd.com>

简介 是粉末衍射界普遍熟悉的一个机构,所发行的粉末衍射数据库(Powder Diffraction File PDF)是最常用的物相鉴定的数据库,还编辑和发行杂志《粉末衍射》(Powder Diffraction)、《X射线分析进展》(Advances in X-ray Analysis)。

72. 美国晶体学协会 (ACA)

网址 <http://www.hwi.buffalo.edu/ACA/>

简介 成立于1949年,目的是促进晶体学家间的学术交流,推进晶体学和衍射试验、理论计算以及晶体结构研究方面的发展。

73. 英国晶体学协会 (BCA, British Crystallographic Association)

网址 <http://bca.cryst.bbk.ac.uk/bca/welcome.htm>

简介 成立于1982年,宗旨是推进晶体科学的公共教育以及晶体学交流。

附录2 常见矿物符号

B	
石榴石	Lct
白云母	Ms
白云石	Dol
板钛矿	Brk
C	
赤铁矿	Hem
磁铁矿	Mag
磁黄铁矿	Po
D	
单斜辉石	Cpx
单斜闪石	Cam
电气石	Tur
独居石	Mnz
F	
方沸石	Anl
方解石	Cal
方镁石	Per
方钠石	Sdl
方石英	Crs
方柱石	Scp
沸石	
符山石	Ves
斧石	Ax
G	
钙长石	An
钙铝榴石	Grs
钙钛矿	Prv
钙铁辉石	Hd
钙铁榴石	Adr
橄榄石	Ol
刚玉	Crn
高岭石	Kln
锆石	Zrn
铬铁矿	Chr
硅灰石	Wo
硅镁石	Hu

H	
海绿石	Glt
褐帘石	Aln
褐铁矿	Lm
黑云母	Bt
黑硬绿泥石	Stp
红钠闪石	Ktp
红柱石	And
滑石	Tlc
黄铁矿	Py
黄玉	Toz
辉石	Px
J	
钾长石	Kfs
尖晶石	Spl
金红石	Rt
金云母	Phl
堇青石	Crd
L	
蓝晶石	Ky
蓝闪石	Gln
锂电气石	Elb
锂辉石	Spd
锂云母	Lpd
粒硅镁石	Chn
利蛇纹石	Lz
磷灰石	Ap
磷石英	Trd
菱镁矿	Mgs
菱锰矿	Rds
菱铁矿	Sd
绿辉石	Omp
绿帘石	Ep
绿泥石	Chl
绿柱石	Brl
M	
镁电气石	Drv
镁橄榄石	Fo

镁铝榴石	Prp
镁铁闪石	Cum
蒙脱石	Mnt
锰铝榴石	Sps
N	
钠长石	Ab
钠闪石	Rbk
钠铁闪石	Arf
钠云母	Pg
霓辉石	Agt
P	
片沸石	Hul
葡萄石	Prh
普通辉石	Aug
普通角闪石	Hbl
Q	
浅闪石	Ed
蔷薇辉石	Rdn
R	
锐钛矿	Ant
S	
闪锌矿	Sp
蛇纹石	Srp
十字石	St
石膏	Gp
石榴子石	Grt
石墨	Gr
石英	Qtz
水镁石	Brc
T	
钛铁矿	Ilm
碳钡矿	Wth
碳酸镧矿	Str
天青石	Cls
铁白云石	Ank
铁橄榄石	Fa
铁铝榴石	Alm
铁闪石	Gru

透长石	Sa
透辉石	Di
透闪石	Tr
W	
顽火辉石	En
微斜长石	Mc
文石	Arg
X	
锡石	Cst
矽线石	Sil
霞石	Ne
纤蛇纹石	Ctl
斜长石	Pl
斜方辉石	Opx
斜方闪石	Oam
楣石	Spn
Y	
阳起石	Act
叶蜡石	Prl
叶蛇纹石	Atg
易变辉石	Pgt
萤石	Fl
硬绿泥石	Cld
硬石膏	Anh
硬水铝石	Dsp
硬玉	Jd
硬柱石	Lws
黝帘石	Zo
鱼眼石	Apo
Z	
正长石	Or
直闪石	Ath
蛭石	Vrm
重晶石	Brt
锺辉石	Acm
浊沸石	Lmt

(据 Kretz, R., 1983)

结晶学与矿物学

JIEJINGXUE YU KUANGWUXUE

ISBN 978-7-116-05679-4



9 787116 056794 >

定价：31.80 元



地球科学论坛

bbs.geokx.com