

中国地质学会
第卅二届学术年会
論文选集

矿物、岩石、地球化学

(内部資料・注意保存)

中国地质学会編

第卅二届学术年会論文选集

矿物、岩石、地球化学

編輯者： 中 国 地 质 学 会

出版者： 中国科学技术情报研究所

印刷者： 北 京 市 印 刷 一 厂

发行处： 新华书店北京发行所
訂 购 处： 各 地 新 华 书 店

1963年10月出版 本所統一编号：63—167

定价：2.30元

內 容 簡 介

本專輯共有論文 48 篇，大致歸納為四類。第一類為礦物部分，主要介紹了一些新的或少見礦物的各種物理、化學特征、生成環境及其共生條件等。一小部分論文則對某些較有代表性的礦物組合以及一些較新的礦物鑑定方法作了比較詳細的闡述。第二類為岩石部分，主要為地區性岩石的描述及其成因探討等，而有關某些岩漿岩類的化學計算及分類命名方法的論文則提出了我國岩石工作者在這方面的較新見解。第三類、第四類分別為地球化學及絕對年齡部分，它們較精辟地討論了某些稀散元素的地球化學行為，並對某些地區岩石的絕對年齡測定作了扼要介紹。這些論文都是在大量資料的基礎上綜合、分析、研究而成，在一定程度上反映了我國礦物、岩石、地球化學等學科近幾年來發展的水平及成就，總結這些經驗對本學科更進一步的發展，將會起一定的促進作用。

本專輯可供廣大地質工作者及有關教學人員參考。

目 录

中国古代結晶学史略·····	王炳章	1
北京地质学院矿物晶体結構分析工作概况·····	彭志忠	6
✓ 鈦鉍鉬酸盐类矿物的矿物化学研究·····	张 静	20
錫石的标型特征与其成因的联系·····	何知礼	25
我国东北某鉄錳矿床的新矿物——斜方含鎂黑鎂鉄錳矿·····	范德廉	39
中国古代矿物知識史中的丹砂·····	王炳章	44
中国古代矿物知識史中的水銀·····	王炳章	48
品质鉍矿的矿物化学研究·····	王中刚等	50
內蒙某地含云母伟晶岩脉及白云母成因問題的初步探討·····	許殿琇	58
苏联达拉松金、多金属矿床矿物个体发展史的研究·····	楊凤筠	71
从鞍山式鉄矿論成因矿物学問題·····	陈光远等	79
火村鍋底石的成因·····	任磊夫	89
中国某些造矿銘尖晶石类矿物原始成分特点及其地质环境·····	袁榮林	94
論某地产易解石矿物特征及其可选性能·····	孙延綿	101
✓ 黑云母花崗岩中主要造岩矿物的物相分析研究·····	黃舜华	110
現代沉积物中重矿物的某些集散規律·····	沈丽琪	116
我国鉛鋅矿床中的硫盐矿物及其共生关系·····	任英忱	121
矿物快速差热分析及若干資料总结·····	黃伯齡等	126
雷州半島与海南島玻璃隕石——“雷公墨”的調查与初步研究·····	李达明	135
某地产难选銅矿石物质組成及其中墨銅矿的初步研究·····	邢撫安	141
似玄武岩漿中輝石单矿物的获得及其性质·····	熊大和	149
角閃石重折率色散研究法及黑云母化学成分与单色光下光学常数的研究·····	李文祥	156
岩石、矿石下微量鉍的比色測定·····	江邦傑	167
我国某地金剛石表面显微結構的研究·····	賀灌之	173
氟对磷酸盐矿物形成影响的試驗研究·····	姜善春等	184
对基性与超基性岩岩石化学一种計算方法和图解的建議·····	王恒升等	189
燕山西段南口花崗岩（主要涉及岩漿分异作用、同化作用和成矿专属性）·····	池际尙等	200
关于花崗岩中稀有元素矿物分布的規律性·····	梅友松	214
花崗岩类岩石的合理矿物定量分类·····	苏良赫	222
論中国基性岩、超基性岩的成矿专属性·····	吳利仁	225
秦岭东段古生代岩漿活动·····	鮑洪涛	238
关于火山碎屑岩分类和命名的意見·····	孙善平等	252
中国东部某些地区中生代火山岩岩石化学特点及有关几个問題的探討·····	邱家驤等	258
論某地伟晶岩的形成过程·····	馮鍾燕等	266

