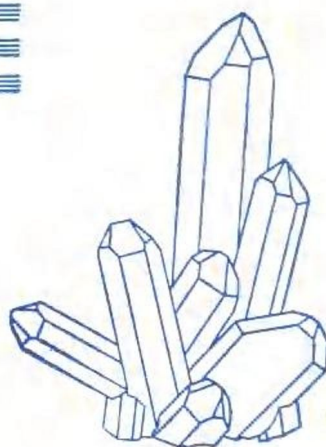


高等学校教材

矿物学导论

陈武 季寿元 编

KUANGWUXUE
DAOLUN



地质出版社

高等学校教材

矿物学导论

南京大学地质学系

陈武 季寿元 编

地质出版社

※ ※ ※

本书由曹正民、崔文元主审，经地质矿产部矿物学教材编审委员会
于1983年12月召开的全体会议审稿，同意作为高等学校教材出版。

※ ※ ※

高等学校教材
矿物学导论

南京大学地质学系

陈武 季寿元 编

*

责任编辑 赵其洲 杨洪钧

地质出版社出版

(北京西四)

妙峰山印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：787×1092¹/₁₆ 印张：19¹/₄ 字数：427,000

1985年5月北京第一版·1985年5月北京第一次印刷

印数：1—8,485册 定价：3.50元

统一书号：13038·教197

前 言

本书是《结晶学与矿物学》（南京大学地质学系岩矿教研室编著，地质出版社1978年出版）修订版的矿物学部分。它是按1980年审定通过的高等地质院校矿物岩石矿床地球化学专业和放射性矿产地质专业适用的结晶学-矿物学大纲进行修编的。

鉴于原书将结晶学和矿物学两门学科的内容合为一本教材，与有关专业的需要及本门学科发展的现状和趋向都不相适应，因此经有关部门同意后，这次将原书内容分为《结晶学导论》与《矿物学导论》两书分别出版。分开后，两书各自保持本身完整的独立体系，但彼此相互衔接。内容有重叠的个别章节则作了分工，两书各有侧重，以免雷同。

本书是在原书矿物学部分的基础上进行全面修改并重新编写而成。当时参加原书矿物学部分编写的人员除本书编者外，还有汪正然、罗谷风和林承毅同志。此修订版的绪言、第四章至第十五章、第十七章和第十九章由陈武执笔；第一章至第三章、第十六章和第十八章由季寿元执笔。在保证教学大纲要求的前提下，在取材上既力求少而精，又适当地增补或更新了某些内容。这样使全书的总版面字数比原书矿物学部分减少了大约三分之一。全书220多幅插图中，有一半是这次新增或更新的，而对沿用的原书插图大部分亦作了一些修改并重新予以清绘。

本书的修编工作是在南京大学教务处和地质系的领导下进行的。初稿于1983年9月初完成，并即油印寄送地质矿产部矿物学教材编审委员会全体编委及各兄弟院校。全稿由北京大学地质系曹正民、崔文元等同志负责主审；编委会于同年12月成都会议上对之进行了评审。修改稿最后由主审单位代表曹正民同志及应聘协助主审单位工作的兰州大学李万茂、河北地质学院陆慕孙同志负责审定。在整个修编过程中，许多兄弟单位及个人曾给予帮助或提出宝贵意见；南京大学地质系罗谷风同志自始至终参加了对修编稿的讨论和修改，并对插图作了详细的审阅；林承毅同志参加了第十八章的部分编写工作；郑意春同志承担了插图的清绘工作（所沿用的小部分基本上未作改动的原书插图由高秀英同志清绘）。对于所有为本书付出了辛勤劳动的同志，编者谨借此机会向他们表示衷心的感谢。

在本书的修编工作中，编者虽作了主观上的努力，但因限于水平，书中错误和不当之处在所难免，热忱希望同行们和读者们予以批评和指正。

编 者

1984年5月于南京大学地质学系

目 录

绪 言	1
第一章 矿物的化学组成	4
第一节 矿物的化学成分	4
第二节 类质同象	5
第三节 胶体矿物	10
第四节 水在矿物中的存在形式	12
第五节 矿物的化学式及其计算	14
第二章 矿物的形态	17
第一节 晶体习性和类型	17
第二节 矿物集合体的形态	18
第三章 矿物的物理性质	22
第一节 矿物的比重	22
第二节 矿物的硬度	24
第三节 矿物的解理、裂理和断口	27
一、矿物的解理	27
二、矿物的裂理	29
三、矿物的断口	29
第四节 矿物的弹性、挠性、延展性和脆性	30
一、矿物的弹性	30
二、矿物的挠性	30
三、矿物的延展性	31
四、矿物的脆性	31
第五节 矿物的透明度和光泽	31
一、矿物的透明度	31
二、矿物的光泽	32
第六节 矿物的颜色、条痕和发光性	34
一、矿物的颜色	34
二、矿物的条痕	37
三、矿物的透明度、光泽和颜色间的相互关系	37
四、矿物的发光性	38
第七节 矿物的磁性	39
第八节 矿物的压电性和焦电性	40
一、矿物的压电性	40
二、矿物的焦电性	40
第四章 矿物的成因	41
第一节 地壳中化学元素的丰度与矿物形成的关系	41
第二节 形成矿物的主要地质作用	42

