

粘土矿物与土壤

許冀泉編

地质出版社

粘土矿物与土壤

許冀泉編

地质出版社

1956·北京

本書為中國科學院土壤研究所許冀泉同志綜合許多國內外著作而編寫的。

本書內容包括：粘土礦物學的初期發展簡史，粘土礦物與矽酸鹽礦物的關係，岩石風化與土壤粘土礦物的形成，次生粘土礦物的演變規律及分類系統、粘土礦物的物理性質和化學性質、粘土礦物礦床的形成和人工合成、土壤中的粘土礦物及土壤粘土礦物學的研究對農業實踐的意義等問題，在敘述時並引用了許多我國實際材料及新的概念。

此書實為土壤工作者、農業工作、礦物鑑定工作者及勘探粘土礦床的人們的一本好的參考書。

粘土矿物与土壤

編 者	許 冀 泉
出版者	地 質 出 版 社 北京宣武門外永光寺西街3号 北京市書刊出版業營業許可證出字第050号
發行者	新 華 書 店
印刷者	地 質 印 刷 厂 北京廣安門內教子胡同甲32号

編 輯：榮靈璧 孔亮志 技術編輯：張華元
校 對：馬志正

印數(京)1—4,800冊 1956年11月北京第1版
開本31"×43" 1956年12月第1次印刷
字數110,000字 印張51/25
定價(10)0.75元

目 錄

前 言	5
一、粘土礦物學的初期發展簡史	7
二、粘土礦物與矽酸鹽類礦物	13
1. 矽酸鹽類礦物的結晶構造	14
2. 層狀矽酸鹽類和鋁矽酸鹽的構造	20
三、岩石的風化與土壤粘土礦物的形成	29
1. 地殼的組成	29
2. 大氣圈和水圈與岩石圈的相互作用	29
3. 礦物怎樣變化	33
4. 生物圈與地殼的相互作用	35
5. 生物學小循環和地質學大循環的對立和鬥爭	38
四、次生粘土礦物的演變規律和分類系統	41
1. 次生粘土礦物的風化順序	41
2. 粘土礦物的分類系統	44
五、粘土礦物的理化性質	46
1. 雲母和水化雲母組	47
2. 蒙脫土組	54
3. 高嶺土組	61
4. 蛭石 - 坡綫石	67
5. 埃洛石組	70
6. 混合層粘土礦物	75
7. 非晶質礦物	75
8. 粘土礦物的相貌	77
9. 粘土礦物的溶解度	80
10. 粘土礦物的密度	83
六、粘土礦物礦床的形成和人工合成	85
1. 粘土礦物的礦床	85

2. 粘土礦物的合成	86
七、土壤中的粘土礦物	88
1. 土壤粘土礦物的特征	88
2. 土壤中粘土礦物的分布	89
3. 土壤中的云母和水化云母	97
4. 土壤中的蒙脫土	98
5. 土壤中的高嶺土和埃洛石	99
6. 土壤中的混合層粘土礦物	100
7. 土壤中的氧化矽	102
8. 土壤中的氧化鐵	103
9. 土壤中的氧化鋁	103
10. 土壤中的碳酸鈣	104
八、土壤粘土礦物学的研究对農業实践的意义	105
参考文献	108
礦物名詞对照表	123

前 言

黏土是人們日常生活中接觸最多的最平常的東西，早在新石器時代，黏土就已被人類應用於制作各種器皿和建築材料，這是因為黏土的熔點高，濕潤時具有良好的可塑性，燒後又堅硬得象石頭一樣。

在我們的文化史上，陶業和農業有着同樣悠久輝煌的歷史。四千年前我們的祖先已進入了彩陶文化，到了漢代，在制陶的技術上已有很大的進步，作坯的陶車（也叫作“鈞”）就是在這時發明的。那時已大量開采高嶺土一類的黏土，經精選淘洗之後用來制造瓷器。後又經隋朝何稠改造陶窯提高了溫度，所以到唐宋時代我國瓷業已經非常發達，而且有大量產品輸出國外，使中國瓷器的名聲傳遍了整個世界。高嶺土——瓷器——中國成為三個同義語。