某地超基性岩岩体的岩相构造特征·····	許文斗等	273
內蒙某些超基性岩体的分异特点与成矿·····	蔣寄云	278
某地花崗伟晶岩的成因及其带状分布·····	聞 輅	285
貴东岩体及南岭区花崗岩类的某些岩石化学特点和比較·····	王联魁等	290
火成岩构造的力学分析及其找矿意义·····	牛实为等	299
火成岩岩石快速全分析·····	蔣凤亮等	304
西南暗色岩建造概况·····	梅厚鈞等	313
某地稀有金属花崗伟晶岩形成过程的多次性·····	于志鴻	320
內蒙某鉻矿床的岩石学問題·····	曹荣龙	329
关于鉍矿化交代作用的选择性問題·····	司幼东	337
稀有元素地球化学演化的继承、发展关系(內部)·····	郭承基	341
鍮的結晶化学特征及其地球化学行为·····	赵崋山	346
內蒙和南岭地区某些伟晶岩和花崗岩的鉀-氩法绝对年龄测定·····	李 璞等	351
应用 U-Pb 法测定內蒙几个伟晶岩中的鍮英石和褐帘石的地质年龄·····	陈毓蔚等	360

中国古代结晶学史略

王炳章

(北京地质学院)

在《周礼》* 天官盐人(官名)职下有“形盐”、“散盐”、“苦盐”和“飴盐”等名称,在蓬人职下也有“形盐”这个名称;又在《春秋左氏传》僖公三十年冬有“王使周公阅来聘,饗有昌歜白、黑形盐”。

据此可知:距今三千年以前的我国祖先们就已经知道了盐可以用卤水熬成(示意在“𩇛”字的结构上),就已经认识了食盐是一种有定形的固体,也就是认识了食盐晶体的形象。在这样的认识基础上,他们的子孙们又用了“形”和“散”这两个相对的字样描述出晶体的体积大小和不同的完善程度,还用了“苦”和“飴”(《周礼疏》:飴盐即盐味甘者)这两个相对的字样透露出因熬盐工作有粗有精而盐内的杂质也就有多有少(多者较苦,少者较甘)。这不都是具有结晶学意义的史料吗。我们应该知道:写《周礼》的是官员,并不是熬盐的劳动者,把劳动人民的知識总结在官员的笔下,这在时间上已经是落后了不少年哩!我们还不肯肯定,象这样的文字史料(包括金文),在世界上是不是最早的呢?

在总结公元前我国药物知識的《神农本草经》(书成于公元一世纪)里有“矾石……一名羽涅”;在《山海经》**北山经“貫聞之山……其下多涅石”下,郝懿行案“即矾石也,……《本草经》云:‘矾石一名羽涅’”。我们知道《神农本草经》里的“矾石”就是今人所称的明矾。因此,经文内的“羽”字,无疑,就是周秦间人描述明矾晶体因平行连生所成的整体现了。

公元前二世纪中,韩婴(西汉文景时人)在他的《韩诗外传》里写道:“凡草木花多五出,雪花独六出。”***他这儿的“多”字还含蓄着不尽然的意思,但这一个语气坚定的“独”字,却说明他自信已经找出了雪花的外表特征了。如果说这一发现较逊于欧洲的 I. 刻卜勒(Keppler,

* 关于《周礼》(亦名《周官》)的真伪问题,除方苞、康有为有长篇辨外,近二十年内的顾颉刚和郭沫若也有话说。郭氏在1944年写的《古代研究的自我批判》一文里,有这样的两句:“周官尽管是有问题的书,但只是经过刘歆的剪裁添削,割裂改编而已,其中自有不少的先秦资料。故周官和左传一样,固不可尽信,然亦不可尽不信。”对全书说来,郭氏的这话很可能是最近于事实的。但本文作者认为:刘歆的作伪,原是为王莽服务的,他所注意篡改的或许只是那些有关官制、礼仪的部分,至于盐人和蓬人职下的各种盐的名称,就连当时的那三十个博士,也会认为无关紧要,以致先秦的原文原字都漏网过来的。况且这些盐的名字,也不会是那些“儒生”在短时期内所能造出来的。本文作者还认为,所谓先秦资料的也未必不是在几百年内经过多少人的增益而成的。

** 《山海经》的成书年代也是多年来多少人争论的问题。本文作者认为,从最早的《山经》部分到最晚的《大荒经》部分是陆陆续续在四百年左右的作品:在春秋末年或战国初年只有《五藏山经》;在战国时期增附了《海外经》,在周秦之际或秦汉之间增加了《海内经》的部分和水经,才成为司马迁所见过的《山海经》;在汉哀帝建平元年刘秀(歆)校进《山海经》之后,才又增加了“进在外”或“逸在外”的《大荒经》。请参阅日人小川琢治的《山海经考》(江快庵编译《先秦经籍考》下册)和顾颉刚的《五藏山经试探》(北京大学潜社《史学论丛》第一册)。