一、岩浆作用	42
二、伟晶作用	43
三、热液作用	44
四、接触变质作用	45
五、区域变质作用	46
六、风化作用	46
七、沉积作用	47
第三节 矿物形成的方式和条件	47
一、矿物形成的方式	47
二、矿物形成的条件	48
第四节 矿物的形成顺序、世代、共生和伴生	50
一、矿物的形成顺序	50
二、矿物的世代	51
三、矿物的共生和伴生	51
第五节 矿物的标型性	52
一、标型矿物	52
二、矿物的标型特征	52
第六节 矿物的变化	53
第五章 矿物的分类和命名	55
第一节 矿物种及其名称	55
第二节 矿物的分类	56
第三节 本教材的矿物分类	57
第四节 矿物的命名	58
第六章 自然元素矿物	60
第一节 概述	60
第二节 分述	61
一、自然铂族：自然铂	61
二、自然铜族：自然铜、自然银、自然金	62
三、自然铋族：自然铋	64
四、自然硫族：自然硫	65
五、金刚石-石墨族：金刚石、石墨	66
第七章 硫化物及其类似化合物	70
第一节 概述	70
第二节 单硫化物及其类似化合物分述	73
一、辉银矿族：辉银矿、螺硫银矿	73
二、辉铜矿族：辉铜矿	74
三、方铅矿族：方铅矿	75
四、闪锌矿-纤锌矿族：闪锌矿、纤锌矿、硫镉矿	76
五、辰砂族：辰砂	79
六、磁黄铁矿族：磁黄铁矿、红镍矿	80
七、镍黄铁矿族：镍黄铁矿	82

八、黄铜矿族：黄铜矿、黄锡矿	83
九、斑铜矿族：斑铜矿	85
十、辉锑矿族：辉锑矿、辉铋矿	87
十一、雌黄族：雌黄	87
十二、雄黄族：雄黄	88
十三、辉钼矿族：辉钼矿	89
十四、铜蓝族：铜蓝	90
第三节 双硫化物及其类似化合物分述	91
一、黄铁矿-白铁矿族：黄铁矿、白铁矿	92
二、辉砷钴矿-毒砂族：辉砷钴矿、毒砂	95
第四节 硫盐矿物分述	97
一、淡红银矿族：淡红银矿、浓红银矿	98
二、脆硫锑铅矿族：脆硫锑铅矿	99
三、黝铜矿族：黝铜矿、砷黝铜矿	100
第八章 卤素化合物	102
第一节 概述	102
第二节 氟化物分述	103
一、萤石族：萤石	103
二、冰晶石族：冰晶石	104
第三节 氯化物分述	105
一、石盐族：石盐、钾盐	105
二、光卤石族：光卤石	106
三、角银矿族：角银矿	107
第九章 氧化物和氢氧化物	108
第一节 概述	108
第二节 简单氧化物分述	110
一、赤铜矿族：赤铜矿	110
二、刚玉族：刚玉、赤铁矿	110
三、金红石族：金红石、板钛矿、锐钛矿、锡石、软锰矿	112
四、晶质铀矿族：晶质铀矿	117
五、石英族：石英、鳞石英、方石英、蛋白石	117
第三节 复杂氧化物分述	125
一、钛铁矿族：钛铁矿	125
二、钙钛矿族：钙钛矿	126
三、尖晶石族：尖晶石、磁铁矿、铬铁矿	127
四、黑钨矿族：黑钨矿、钨锰矿、钨铁矿	130
五、褐钨铋矿族：褐钨铋矿、黄钨钼矿	132
六、铌铁矿族：铌铁矿、钽铁矿	132
七、易解石族：易解石	133
八、黑稀金矿族：黑稀金矿、复稀金矿	134
九、烧绿石族：烧绿石、细晶石	135
第四节 氢氧化物分述	136