黏土主要是由高度分散的含水鋁矽酸鹽礦物——黏土礦物構成的。黏土礦物是多分散的體系，顆粒大多數在1微米以下，無法在普通顯微鏡下觀察到，所以被稱為隱晶質礦物，其大小在0.1—0.001微米的顆粒屬於膠體分散度的範圍，可稱為膠體礦物或膠狀分散礦物。但是，由於黏土礦物的化學性質和結晶構造特殊，較大于0.1微米的顆粒，雖未達平常的所謂膠體分散度，也具有活潑的表面，能在一定介質中表現其膠體性質，特別是親水性較強的黏土礦物。因此，可以把 >0.1 微米而具有膠體性質的黏土顆粒稱為准膠體部分（предколлоидный фракция）。各種黏土礦物的成分變動很大，所以黏土不僅具有可塑性，而且還有膠體矽酸鹽類礦物的其他可貴的性質。根據各種黏土的特性，在國民經濟各部門（陶瓷、耐火材料、磚瓦水泥等建築材料、鑽探、煉油、造紙、制鋁、鑄模等等）都已經廣泛應用它們了，而且可以料想到這種應用的範圍將日漸擴大。黏土是取之不尽的財富，全世界每年的消耗量已達數千萬噸。

黏土也是構成土壤的最重要成分之一。在土壤中，黏土礦物與土壤腐殖質密切地結合着，它們使土壤具備良好的可耕性和肥力，所以它

們構成土壤的“肉”。黏土礦物和土壤腐殖質都是土壤發育過程中的產物，它們在頗大程度上決定了土壤的一切理化性質。研究土壤黏土礦物的目的與任務和研究其他黏土礦物不同。研究土壤黏土礦物學是土壤學研究中不可分割的一部分，其任務是用正確的思想方法查明土壤黏土礦物的發生、發展和演變以及它們在各類土壤中的分布規律，研究其物理、化學的性質以及它們與土壤中其他組成成分之間的相互作用和相互關係，最後歸結到如何利用和改良土壤，保證農業生產不斷上升。

編者感到目前已出版了的土壤學、土質學、礦物學和一些有關的書籍中，雖然其他各方面的材料都敘述得很周詳也很深入，唯獨講到黏土礦物的章節就非常簡單，尤其遺憾的是這些書中往往存在着不少錯誤的觀念。同時，由於祖國大規模的經濟建設已經開始，非但在教學上感到黏土礦物的知識和內容過於貧乏，就是各有關工業部門和地質工程方面也都漸漸認識到這種知識的重要性。因此，我不願自己學識的淺薄，經驗的缺乏，盡自己的所能，嘗試着彌補這一點缺陷，採取較深近的文字，簡明扼要地寫成這本小冊子。希望通過它，把這個與我們關係如此密切的專門性科學理論，在全國普及開來，成為群眾性的常識。可是，由於各方面條件的限制，我不得不把一般土壤工作者和農業工作者作為本書的主要讀者，所以書中所談的也就偏重於土壤黏土礦物。當然，本書的某些內容，對於其他方面的有關工作同志，也是或多或少有益的。

在這本書中我只梗概地介紹黏土礦物的結晶構造、理化性質、成因和分類，但是我更希望在今後工作的基礎上，將黏土礦物的膠體特性及其與土壤腐殖質、粉粒、砂等的相互關係以及黏土礦物的物理化學研究方法等陸續寫出來，以供普及學術之需。

數年來在馬克思列寧主義和毛澤東思想的教導下，在師長們的熱心培養下，通過威廉士土壤學的學習和其他一些蘇聯文獻的閱讀，使我在這方面有了一些新的認識和體會，但限於自己的能力，以致在寫這小冊子時遇到許多困難，思想內容上都不夠完善，並且還可能有很不妥當和錯誤的地方，希望讀者們能給以多方面的指教。

“在大气和生物的共同作用下，……由于构成土壤和岩石的礦物簡單化和分解的結果而產生礦質吸收性复合体，与这同时，由于膠态水氧化矽、鋁和鉄（在有机物質密切配合下）相互凝聚而合成新的形成物，这种新的形成物不能当作是凝膠的簡單混合物”。