*** 《韩诗外传》原有六卷,不知隋代何人把它删减了一部分,而增加了《韩诗内传》和东汉薛汉的《韩诗章句》的一部分,改成了隋唐以后的《韩诗外传十卷》本。因此,现存的许多版本如明代沈氏竹斋校刻本(由商务印书馆缩印,收入《四部丛刊·经部》内)、清乾隆间周廷梁的校注本、周廷梁侄周宗杭的校注拾遗本(收入《安徽丛书》第六至七册)等等书里,均不见有“凡草木花多五出,雪花独六出”这两句话。但这两句话却一字不错地保存在唐代的《艺文类聚》二、宋代的《太平御览》十二、清代赵怀玉的《韩诗外传补遗》(清光绪乙亥望三益斋刻本)和《皇清经解续编》(道光二十二年南菁书院刊印)卷一千一百五十八内的陈乔樞《韩诗遗说考九》里。

德人，曾于公元1615年首次指出雪花上的面角是恒等的，雪花“六出”的直線与直線間的角度都是60度的)，但要知道那是在韓氏以后一千八百年的事了。

公元二世紀中，魏伯阳（約公元100—170）在他的《周易參同契》（这是現存的第一部丹術書）里，隱稱硫黃為“黃芽”，这儿的“黃”，無疑，是指硫黃的顏色說的，而“芽”字就必定是按他在实际工作中所見的晶体的形狀說的了（案：硫黃的晶体常是斜方双錐）。

公元四世紀中，晋楊佺期在他的《雜陽記》里，对“河东盐池”（即今山西解县安邑間的盐池）所产食盐晶体有如次的描述：“四面刻如印齿、文章、字，描不可述”^{*}。这是他說，在状如官印的大立方体上規律地連生着許多晶軸相互平行的小晶体，以致集体的各稜不直而具有直角的凸出、凹入，集体的面不平整而具有許多方形平底陷阱，很象是雕刻了什么文字似的。我們把盐池（任一盐池）所产的規律連生体摆在眼前，楊氏的這句話就容易理解了。

公元五世紀中，雷敦在他的《炮炙論》（即《雷公炮炙論》）里，首次說明了用朴消可以“淋煉”得芒硝（即 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的晶体）（案：“朴消”即未經淋煉而仍混雜着硫酸鎂、鉄、鈣等的“朴石消”。又案：“消”即易消失在水里的意思，也就是易溶于水的意恩），并且用“形似麦芒，号曰芒消”^{**}这些字說明芒消这个名詞的函义。雷敦又在同書里說：“雌黃，一块重四兩，拆得千重（层）軟如爛金者，佳。”我們把这一句譯成現今的語文就是：“雌黃，如果它是四兩重的一块，它容易让人拆解成千多层象金箔那样軟而易弯的薄片，那才是好的雌黃。”这不是雷公既指出了雌黃的极完善解理，又指出了它的解理片不具弹性而具撓性嗎？

公元五、六世紀間，陶弘景（公452—536）在他的《名醫別錄》里有这些話：“石英，……六面如削，……”^{***}，“丹砂，如樗蒲子、紫石英者謂之馬齒砂”^{***}，“雌黃，色如黄金而似云母甲錯”^{***}。这是他認識到了石英晶体的六个柱面，他知道了辰砂和石英在形象方面有共同之处

（案：此二种矿物的晶体同属三方系），他試出了雌黃也有象云母那样的完善解理。陶氏又說：“曾青，今出始兴，形累累如黃連相綴”^{***}；“禹余粮，今多出东阳，形如鵝鴨卵，外有壳重叠”^{***}。这是他指出了兰銅矿的葡萄状的累集体和鲕状赤鉄矿的同心圆构造。陶弘景又說，“巴东胸臆县北崖有盐井，盐水自凝，生繖子盐，一二寸，中央突张如繖（今伞字）形，亦有方如石膏博基（即用石膏切成的棋子）者”^{***}。这是陶氏既指出了食盐的个体的形象，又指出了食盐的規律連生体的形象。酈道元（公元？—527），在他的《水經注》卷十三^{****}經文“江水又东逕瞿巫滩”下注言“……盐井一百所，……粒大者方寸，中央隆起，形如张伞，故名之曰伞子盐，有不成者，形亦必方”。陶、酈二氏的这样描述可算是异地（陶乃南齐秣陵人，酈乃北魏范阳人）同时亦同工了吧。[关于胸臆盐井的伞子盐，唐末段成式（公元？—863）的《酉阳杂俎》里也有記載，但那很有抄袭的嫌疑。]