一、水镁石族：水镁石	136
二、三水铝石族：三水铝石	136
三、一水硬铝石族：一水硬铝石、一水软铝石	137
四、针铁矿族：针铁矿、纤铁矿	139
五、水锰矿族：水锰矿	140
六、硬锰矿族：硬锰矿	140
第十章 硝酸盐	142
第一节 概述	142
第二节 分述	142
硝石族：钠硝石、钾硝石	142
第十一章 碳酸盐	144
第一节 概述	144
第二节 分述	145
一、方解石-文石族：方解石、菱镁矿、菱锌矿、菱锰矿；菱铁矿、文石、碳酸锶矿、 白铅矿、碳酸钡矿	147
二、白云石族：白云石	153
三、孔雀石族：孔雀石、蓝铜矿	154
四、氟碳铈矿族：氟碳铈矿	155
第十二章 硫酸盐	157
第一节 概述	157
第二节 分述	158
一、重晶石族：重晶石、天青石、铅矾	158
二、硬石膏族：硬石膏	160
三、石膏族：石膏	161
四、芒硝族：芒硝	162
五、胆矾族：胆矾	162
六、水绿矾族：水绿矾	163
七、明矾石族：明矾石、黄钾铁矾	164
第十三章 铬酸盐	166
第一节 概述	166
第二节 分述	166
铬铅矿族：铬铅矿	166
第十四章 钨酸盐和钼酸盐	168
第一节 概述	168
第二节 分述	169
一、白钨矿族：白钨矿	169
二、钼铅矿族：钼铅矿	170
第十五章 磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐	171
第一节 概述	171
第二节 分述	172
一、独居石族：独居石	172

二、磷灰石族：磷灰石、磷氯铅矿、砷铅矿、钒铅矿	173
三、臭葱石族：臭葱石	175
四、绿松石族：绿松石	176
五、蓝铁矿族：蓝铁矿、钴华、镍华	176
六、铜铀云母族：铜铀云母、钙铀云母	177
七、钒钾铀矿族：钒钾铀矿	179
第十六章 硅酸盐	180
第一节 概述	180
第二节 岛状结构硅酸盐分述	188
一、锆石族：锆石	188
二、橄榄石族：橄榄石	190
三、蓝晶石族：蓝晶石、红柱石、矽线石	191
四、石榴子石族：铁铝榴石、钙铁榴石、镁铝榴石、锰铝榴石、钙铝榴石、钙铬榴石	194
五、黄晶族：黄晶	197
六、十字石族：十字石	198
七、硬绿泥石族：硬绿泥石	199
八、楣石族：楣石	199
九、绿帘石族：黝帘石、斜黝帘石、绿帘石、褐帘石	200
十、符山石族：符山石	203
第三节 环状结构硅酸盐分述	204
一、绿柱石族：绿柱石	204
二、堇青石族：堇青石	205
三、电气石族：锂电气石、黑电气石、镁电气石	206
第四节 链状结构硅酸盐分述	207
一、辉石族：顽火辉石、古铜辉石、紫苏辉石；透辉石、钙铁辉石、普通辉石、霓石、霓辉石、硬玉、锂辉石	208
二、硅灰石族：硅灰石	215
三、蔷薇辉石族：蔷薇辉石	215
四、角闪石族：直闪石、铝直闪石；透闪石、阳起石、普通角闪石、蓝闪石、钠闪石	216
第五节 层状结构硅酸盐分述	221
一、蛇纹石-高岭石族：蛇纹石；高岭石、埃洛石、硅孔雀石	225
二、滑石-叶蜡石族：滑石；叶蜡石	229
三、蒙脱石-皂石族：蒙脱石	230
四、蛭石族：蛭石	232
五、云母族：金云母、黑云母、羟铁云母、白云母、鳞云母、铁锂云母	233
六、伊利石族：伊利石	239
七、绿泥石族：绿泥石	240
八、葡萄石族：葡萄石	242
第六节 架状结构硅酸盐分述	242
一、长石族：透长石、正长石、微斜长石、冰长石、天河石、歪长石；钠长石、奥长石、中长石、拉长石、培长石、钙长石	244
二、霞石族：霞石	254

三、石榴石族：石榴石	255
四、方钠石族：方钠石、黝方石、蓝方石、香花石	256
五、方柱石族：方柱石	258
六、沸石族：钠沸石、菱沸石、片沸石、束沸石	259
第十七章 硼酸盐	265
第一节 概述	265
第二节 分述	266
一、硼镁铁矿族：硼镁铁矿	266
二、硼镁石族：硼镁石	267
三、硼砂族：硼砂	267
四、方硼石族：方硼石	268
第十八章 矿物的测试和研究方法简介	270
第一节 矿物的分离	270
第二节 矿物比重的测定	271
一、扭力天平法	271
二、乔莱弹簧秤法	272
三、比重瓶法	272
四、重液悬浮法	273
五、有机液体介质称量法	274
六、X射线测定法	275
第三节 红外吸收光谱	275
第四节 热分析	276
第五节 粉晶X射线物相分析	277
第六节 电子显微镜研究法	279
第七节 电子探针X射线微区分析	282
第八节 复杂硅酸盐矿物化学式的计算	284
第十九章 矿物共生组合	288
第一节 岩浆作用的矿物共生组合	288
第二节 伟晶作用的矿物共生组合	289
第三节 热液作用的矿物共生组合	290
第四节 接触交代作用的矿物共生组合	290
第五节 热变质作用的矿物共生组合	292
第六节 区域变质作用的矿物共生组合	292
第七节 风化作用的矿物共生组合	293
一、岩石风化壳的矿物共生组合	293
二、金属矿床氧化带的矿物共生组合	294
第八节 化学沉积作用的矿物共生组合	294
一、结晶沉淀所形成的矿物共生组合	294
二、胶体沉淀所形成的矿物共生组合	295
第九节 机械沉积的砂矿矿物组合	295
主要参考书	296