—K. K. 盖德罗益茨

一、粘土礦物学的初期發展簡史

簡短地介紹一下土壤黏土礦物学研究事業發展的初期情况是必要的。从这里可以了解到这門科学如何从尖銳而複雜的斗争中成長起來。土壤黏土礦物学中純膠体化学和純礦物学观念間的爭論，到今天还不能說已經妥善解决了。

土壤涵蓄着植物的养料，能吸收肥料中的臭气和有色物質的事实是古代的農民和農学家从生產的實踐中發現的。19世紀初，意大利啓蒙学者加查里（Gazzari, 1819）〔83〕^①所做的黏土吸收肥料的著名試驗，在土壤膠体科学的發展史上寫下了光輝的第一頁。后來，在植物生理学方面知道了植物在生長过程中需要吸收氮素。接着，在農業上也开始施用硫酸銨作为肥料，于是也引起了土壤学者研究銨被土壤吸收的兴趣。

1845年，湯姆普生（Thompson）〔185〕和魏（Way）〔194〕开始用各种土壤与銨、鈣的硫酸鹽、氯化物和磷酸鹽等進行吸收作用的試驗，作出了許多有价值的結果，查明了土壤吸收某些陽离子和陰离子的特性，并指出这些物質是被黏土吸收去的。到1852年，魏進一步研究了黏土物質的本性，認為土壤中可能有类似鈉、鉀、鋁的复矽酸鹽类存在，但是，由于当时对土壤組成成分的認識剛剛萌芽，作为一个化学家的魏，不免受他狹隘的观念所限，以致对土壤中的吸收作用作出純粹化学的不完全正确的結論。

①方括号內的阿拉伯数字是指本書所引用的參考文獻。

到了1858年，愛克翁（Eichhorn）〔81〕發現菱沸石（結晶的鈣鈉鋁矽酸鹽礦物）中的 Ca^{2+} 离子被 KCl 中的 K^{+} 离子所交換。愛克翁和魏的工作導出了这样的观念：土壤中的吸收性物質是屬於沸石类的。特別是到了后来，竟使勒姆別尔格（Leinberg, 1876）〔127〕錯誤地創議土壤中有沸石存在的論調。

植物生理学家諾普（Knop, 1868—1874）〔120—122〕提出了不同的意見，認為土壤中氫氧化鐵、氫氧化鋁和微細的矽酸等矽酸鹽的分解產物，可能与鹽基發生化學作用。并且他还指出，土壤吸收能力不与土壤中的黏土含量成正比例的关系。

19世紀末叶，膠体化学兴起，荷蘭著名学者万·別梅林（Van Thiemelen, 1888）〔48〕首先应用膠体化学的原理，通过有系統的研究，得出非常有价值的結論，他第一次指出，土壤吸收作用的膠体化学特性并不是普通純粹的化學反应。他認為土壤的无机膠体是膠質（非晶質）矽酸鹽类以及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SiO_2 的凝膠。

万·別梅林在他初期的工作中（1878, 1879）〔46, 47〕受了先輩学者的影响，曾認為土壤中的鹽基交換（吸收）作用是由于有沸石性的矽酸鹽的存在，并純粹用化學观念來解釋。但是，当他接受了膠体化学的新观念后，能够放棄陈旧的想法，因而为交換吸收作用的研究找到新的途徑。可惜，由于那时科学研究工具粗陋，无法洞悉膠体的內在結構，錯誤地認為膠体与晶体的区别就在于前者是非晶質，后者是結晶質，凡膠体都是非晶質的物質。因此，与土壤膠体吸收作用原理建立的同时，得出土壤黏土是非晶質的观念。

繼万·別梅林之后，斯帖列麥（Stremme, 1911）〔178〕認為土壤中交換性物質是結晶物質的变态——由構成黏土的非晶質矽酸与氧化鋁合成的水鋁英石，而不是沸石。

举世聞名的土壤膠体化学家 K. K. 盖德罗益茨^①也反对把沸石作

① K. K. 盖德罗益茨早期的工作中認為吸收性复合体的礦質部分是性質上类似于沸石的矽酸鹽，但不是等于沸石，倫琴射綫工作展开后，他也主張这就是高嶺石、蒙脫石、埃洛石等次生矽酸鹽。請參考 K. K. Гедройц: Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв. Избр. соч. Т. I, сельхозгиз, 1955.