公元六世紀中叶，賈思勰在他的《齐民要术》（成于公元533—544年）“造花盐印盐法”条內有着这样的記載：“好日无风尘时，日中曝，令成盐浮，即接取，便是花盐，厚薄光泽似钟乳；久不接取，即成印盐，大如豆粒，正四方，千百相似而成印，輒沈漉取之。花印一盐，白如珂雪，其味又美。”^{*****}这儿的“花盐”就是在叠合成立方体（即“印盐”）以前而尚悬浮于飽

* 見梁 刘昭注《后汉书·郡国志》河东郡安邑盐池下的引文。据《晋书》卷八十四（上海涵芬楼影印宋 紹兴本）所載，楊佺期是卒于晋安帝隆安三年（即公元399年）。

** 見李时珍《本草綱目》金石部朴消及雌黃条下引文，又見張驥輯《雷公炮炙論》（民国二十一年成都义生堂刻本）。

*** 見李时珍《本草綱目》金石部白石英、丹砂、雌黃、曾青、禹余粮、戎盐各条下引文。

**** 据1955年4月文学古籍刊行社影印《永乐大典》本。

***** 《四部丛刊》初編（商务印书館縮印上元邓氏（邦述）群碧樓明鈔本）《齐民要术》卷八。

和溶液中的那些晶面（即“盐泽”）的总名称。所以賈氏的这段话，除以食盐晶体的发生和成长程序（即由花盐成印盐的过程）为重点而外，还包括了制造純盐的条件（即“好日无风尘时”）和純盐的颜色（即“白如雪”）、光泽（“似钟乳”的玻璃光泽）。这可算是实验结晶学的一段记述吧。（“状如方印”的“印盐”还见于《唐会要》卷二十八《祥瑞》上，武德七年——即公元625年——的记载，但它却被认为“祥瑞”的象征了！）

公元七世纪中叶，苏恭在他主编的《唐新修本草》里说：“丹砂，大者如鸡卵，小者如枣栗，形似芙蓉，破之如云母”^{*}。这不是他发现了丹砂的穿插双晶，并试验了它的完善的解理吗？

公元十世纪初，轩辕述（公元828—918?）在他的《宝藏微论》^{**}里写道：“天生芽（银）生银坑石缝中，状如乱丝”，又写道：“自然铜生曾青石绿穴中，状如寒林草根，色红腻”^{***}（案：石绿和曾青就是现今所称的孔雀石和兰铜矿）。这是他从野外实际观察中，描述了银和铜的产状以及它们的集合体的形态。

公元十一世纪中，苏頌（公元1020—1101）在他的《图经本草》里说：“辰砂……状若芙蓉箭簇，……碎之巖岩作墙壁，又似云母片可拆者，真辰砂也”。作为辰砂双晶的描述，这比陶弘景和苏恭的又进了一步；对于辰砂的解理的認識說，他的“巖岩作墙壁”这几个字就又进一步涉及到了解理角的意义（因辰砂的解理是平行六方柱面的）。苏頌又指着食盐说：“从西羌来者，形块方稜，北海来者，多孔窍，若蜂巢”。这不是他指出了食盐因产地和成因的不同而具有不同的形象吗？前者当是今人所指的岩盐，而后者当是今人所谓的池盐了。我们应该把苏氏的这“多孔窍，若蜂巢”等字样征引在结晶学教材中的实际晶体章里吧。苏頌在描述石胆（即今胆矾）的扁（平行于锥面）而小的晶体时说：“小者，有廉稜，如叙股米”；在描述石胆的解理时说：“击之，纵横解，皆成叠文”（这是因为胆矾有一个平行于三斜锥面和两个平行于三斜柱面的解理）。苏頌还在代赭石条下说：“今多择取大块，其上有如浮漚釘者为胜，谓之釘头代赭”。这不是他见到了肾状赤铁矿块体之上还附着有鲕状体吗？苏氏还用“柳絮矾”、“矾蝴蝶”这样的名字，形象地描述了人工矾（白矾）的晶体形态。他又在石鍾乳条下解释过了《神农本草经》里的殷孽、孔公孽就是鍾乳的根部以后，他还提出了“石床”、“石花”、“石脑”等等取意于形象的名字。