绪 言

矿物学是研究矿物的一门自然科学，它是地质学科的重要分支之一。

矿物的概念是人类在从事采矿、冶炼的生产实践过程中产生的。在早期的原始概念中，就是把采矿过程中采掘出来的未经加工的天然物体称为矿物。但是，随着人类社会生产活动的不断进展，人们对自然的认识在逐步深化，矿物的概念也不断地有所发展。

现在一般认为，**矿物是指：**由地质作用所形成的结晶态的天然化合物或单质，它们具有均匀且相对固定的化学组成和确定的晶体结构；它们在一定的物理化学条件范围内稳定，是组成岩石和矿石的基本单元。根据这一概念，极少数由地质作用所形成的非晶质的天然化合物或单质，则称为准矿物(mineraloid)，但随着地质年代的推移，它们将会转变成结晶态的矿物。此外，以液态存在的水银、水和以气态存在的 CO_2 等均不归入矿物的范畴。

根据1983年的资料，已发现的矿物种数（不包括亚种）约有3000种，其中绝大多数是无机物，如金刚石C、黄铁矿 FeS_2 、方解石 CaCO_3 等均是；有机矿物如草酸钙石 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等，为数仅有几十种，而且都极少见，在矿物中不占任何重要的地位。

矿物不是固定不变的。相对于形成时的条件而言，当所处的地质环境改变到一定程度时，已形成的矿物便将发生相应的变化，改组成能在新的物理化学条件下稳定的矿物。所以，矿物是地球演化过程中化学元素运动和存在的一种形式。

目前人们所能直接观察到的矿物，基本上都产自地壳的岩石圈中，它们组成各种岩石（包括尚未固结的沉积物）和矿石。所以，矿物是构成岩层、岩体、矿体等各种地质体的基本单元。

近年来，矿物学研究的范围已由地壳扩大到地幔，有关这方面的研究正在发展成为地幔矿物学。此外，对陨石和月岩研究的结果表明，组成陨石和月岩的物质，大多数与存在于地壳中的矿物完全相同，少数在地壳中尚未发现，但推测可能在壳下层也有存在。所以，实践证明，矿物已经不仅仅是地壳和壳下层中化学元素运动和存在的一种形式，而且也是其它一些天体中化学元素运动和存在的形式之一。有关这方面的研究正在发展成为宇宙矿物学。显然，它将促使矿物的概念进一步继续向前发展。

由于矿物应当是天然形成的产物，因此，一般所称的矿物都不包括由人工方法制成的化合物或单质。但是，由于生产迅速发展的需要，目前在工厂和实验室中正在生产和试制着不少与天然矿物相同或类同的人造“矿物”，例如人造金刚石、人造压电石英等等。这类“矿物”特别称为人工合成矿物或人造矿物。

矿物学 具体研究矿物的化学组成、内部结构、外表形态、物理性质和化学性质、在地质作用过程中形成和变化的条件等诸方面的现象和规律，以及它们相互的内在联系；在此基础上，为开发工农业生产和国防建设所需的矿物原料及其合理综合利用，以及寻找应用于尖端技术的矿物材料，提供必要和充分的依据。同时，也为探索并阐明地壳及壳下层以至其它天体的物质组成及演化规律，提供重要的信息。

由于矿物中绝大多数都是晶质矿物，也就是由地质作用所形成的天然晶体，因此，在矿物学的许多方面都不能不涉及到结晶学的问题。结晶学的一系列内容，主要是晶体外形上的几何性质、晶体的内部结构、物理性质及其与化学组成间的关系等，则是矿物学的一个重要组成部分。

另一方面，由于矿物是组成岩石和矿石的基本单元，因此，矿物学与岩石学及矿床学的关系显然是极为密切的。对于造岩矿物和矿石矿物的鉴定、利用等，一直是矿物学的重要课题之一；而岩石、矿床成因的探讨和各种有用矿物赋存规律的研究，也是主要以矿物成因的探讨为基础的。以地球中化学元素的分布、迁移、分散和富集规律为主要内容的地球化学，主要是在矿物学以及岩石学、矿床学等学科提供实际材料的基础上，联系其它有关学科的内容而发展起来的，矿物至今仍是它的重要研究对象。其它的地质学科，包括水文地质学、工程地质学、构造地质学、地震学以及古生物学、地史学等，也都无不与矿物学有着一定的联系。