为土壤的吸收性复合体，主張应全面地理解为土壤中的膠态分散化化合物的总体——礦質膠体（沸石性的矽酸鹽）、有机和有机礦質膠体（腐殖酸鹽的部分）。K.K. 盖德罗益茨院士根据这个正确的观念，对苏联土壤（特别是鹼土）的發生学和農業化学特性作出一系列創造性的貢獻。

沸石假說的动搖，進一步促成黏土的膠質观念的穩固。現在我們已經知道，这种观念仍是不完全正确的，黏土膠体中有非晶質的礦物，同时也有半晶質和晶質的礦物。

20世紀的歷史巨輪在不断地前進，蓬勃發展着的膠体化学在理論上已有了新的轉变，許多学者曾提出晶質膠体的假說。时代的光輝終于降臨了，1909年奧地利青年講師斐利克斯·柯尔鈕（Felix Cornu）〔72〕以驚人的才智，总结了前人的科学遺產，象閃电一样突然發出大胆的結論：“在地面上是膠体的世界；在地球深处則是晶体的王國”他明确地指出了土壤与地壳深处的礦物的根本差異，从而也无形中否定了沸石作为“土壤吸收性能載体”的可能性。不僅如此，某些膠体礦物的隱晶特性也已經在柯尔鈕的观念中萌芽了，他說凝膠在开始时是停留在非晶質的状态，然后，在晶化时，再轉变成具有一定化学組成的晶質礦物，例如凝膠狀高嶺石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 脫水轉变为晶質的高嶺石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。在这里，他已經把土壤膠体与晶質礦物联系在一起了。

柯尔鈕的声音衝破了礦物学界和土壤学界的沉寂，但是短促的年華如流星般消逝了。25歲的講師沒有來得及再磨礪自己的思想，担負起此刻已經降落在他肩头上的重任就長辞人世了。

在另一方面，某些礦物学家如勒·查狄乐（Le Chatelier）〔127〕和洛溫斯坦因（Lowenstein）〔130〕也曾在1887和1909年分別提出晶質膠态礦物的观念，認為土壤中的黏土是由种类不多的晶体極細的顆粒組成的。可惜由于沒有适当的工具來研究，缺乏正面的証据，沒有引起当时学者們的重視。

新的科学思想在旧时代里往往是難產的，經歷的道路总是迂迴曲折的。

1912年瑞士膠體化學家韋格涅爾 (Wiegner) [198] 及其學派又掀起了人造沸石的研究高潮，竭力提倡矽酸鹽與氫氧化鋁凝膠複合物的鹽基交換作用假說。就在這樣的氣氛下，把非晶質複合凝膠當作土壤膠體的觀念得以繼續保持很長久的時期。

但是，就在這時，科學上有一划時代的飛躍。1912年勞埃 (Max F.F. von Laue) 在慕尼黑大學發現了倫琴射綫在晶體上的繞射現象，揭破了“X射綫”的秘密。然而，要把倫琴射綫具體應用到晶體如此微細的黏土礦物的研究上，中間還存在着重重的障礙。經過 Г. Б. 烏里夫 (Вульф)、布拉格 (Bragg) 父子、德拜 (Debye)、雪萊 (Scherer) 和赫爾 (Hull) 等大師的努力，才奠定了礦物粉晶倫琴射綫分析法的基礎。

1923年哈定 (Hadding) [96] 在瑞典和1924年林奈 (Rinne) [164] 在德國分別發表了他們應用倫琴射綫于黏土分析的結果，證明一系列黏土的最細部分都是同一類的結晶物質。

大約在1924年，羅斯 (Ross) 和申農 (Shanon) [170] 應工業上的需要，用岩石顯微鏡和化學分析法艱辛地研究了膨脹土等一系列其他有用的黏土和各種土壤後，也肯定黏土物質大部分都有高的重屈折率，所以都屬於晶質化合物，而且它們的種類也有一定的限度，羅斯和申農將它們叫做“黏土礦物”。後來，他們又採用倫琴射綫分析證明他們以前的結論是對的。