也是在这一世纪里，《梦溪笔谈》的著者沈括（公元1031—1095）说：“太阴玄精生解州，盐泽之卤沟渠土内得之（按：解州盐泽即今山西解县东北的盐池）。大者如杏叶，小者如鱼鳞，悉皆尖角端正，如龟甲状。其裙栏小墜，其前则刻，其后则上刻，正如穿山甲相揜之处，前是龟甲，更无异也。……叩之则直理而拆，……拆处亦六角，……烧过则悉解拆，……片片相离”^{****}。王嘉蔭说，这“正是钙芒硝的形状和解理”^{*****}。也是在这一世纪里，唐慎微在他的《经史证类备急本草》（成于公元1086—1093）里说：“灵砂，用水银一两，硫黄六铢，研细，炒作青砂头，后入水火既济炉抽之，如束鍼状者成就也”^{*****}。这儿的“束鍼状”的“灵砂”就

* 引见《本草纲目》金石部丹砂条下。

** 在《本草纲目》里所引的《宝藏微论》，据民国十四年曾远荣的考证，那实是五代时轩辕述（公元828—918?）的《宝藏微论》（见1953年中国图书仪器公司出版的《中国古代金属化学及金丹术》第93页）。

*** 引见《本草纲目》金石部自然铜条。

**** 引见《本草纲目》金石部玄精石条下。

***** 见王嘉蔭《本草纲目的矿物史料》第51页（1957年科学出版社）。

***** 引见《本草纲目》金石部，灵砂条内修治项下。

是依法*制成的、属于三方晶系的、在蒸馏器里长成的、近于平行排列的辰砂的晶簇了。

公元十二世紀中，程大昌（公元1123—1195）在他的《演繁露》里也曾描述过食盐的晶体的成长过程*。在同一世紀里的《本草衍义》著者寇宗奭說：“生銀乃在土石中滲漏成条，若絲髮状，土人謂之老翁鬚”。这样对于自然銀晶体平行連生所成形象的描述，可算是很巧妙的吧！这比軒轅述所說的“状如乱絲”（見前）不更好嗎？寇氏又說：“嘉州峨嵋山出菩薩石，形六形而銳首，色螢白明徹，若太山、狼牙、上饒水晶之类”。作为石英晶体的描述，陶弘景只說了“六面如削”，这儿又增用了“銳首”字样，这就更接近于石英晶体的全貌了。寇氏又接着說：“日照照之有五色，如佛頂圓光；俗謂菩薩光明所惑，今亦称放光石”。这所指的显然又是概作放射状的水晶晶簇了。公元十四世紀初，倪瓚（公元1301—1374）在他的《云林石譜里》也有同样的描述，惟产地增加五台，产状增加了“岩竇中”字样（即产于“晶洞”中）。

公元十六世紀末叶，《本草綱目》著者李时珍（公元1518—1593）在分別石膏、硬石膏和方解石的时候写道：“石膏有軟硬二种，軟石膏……大块生于石中，作层，如压扁米糕形，……其中明洁而文长細白如絲者，名理石也，与軟石膏乃一物二种，碎之則形色如一，不可辨矣；硬石膏作块而生直理，起稜如馬齿，坚，白，击之則段段横解，光明如云母、白石英，有墻壁；其似硬石膏，成块，击之块块方解，墻壁光明者，名方解也。”***这里的“文长細如白絲”是指纖維状石膏說的，是为了先解释清楚“理石”、“細理石”、“肌石”等名称的由来****，再把一向混乱在这些名詞下的实物都归属于軟石膏；这里的“坚”、“直理”、“起稜”、“横解”、“墻壁”等字样，是說明硬石膏的硬、块体形状和解理情况的，也是为了把混乱了一千多年的“方石”、“长石”、“直石”等名詞*****所代表的实物都归属于硬石膏。我們把这里的“段段横解”和“成块而生直理”联系起来看，就可以按“直”与“横”的角度（90度）关系上說：这是李时珍已經指示出了硬石膏的解理面是长方形的面，解理块是长方体。如果說李时珍在这里用的“块块方解”还不足以說明方解石的解理特点，不如把“方”字改成“菱”字或“斜”字，那我們倒应先捫心自問为什么我們現在依然沿用着“方解石”这个名字呢？（案：方解石这一名字是始用于公元五百年左右的陶弘景，而沿用在历代的药书里的）。如果說区别石膏和方解石的第一个人是写《本草衍义补遺》的朱震亨（公元1281—1358），那就还应该知道朱氏的功劳是在另一方面（朱震亨主要是談到了关于方解石、軟硬石膏之間的某些化学性质与物理性质方面的区别），而不是在結晶学方面。

以上是在王根元和李仲均两同志的帮助下所写的初稿。在祖国的文化遗产中，有关古代結晶学史的資料才只有这些嗎？正因如此，我們把这篇文章先布露出来，以求更多的同志們来共同完成这个历史性的任务。“盍兴乎来”。