矿物学除了与各地质学科有着直接的关系外，还与其它的一些基础学科，特别是化学和物理学有着紧密的联系。这些学科为研究矿物的各方面性质提供了理论基础和实验手段。尤其是近年来，近代物理学和化学方面的理论和实验技术在矿物学上逐步普遍应用，正使矿物学的内容经历着深刻的变化。

矿物学的产生和发展是人类长期生产实践的成果。随着社会生产力的不断发展，矿物学也在不断地发展着。十九世纪中叶，偏光显微镜应用于矿物的鉴定和研究，对矿物学的发展起了极大的推动作用，导致了矿物学的第一次变革；从二十世纪十年代初开始，由于X射线晶体结构分析的应用，认识到了矿物的化学成分与晶体结构之间的统一关系，从而使矿物学发生了第二次变革；三十年代以来，对矿物形成的物理化学条件及相平衡的研究，引起了矿物学发展史上的第三次变革。最近二十年来，由于物理学、化学中的一些近代理论如晶体场理论、配位场理论、分子轨道理论、能带理论被应用于矿物学研究；一系列电子光学和激光测试技术的引入；各种波谱学手段的建立；矿物热力学性质数据测定新技术，特别是高温超高压等实验技术的实现；电子计算机技术的配合使用，等等，促使矿物学发生了全面深刻的变化，导致矿物学的第四次变革，使矿物学进入近代矿物学阶段。

我国是世界上从事采矿事业最早的国家之一。在我国历代的书籍中，有关矿物方面的分散记载常有所见，其中以《山海经》为我国有矿物记载的最古老书籍。书中记载17种矿物名称及其产地。该书比希腊人提奥弗拉斯特(Theophrastus公元前372年至前287年)的《石头论》还要早，因而《山海经》被认为是世界上载有矿物的最古老著作。此外，我国历代的药物学书都有矿物的记述，至明朝李时珍所编著的《本草纲目》，则集其大成。他把药用矿物分为金、玉、石、卤四类，总称为金石部，共有矿物名称161个。他对矿物进行了比较详细的考证，不仅记述了矿物的特征及其鉴别的方法，并且还记述了产地、产状和医药效用。但由于长期的封建统治和半封建半殖民地制度的束缚，我国矿物学与其它科学一样没有能够得到应有的发展。从二十世纪初期至解放前夕，一些前辈地质学家在艰难的条件下，对我国矿物学的某些研究方面做出了一定的成果。

解放以来，随着地质找矿和采矿事业的突飞猛进，我国矿物学的研究也迅速发展。自1957年我国第一个新矿物香花石问世后，至八十年代初，在国内各种杂志中作过报导的我国发现的“新矿物”已有90多种，已经国际矿物学会表决通过的新矿物近30种，这些矿物的研

究程度一般已达到了世界水平；新测定了30余种矿物的晶体结构；编写出版了几个地区的区域矿物志和多种矿物学专著。此外，在矿物物理、矿物成因、矿物合成和晶体生长等方面均取得了一定的成绩。最近十年来开展的陨石矿物的研究，也取得了丰硕的成果。

矿物学作为地质学系的专业基础课程，它在专业学习中占有重要的地位。只有在学好它的基础上，才有可能学好岩石学、矿床学、地球化学等一系列后续课程。为了牢固掌握矿物学的基础理论和基本知识，又必须重视结晶学、数学、物理学、化学等课程的学习。在学习中必须坚持理论和实践的统一，要敢于在自己的实践中检验书本上的理论，并发现和纠正它们的不完全性和错误，不断地总结经验，有所发明和创造，为我国早日实现四个现代化，赶超世界先进水平而努力奋斗。

第一章 矿物的化学组成

从矿物的定义中可知矿物的化学组成及晶体结构以及相应的各种物理性质和有关数据是确定一个矿物的最重要依据。根据国际新矿物与矿物命名委员会的规定,一个新矿物能否被确认,主要取决于上述数据是否得到满足。即便是在晶体结构暂时还不能确定,某些数据尚不能测得的条件下,也得首先提供可以信赖的化学组成以及可靠的X射线粉晶数据,才能给予确认。由此可知矿物的化学组成是确定一个矿物的基本依据之一。

就矿物资源的利用而言,大多数硫化物、氧化物和自然元素以及金属互化物等矿物是从中提取有价值的金属元素的。例如从黄铜矿 CuFeS_2 中提取Cu等。

除了少数有机矿物外,绝大多数的矿物都是无机化合物或自然元素,它们的化学组成服从定比定律和倍比定律。

本章将叙述矿物化学组成方面的一般规律。由于矿物化学组成上有一定的可变性,这种可变性大部分受到类质同象置换规律的制约,因此将侧重介绍这部分内容。又鉴于胶体矿物在成分上有一定的特殊性,而水的存在形式又有多多样性,所以本章将以一定的篇幅介绍这些方面的内容。最后还将介绍矿物化学式的计算。这方面的内容将分成两部分,这里只介绍组成成分比较简单的,而比较复杂的部分,由于涉及到有关矿物的晶体化学知识,将在第十八章中再举例加以介绍。