1930年以後的最初數年，是黏土礦物學發展史上的黃金時代。由於生產實踐的需要，由於新工具的發明，黏土礦物學研究事業獲得了空前的繁榮。

鮑林 (L. Pauling, 1930) [158, 159] 發表了兩篇傑出的文章，成功地解決了層狀矽酸鹽類的結晶構造的複雜問題。他分析了水鋁石、水鎂石、方英石、雲母類、綠泥石、蛭蠟石、滑石和高嶺石，並指出所有這些化學成分極不相同的礦物，都具有類似的層狀構造，方英石、水鋁石或水鎂石就是構造的單元。

馬歇爾 (Marshall, 1930, 1931) [137, 138] 自1926年開始應用黏粒水懸浮體的電場雙折射現象，證明土壤的最細顆粒都是具有結晶

特性的。

漢德烈克斯和富瑞 (Hendricks and Fry, 1930) [98] 跟凱萊、多列和勃朗 (Kelley, Dore and Brown, 1931) [115] 相繼用倫琴射綫繞射分析証明土壤的最細部分是晶質的礦物，并且种类有限。

随后，格魯涅尔 (Gruner) [90—92] 在1932年和1933年也發表了高嶺土的三種同質多形變體——高嶺石、珍珠陶土和迪愷石的結晶構造。何夫曼、恩捷尔和威尔姆 (Hofmann, Endell and Wilm) [103] 在1933年詳細比較了濛脫石和叶蠟石的結晶構造之后，肯定了濛脫石与叶蠟石有類似的構造，只是濛脫石晶体 C 軸的高度，随水份的含量而变化很大。

从此以后，黏土礦物学的研究工作好象雨后春笋，世界各國都有許多学者致力于黏土礦物結晶構造的研究，新的觀念逐漸穩固地建立起來了。

虽然如此，土壤膠体化学家們对于黏土礦物学上这一新的成就很不重視，他們对于自己的純膠体化学的觀念固執不悞。

韋格涅尔 (1936) [199] 仍然从他过去研究人造沸石 (Permutites) 的离子交換性能出發，認為土壤中的交換性复合体是由三部分組成的：(1) 膠仁 (Kernel)，主要是水化氧化鋁和氧化矽構成，(2) 被膠仁吸附的陰离子層，(3) 被陰离子吸引在膠仁外面的交換性陽离子。

与这个陈腐的觀念相仿，自1925年到1940年，梅德生 (Mattson) [141] 热衷于土壤黏土、膨脫土、鉄鋁氫氧化物、矽酸膠体和腐殖酸膠体的膠体化学研究，發表了一系列論文和“定律”，把土壤膠体当作是氫氧化鉄、氫氧化鋁、矽酸和腐殖酸在等电点沉淀而成的非晶質复合凝膠，并用等电風化学說引人入勝地解釋了土壤的成育过程，在当时的學術思想界曾經風靡一时。梅德生那种片面的論調后来受到凱萊 (1943) [113] 和馬歇尔 (1949) [140] 等的批評。

然而，此后科学又走入新的迷途，土壤黏土的純粹礦物学觀念取得了統治地位，結果把土壤中确实与結晶質黏土礦物一起存在的非晶質膠体 (有机的和礦質的) 剝奪无余，把土壤黏土礦物連同土壤本身都当作是普通的礦物和岩石，尤其在欧美資本主义國家里，这种歪曲

事实的形而上学观念正在漫无边际地滋长着。

以辩证唯物主义为基础的先进的苏联土壤学教导我们，研究土壤黏土矿物的正确途径应该从土壤的发生学理论出发，把土壤当作是一个独立的歷史自然体，依其互相关系及其发展过程进行全面的研宄。唯有这样，土壤黏土矿物的真实性质才能被我们掌握，才能发挥出它在土壤学和农业上的应有作用。

二、粘土礦物与矽酸鹽类礦物^①

前面已經对黏土和土壤黏土礦物作了概括的叙述，在我們的头脑里应建立起这样的一种正确的观念：在土壤巾存在着固体、液体和气体三相，固体部分包含着粗粗細細的一系列顆粒，成为多分散的体系：这里面有有机物質也有礦物質，有非晶質的也有一定結晶構造的，它們都是土壤形成發育过程中的產物，相互之間处于不可分割的密切联系中。很可能，土壤黏土顆粒的核心是結晶的黏土礦物，外面包圍着非晶質均匀的膠膜，这些膠膜是由鉄錳氢氧化物、腐殖質、矽酸等組成。各种土壤中的黏土部分，無論是晶質、隱晶質的黏土礦物或是非晶質的膠膜，都随土壤所处的环境而有很大的变化。結晶質的黏土礦物只不过是土壤黏土中的一部分。