贅語：

近代結晶学是以丹麦学者斯丹諾（N. Steno）在公元1669年所声明的面角恒等为基础，而得力于法国罗姆·埃得利（Romè del Isle）和卡兰諾（Carangeat）师生在1772年所創制的接触測角仪以及英国烏拉斯頓（Wollaston, 1766—1828）的反射測角仪。就時間上說，那几位学者

* “灵砂”即銀朱，即人工辰砂（硫化汞）；“研細”就是現在我們所用的研磨法，就是为了使硫黄和水銀起化合作用，“炒”是为了使化合作用再完全，并蒸发掉过量的硫黄；“水火既济炉”是丹术家所用的蒸馏器；“抽之”就是蒸馏“青砂头”——黑色的硫化汞，使它具华成紅色的硫化汞。

** 程氏的話是：“盐已成卤水，暴烈日中，即成方印，洁白可爱，初小漸大，或数十印累累相連”。

*** 引見《本草綱目》金石部石膏条。

**** 參看同书同部內的理石和凝水石两条。

***** 參看同书同部內的长石和方解石两条。

的工作都在李时珍以后的一、二百年了。如果有人問：在我国明代以前（即公元1644年以前）的科学家們有沒有象他們那樣的工作能力呢？对于这一問題的答复，我們有如次的四点論据：1. 元代的郭守敬（公元1231—1316）曾制造过十多种仪器，其中包括由地平經緯、赤道經緯和日晷三器合成的簡仪*；2. 明末的徐光启（公元1562—1633）制造过平面日晷、候时钟和平悬渾仪**；3. 战国时的《墨子》里就有关于窺管所需的凹凸鏡的光学理論知識***；4. 汉代《淮南万毕术》里“取大鏡高悬，置水盆于其下，則見四隣矣”利用光綫反射的那一法术****。所以，我們可以說：我国明代以前的科学家們完全有能力制造象那几位外国学者所使用的、并不复杂的接触測角仪、反射測角仪，甚至是双圈反射測角仪。遺憾的就是因种种原因沒有去做罢了。

* 見陈遵媯《中国古代天文学簡史》第133—135頁（1955年上海人民出版社）。

** 見陈遵媯《中国古代天文学簡史》第133—135頁（1955年上海人民出版社）。

*** 見孙貽让《墨子閒詁》和中国科学院自然科学史研究室《科学史集刊》第4期，1963年。

**** 清叶德輝輯《淮南万毕术》（观古堂木刻本）。

北京地质学院矿物晶体结构 分析工作概况

彭志忠

(北京地质学院)

自从1912年劳埃发现X射线通过晶体发生衍射现象以后,晶体结构分析就成为结晶学研究的主流。结构分析的成果,使许多门科学的面貌改观,矿物学就是其中之一。在现时,深入地理解矿物的成分(特别是对成分复杂的矿物)和物理性质,对矿物进行合理的分类——晶体化学分类、从事矿物的成因的研究以及合理的利用矿物等等都需要有矿物晶体结构的知识作为指导。因此,矿物晶体结构的测定,就成为矿物学的基本任务之一。矿物晶体结构的知识也是地球化学的基础。在研究元素在地壳中的分布分配、集中分散以及元素在地壳中的存在状态和迁移方式等问题时,矿物晶体结构的知识是重要的理论依据。

我国在解放前没有开展矿物晶体结构分析工作,只有少数科学家在国外作了一些研究。

解放后,随着社会主义建设事业的飞跃发展,地质事业的突飞猛进,提出了深入研究矿物的要求,加上有进一步提高教学质量和我国矿物学研究水平的需要,矿物晶体结构分析工作也就逐渐开展起来了。

我院自1956年开展矿物晶体结构分析工作以来,在有关单位的支援帮助下,已完成8种结构未知的矿物的晶体结构的测定。这8种矿物包括硅酸盐5种(葡萄石、矽钼钽铌矿、羟矽钼石、钼铁钽石、星叶石),碳酸盐1种(钼解石),氧化物2种(塔菲石、尼日利亚石)。今将这些工作的主要成果汇报于下:

葡萄石(Prehnite)^{[1],[2]}的结构分析完成于1957年,确定葡萄石的空間群属 $D_{2h}^7 = Pn\bar{c}m$ 。 $a_0 = 4.65 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.52 \text{ \AA}$, $c_0 = 18.53 \text{ \AA}$ 。晶胞中含有 $2\{\text{Ca}_2\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2\}$ 。原子坐标的参数共12个(表1)。