第一节 矿物的化学成分

矿物中的元素主要是以组成化合物的形式出现,但也有20种左右的化学元素能以单质形式存在,构成自然元素矿物和金属互化物。

矿物的化学组成有相对的固定性。例如金刚石和水晶,它们几乎是由纯净的C和 SiO_2 组成的,用一般分析方法很难检测出其中所含的其它微量元素。但是采用现代化的测试手段,则可分辨出金刚石中常含N,水晶中也可含有一定数量的Al,只不过存在量甚微,要以ppm甚至ppb来计算。通常人们将这种矿物称做成分固定的矿物。这就是说,它们的组成比较稳定,变化幅度很小。但是自然界中许多矿物的组成成分,并不是固定不变的,而是有一定的变化幅度,这主要是由于类质同象置换的缘故。在类质同象混晶中,矿物成分的变异,将遵守类质同象置换的一些规则。有关这方面的内容,将在下一节中详加介绍。

矿物的化学组成可以用一定的化学式表示出来。例如金刚石为C,黄铜矿为 CuFeS_2 ,白云石为 $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$,橄榄石为 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 等。化学式中圆括号内以逗号分开的元素,表示是成类质同象置换关系的元素。如果有精确的化学分析数据,能够求得二者的含量比时,则可在右下脚注出,如 $(\text{Mg}_{0.873}\text{Fe}_{1.127})_{2.002}[\text{SiO}_4]$,表示这一橄榄石中镁和铁各自的含量。如果将彼此能以类质同象置换的元素当成一个整体看,仍然是遵守定比定律和倍比定律的。由于分析中所出现的误差,可以使含量偏离理想的数值。需要注意的是类质同象混晶与复化合物或复盐不同。例如白云石 $\text{MgCa}[\text{CO}_3]_2$ 是复盐,相应的单盐是 CaCO_3 ,

和 MgCO_3 。在白云石晶体结构中, Ca和Mg各占有自己的晶位, 不能任意置换。但是橄榄石就不能视之为 Fe_2SiO_4 和 Mg_2SiO_4 的复盐, 因为晶体结构中Mg和Fe占有同样的晶位, 这种晶位属同一等效位置。

矿物化学成分的可变情况, 除了上述的类质同象置换外, 还能出现其它方式。例如阳离子的可交换性。这种现象在一些结晶格架较松, 内部有层间空隙的层状或内部有孔道的架状结构硅酸盐矿物中尤为常见。大家知道粘土矿物中的蒙脱石, 层间通常含 Ca^{2+} , 如果将这种蒙脱石置放在含 Na^+ 或含 K^+ 的溶液中, 那么 Na^+ 或 K^+ 就可以进入晶格, 将原来存在的 Ca^{2+} 离子置换出来, 而且是以2:1的方式进行的, 即 2Na^+ 或 2K^+ 置换一个 Ca^{2+} 。从广义讲, 这也是一种类质同象置换关系。但是这种置换是有条件的, 那就是在晶体结构中要有一定的空间。还有一种现象, 那就是在蒙脱石的层间可以吸附有机物质, 所以蒙脱石具有漂白性能。这种现象就很难用一般的类质同象概念加以解释。又如所谓的沸石水或层间水, 通常也都视之为矿物组成成分中不可缺少的一部分而不同于一般所说的吸附水。它们的含量也是可变的。详细情况将在本章第四节中加以叙述。

前面叙述过的情况, 表明矿物中各组份之间均有一定的化合比。无论是类质同象置换或者是阳离子交换, 从整体上看, 均受到上述定律的制约。但是另有一些矿物, 它们的化学式中出现变价元素, 在它们形成过程中, 会处在不同的氧化还原条件下, 因而变价元素的价态就会发生变化。例如方铁矿 Fe_{1-x}O 中的Fe/O, 不等于1, 而是 <1 的数值, 即Fe的原子数比O的原子数略少一些, 而且有一定的变化幅度。各地所产的同种矿物可以有少许不同, 甚至在同一个矿体里, 也会因所在的环境、生成的先后不同而有出入。这类矿物为数不多, 可以称为非整比化合物矿物(nonstoichiometric compound minerals)。x值的高低反映了矿物形成时的氧化还原条件。所以地质工作者可以利用它作为判断矿物形成时氧逸度大小的指示矿物。