下面讓我們進一步來談談作为黏土顆粒核心的晶質黏土礦物的構造。

黏土礦物屬於矽酸鹽类礦物。矽酸鹽占自然界已知礦物种类总数1/3左右，据 B.N. 維尔納茨基院士和 A.E. 費尔斯曼院士的估計，矽酸鹽类占地壳重量的75%，此外，游离二氧化矽（石英等）占12.6%。組成这类礦物的主要元素有 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ ； Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Be^{2+} ； Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 B^{3+} ； Si^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} ； O^{2-} 、 F^- ；次要的元素有 Pb、Cs、Ba、Sr、Ph、Zn、Ni、CO、Cu、Bi、Sb、Cr、V、Sc、Y、Tr（稀土族）、Th、Sn、U、Nb、S、Cl、C、P 等。这些元素之間的組合，不能用平常的化学式來表示出其复雜的意义。过去曾把矽酸鹽分为正矽酸鹽、偏矽酸鹽和焦矽酸鹽等，实际上是沒有理論根据的。在目前，应从結晶化学的理論來說明矽酸鹽类的内部構造，这样做才是最合理的。粘土礦物与其他矽酸鹽有顯著的不同，因为它產生于低溫水热變質作用和風化成土作用。

①所述内容主要参考[5]、[58]、[87]、[140]、[160]。

1. 矽酸鹽类礦物的結晶構造

矽酸鹽类礦物的結晶構造，基本上決定于矽—氧离子（或原子）排列的方式。

結晶體中異電荷离子間的堆疊，是服從于所謂配位數的原則的。配位數就是在离子作用圈內可能堆疊的異電荷离子的數目，它決定于陰离子的半徑比率、离子的極化度和極化能力。离子半徑不是恒定不變的，一種离子在其外圍的異電荷离子的作用下發生變形，這就是所謂离子的極化。离子半徑愈大，電荷愈少，則离子愈易被極化。陰离子的半徑一般都較大而電荷不多，所以它們的極化度常很大。陽离子的半徑一般都較小而電荷又多，所以易使陰离子引起極化，換句話說，就是陽离子的極化能力較大。

为了不涉很複雜的理論，人們常常單拿半徑比率這一個因素來解釋配位數。陽离子半徑（ R_c ）和陰离子半徑（ R_a ）的比率及其应有的位數可用簡單的幾何原理導算出來（表 1）。

离子半徑比率与配位數

表 1

R_c/R_a	≥ 0	≥ 0.155	≥ 0.225	≥ 0.415	≥ 0.732	≥ 1
配位數	2	3	4	6	8	12

既然決定配位數的因素不僅一種，所以离子的配位數就有多种可能。以 O^{2-} 的离子半徑作為 $1.32 \text{ \AA}$ 時，各重要离子的半徑和各陽离子對 O^{2-} 陰离子的可能配位數如圖 1 所示。半徑以 $\text{\AA}$ （ 10^{-8} 厘米）為單位寫在下方；可能配位數寫在圓圈內。

Si^{4+} 是具有 4 價正電荷的离子，离子半徑為 $0.39 \text{ \AA}$ ， O^{2-} 是具有 2 價負電荷的离子，半徑是 $1.32 \text{ \AA}$ ，兩者半徑之比為 0.295 ，此值在 0.225 和 0.415 之間，所以 Si^{4+} 的最可能配位數是 4。正因為這樣，所以矽酸鹽中 Si^{4+} 离子總是被 4 個 O^{2-} 离子包在中心，組成陰离子團 $[SiO_4]^{4-}$ ， O^{2-} 离子的唯一穩定的排列就是四面體的形式（圖 2）。四面體中 $Si-O$ 的距離為 $1.62 \text{ \AA}$ ， $O-O$ 的距離為 $2.55 \text{ \AA}$ ，中心的空隙約為 $0.55 \text{ \AA}$ ，而四面體的高度約為 $4.93 \text{ \AA}$ 。每個 O^{2-} 离子以其 1 個