表1 葡萄石的原子坐标值

原子	x	y	z
Al	0	0	0
(Si,Al) _I	$\frac{1}{2}$	0	0.118
(Si,Al) _{II}	0.192	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Ca	0	$\frac{1}{2}$	0.103
OH	0.188	0.294	0
O _I	0.767	0.134	0.072
O _{II}	0.384	0.192	0.172
O _{III}	0	0	0.267

原子坐标是用计算原子向量分佈函数 $P(u,w)$ 、 $P(v,w)$ 、 $P(0,v,w)$ 、 $P(\frac{1}{2},v,w)$ 、 $P(\frac{1}{4},v,w)$ 和电子密度分佈函数 $\rho(x,z)$ 与 $\rho(y,z)$ 求得的。晶体结构如图I所示。

在葡萄石结构中发现了一种新型硅氧骨干,这是一种介于层状与架状之间的过渡类型硅氧骨干,其晶体化学表达式为 $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^{\frac{5}{2}-}$ (图2);今

称之为葡萄石架状层。架状层是由三层硅氧四面体构成，中间一层硅氧四面体按“辉石链”的方式连接，上下两层的硅氧四面体再把这些“辉石链”连接起来；中层的硅氧四面体与四个硅氧四面体共用角顶，具有架状构造硅酸盐的特点；但整个硅氧骨干仍然具层状规模。层作波涛状，层面平行于晶体的(001)方向，在层的空隙间充填有 Ca^{2+} 离子。层与层之间通过铝氧八面体 $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ 得以结合。

结构分析确定，在葡萄石结构中，Al有两种配位型式，一半的Al具六次配位，另一半具四次配位；葡萄石的物理性质和成因特点由此可得到阐明。葡萄石的比重、硬度以及在酸

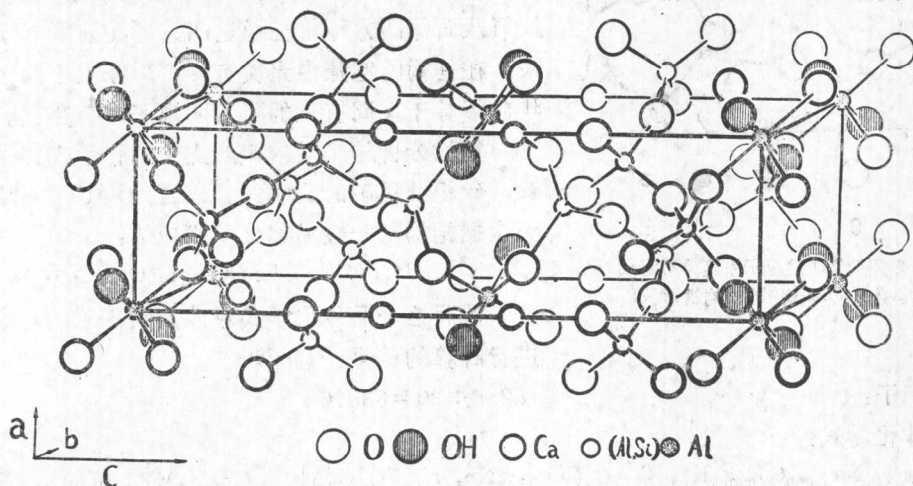


图1 葡萄石的结晶结构

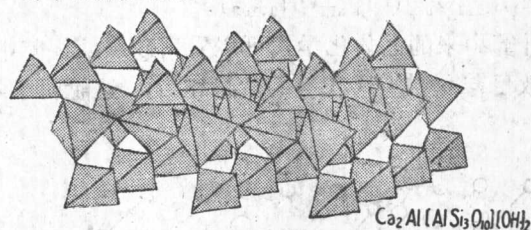


图2 葡萄石架状层

表2 矽鋇鈦鈰矿的原子坐标(原点在 $\bar{1}$)

原子	x	y	z
Ba	0.0316	0.0984	0.625
Ti _I	0.2220	0.1116	0.125
Ti _{II}	0.2220	0.1116	0.625
Si	0.0916	0.1919	0.125
O _I	0.0833	0.0053	0.875
O _{II}	0.0833	0.0053	0.375
O _{III}	0.1882	0.0600	0.125
O _{IV}	0.1882	0.0600	0.625
O _V	0.1266	0.1620	0.875
O _{VI}	0.1266	0.1620	0.375
O _{VII}	0.0200	0.1615	0.125
Cl	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$