不论是由什么样的组份所组成的矿物, 在其化学式中, 所有阳离子的总正电荷数必将与所有阴离子的总负电荷数相等, 从而达到正负电荷的平衡。这也与其它化合物一样是必须遵循的规律。

大多数元素具有几个同位素, 在矿物的化学组成中, 往往不考虑同位素情况。有的元素属于放射性同位素, 它会自发地蜕变, 放出 α 粒子而转化成其它元素。这也是引起矿物组成成分可变的原因之一。含放射性同位素的矿物, 叫做放射性矿物, 通常是指铀钍矿物。如果矿物组成中仅含有少许放射性元素时, 这种矿物称做含放射性元素矿物。

第二节 类质同象

类质同象是矿物中广泛存在的一种现象, 已如前述。

类质同象(isomorphism)的原意是“同形性”, 1819年由密契里希(Mitscherlich)首先创立。如果两种物质的对称性相同, 相应面角相近, 同时组成成分也相似时, 这两种物质便构成类质同象。在由同种酸根和同族金属阳离子所组成的化合物中, 尤为常见。比如由酸根 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 及金属阳离子 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 所形成的重晶石 $\text{Ba}[\text{SO}_4]$ 、天青石 $\text{Sr}[\text{SO}_4]$ 和铅矾 $\text{Pb}[\text{SO}_4]$ 这三个矿物, 天青石或铅矾可以看成是 Sr^{2+} 或 Pb^{2+} 一对一地置换了重晶石中的 Ba^{2+} 而形成的; 它们的对称型(*mmm*)和晶系(正交晶系)相同, $(110) \wedge (\bar{1}\bar{1}0)$ 的面角

分别为 $78^{\circ}22'30''$ 、 $75^{\circ}50'$ 和 $76^{\circ}16'30''$ 。所以这三个矿物便被认为是类质同象系列。

自从X射线用于晶体结构分析以后，人们掌握了晶体结构的知识。这时对类质同象的认识便不再单纯以形态的相同和组成成分的相似作为基础，而是以晶体结构作为基础了。

现在人们对**类质同象**的理解是指：物质结晶时，其晶体结构中本应由某种质点（离子、原子或其它质点）所占的晶位，一部分或全部被晶体化学性质相似的其它质点所占据，共同结晶成均匀的单相**混含晶体**（或称**混晶**）的现象。如果原有质点为A，置换质点为B所形成的类质同象混晶，既含A又含B。但其间各自所占的份额可以不同，以不同含量比所形成的一系列在成分上彼此不同但为连续变化的混晶，称为**类质同象系列**。这一系列混晶显然具有极为相似的晶形，空间群也相同，它们的晶胞参数和一系列物理性质，也会发生连续性的变化。

经常有人将类质同象混晶称为固溶体。但是严格说来，这是两个不同的概念。**固溶体**也称**固体溶液**，它是指：在固态条件下，一种组份内“溶解”了其它组份，由此所组成的呈单一结晶相的均匀晶体。所以说固溶体是从化学里溶液的概念中引进的，它可以看成是由两种或两种以上的组份组成的，其中含量较高的组份可以看成是固态的溶剂，含量较少的组份则视之为固态的溶质。固溶体就是由固态的溶质均匀地溶解于固体溶剂的晶格中所构成的。合金即为最简单的固溶体。

固溶体可分填隙式和替位式两种。溶质的质点充填于溶剂质点间的空隙位置上所构成的固溶体称之为**填隙式固溶体**。如碳钢中的C原子即充填于晶格中Fe原子之间的空隙里。**替位式固溶体**是指溶质的质点，部分地置换了溶剂晶格中的相应质点，并占有其配位位置而形成的固溶体。替位式固溶体与类质同象的意义完全相同。前述的类质同象混晶等同于固溶体的意思，也是指替位式固溶体而言，填隙式固溶体并不包括在内。替位式固溶体还可进一步区分出有序固溶体、无序固溶体和缺位固溶体。如果各个晶位上的离子，被置换的几率相等时，即称做**无序固溶体**，如果几率不等，则表明为**有序固溶体**，有序固溶体的有序程度可以不同。如果置换离子的电价高于被置换离子的电价，为保持电荷平衡，晶格中将出现缺位，构成**缺位固溶体**。

从不同的角度出发，可将类质同象分成相应的不同类型。如果两种组份能够以任意比例相互置换，而形成一系列组成比例不同的混晶时，称为**完全类质同象**。例如橄榄石是由镁橄榄石 Mg_2SiO_4 和铁橄榄石 Fe_2SiO_4 两种组份相互混溶而成的。这两个组份称之为类质同象系列的两个端员组份。由端员组份所构成的矿物称之为**端员矿物**。如果两种组份仅能在有限范围内混溶时，则称之为**不完全类质同象**。如闪锌矿 ZnS 中，只有部分的 Fe^{2+} 可以置换 Zn^{2+} ，已知 Fe^{2+} 在整个阳离子组份中所占的百分含量最高为30.8%，超过这一限度后，就不再能进入 ZnS 的晶格了。