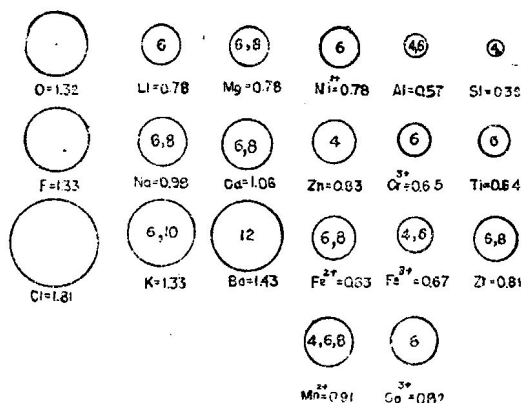
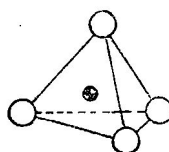


圖 1. 离子的相对大小和配位数



(甲)



(乙)

圖 2. 矽氧四面体
(圓圈是氧, 黑点是矽)

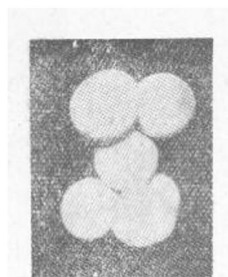
負荷与 Si^{4+} 結成極性相当大的共价鍵, 所以整个四面体还有 4 个剩余的負电荷。

矽氧四面体表面的每个氧离子, 由于有剩余的电荷, 所以都能通过另一 Si^{4+} 而組成另一些四面体。这样一來, 就能形成下面七种矽酸鹽类的晶形結構, 即單体構造、單群構造、鏈狀構造、層狀構造和骨架狀構造。

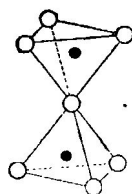
在矽酸鹽中, 陰离子团和陽离子之間是以离子鍵結合的。以共价鍵結合的矽氧离子的排列, 虽沒有一般典型离子晶体中的离子那样可以緊密堆叠, 但是共价鍵的結合能比离子鍵的結合能較大, 所以矽酸鹽类具有高的硬度、熔点和低的溶解度。

(1) 單体構造 就是單獨由一个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 結構單位形成的構造。过去所謂正矽酸鹽类即属于这一类, 如橄欖石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 、鋯石 ZrSiO_4 和柘榴石 $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ 等。这些礦物中的陽离子比起 O^{2-} 來是小的, 而且又是多价的, 所以結合力很強。因此, 單体構造的矽酸晶体內离子緊密排列, 即結晶良好而具有較高的硬度。

(2) 單群構造 在晶格中以独立的双四面体群 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、三角环群 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 、四角环群 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 、六角环群 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (圖 3, 4,

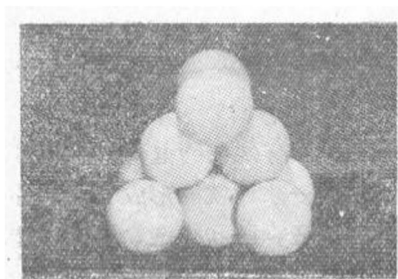


(甲)

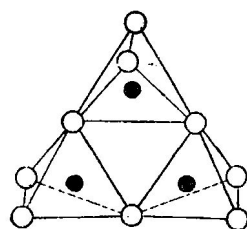


(乙)

圖 3. 双四面体群

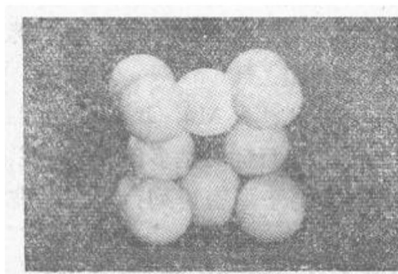


(甲)

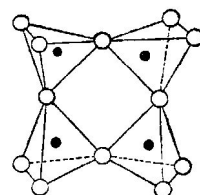


(乙)

圖 4. 三角环群



(甲)



(乙)

圖 5. 四角环群