如果从相互置换离子的电价异同着眼，又可将类质同象区分为等价的和异价的类质同象。相互置换的阳离子，如果电价相等，属**等价类质同象**。如天青石 $\text{Sr}(\text{SO}_4)$ 和重晶石 $\text{Ba}(\text{SO}_4)$ 之间的类质同象是 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 之间的相互置换。而钠长石和钙长石之间的类质同象，则属**异价类质同象**，因为是 Na^+ 和 Ca^{2+} 以及 Al^{3+} 和 Si^{4+} 之间的置换。完整的写法是 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ，其间电价的总和还是相等的。

在等价类质同象和异价类质同象中，还有内潜(camouflage)、捕获(capture)和接纳(admission)之分。它们的共同点是置换离子和被置换的离子半径相近，置换量都不大，

不同点是电价上的差异。**内潜同晶**是等价类质同象，因为置换离子为量很少，好像是潜藏在被置换离子所形成的晶格中一样。稀土元素所形成的矿物，经常出现这一现象。例如**钛铌钙钨矿 (loparite)** $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ 中，主要的稀土元素是Ce，但其它稀土元素，也有存在，这便是内潜同晶的结果。因为所有的稀土元素，它们的电价，经常为三价，离子半径的大小很接近，能量差异不大。**捕获**属于极性类质同象，高价离子置换半径相近的低价离子，这种置换在能量上是有利的。因而在结晶作用早期所形成的矿物，就可以从母液中捕获大量的异价离子，使之存在于该矿物的晶格中，降低残余液体中的被捕获离子的浓度。例如三价的稀土元素，可以被磷灰石所捕获以置换其中的 Ca^{2+} 。如果是高价离子所组成的晶格中发生了低价离子对它的置换时，便称之为**接纳**。例如含Sr矿物中，有少量的Rb存在时，表明该含Sr矿物晶格中，容许少量Rb进入其晶格中。这种置换，由于能量上不利，所以在正常的结晶作用过程中很难发生。但在结晶作用晚期的残余液体中，由于主要元素大量晶出，未能进入矿物晶格的元素，其浓度有所增高，这时所形成的矿物晶格中，可以有Rb代替少量Sr而晶出的现象^①。

类质同象的发生，并不是任意的。元素之间能否相互置换以及置换量的多少，要受到不同因素的制约，影响的因素有：

(1) **原子或离子的大小** 如果相互置换的元素，其离子半径与被置换元素的半径相差越小，则彼此间相互置换的能力越强，置换量也越大，反之则越弱越小。经验表明，相互置换的两个原子或离子，若半径为 r_1 和 r_2 ，一般说来，当 $|(r_1 - r_2)/r_1|$ 小于15%时，极易形成类质同象；若在15%~30%之间时，只能有限地进行置换；超过30%以后，则很少可能形成类质同象。

人们知道在周期表上从左上方到右下方的对角线方向上的任意两个相邻元素，其离子半径值很接近，这便是所谓的**对角线规律**。在异价类质同象置换中，相互替代的两个阳离子，与同种阴离子以离子键结合时，大都受这一规律的支配。如表1-1中箭头所示。一般都是右下方的高价阳离子置换左上方的低价阳离子。表中数字为阳离子与氧或氟结合成六次配位时的离子半径值，单位Å，离子电价即其所属族数，由左向右渐次递增。

(2) **离子的电荷** 在异价类质同象置换中，要求电价平衡，所以往往是成对的置换。如在斜长石系列中所出现的 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ，如果晶格中有空缺位置时，也可发现有 $\text{Ca}^{2+} + \square \rightleftharpoons 2\text{Na}^+$ 那样的置换，如透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 和钠透闪石(richterite) $\text{Na}_2\text{CaMg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 之间的置换。在异价类质同象置换中，由于电荷不等，相互置换的离子，其间半径差可以有所扩大，但电价的差一般只有一价，很少出现差额是两价的或两价以上的。

(3) **离子的类型和键性** 类质同象置换一般是在同种离子类型之间发生。如果离子类型不同时，由于形成物的键性不同，很少可能相互置换，所以很难出现类质同象。例如LiCl和CuCl，都是NaCl型结构， Li^+ 和 Cu^+ 的离子半径在六次配位时分别为0.76 Å和0.77 Å，电荷一样，半径又如此接近，但却不能相互置换，显然是因为离子类型不同的缘故。

硅酸盐矿物晶格中，经常出现的 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的置换，Al-O之间和Si-O之间的键性，

①被置换离子和置换离子如果是等价的也可以有捕获和接纳两者。捕获时，只能是小离子半径的离子被捕获。接纳时，只能是大者被接纳。