中溶解的性状都介于钙长石 $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ (Al全为四次配位)与绿帘石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}[\text{SiO}_4]-[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ (Al全为六次配位)之间。葡萄石与绿帘石都可以由基性斜长石变来(绿岩化和钠闪帘石化),但绿帘石更常见更稳定,因为在这类变化中Al倾向于由四次配位转变到六次配位,葡萄石中只有一半的Al转变到六次配位,而绿帘石中全部的Al具六次配位。

矽鋇鈦鈰矿(Baotite)^{[3],[4]}的结构分析完成于1960年4月。其空间群属 $C_{4h}^6-I4_1/a$ 。 $a_0=19.80\text{ \AA}$, $c_0=5.90\text{ \AA}$ 。晶胞中含有 $4\{\text{Ba}_4(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})_8\text{O}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]\text{Cl}\}$ 。

原子坐标的参数共33个(表2)。

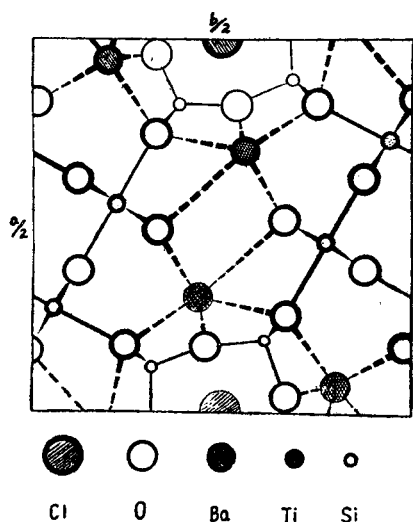
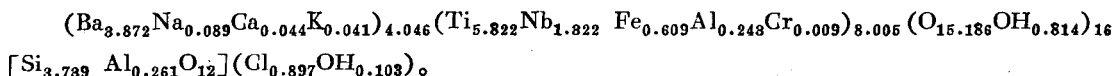


图 3 矽鉬鈦鉬矿的电子密度分布函数 $e(x,y)(a)$ 和相应的结构投影 (b)

公因子:

晶体化学式:



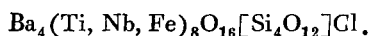
从计算出来的晶体化学式可以看出矽鉬鈦鉬矿中的类质同象代替规律。如 Ti 被 Fe 与 Al 代替的数目与 O 被 OH 代替的数目相当，这说明了附加阴离子对阳离子的专属性；同时 Ti:

矽鉬鈦鉬矿一部分结构的投影如图 3 所示。

矽鉬鈦鉬矿的结构在 (001) 面上的投影如图 4 和图 5 所示。

在矽鉬鈦鉬矿的结构中发现了矿物学家渴望已久的四方环状硅氧骨干 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ (图 6)。在矽鉬鈦鉬矿结构中钛氧八面体连接成四方环状柱 $[\text{Ti}_4\text{O}_{12}]^{8n-}$ (图 7)。矽鉬鈦鉬矿的结构可以描述为: 平行于 z 轴的钛氧八面体四方环状柱通过四方环状硅氧骨干结合起来。在结构的空隙中充填有 Ba^{2+} ; 在上下两个四方环状硅氧骨干之间有大的附加阴离子 Cl^- 存在。

结构分析结果对矽鉬鈦鉬矿的化学式作了重要修改; 矽鉬鈦鉬矿的实验式曾确定为 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{SiO}_7$, 而根据结构其一般晶体化学式应为:



按照这个晶体化学式对矽鉬鈦鉬矿的化学全分析进行计算的结果已列于表 3。

$$18288 \div 29 = 630.6$$

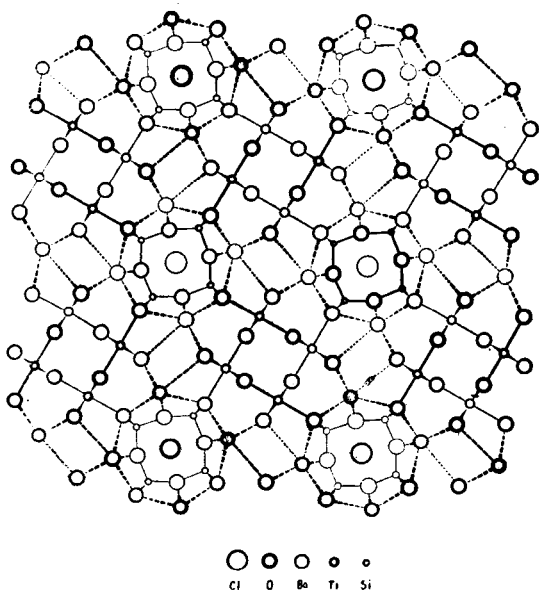


图 4 矽鉬鈦鉬矿的结构在 {001} 面上的投影

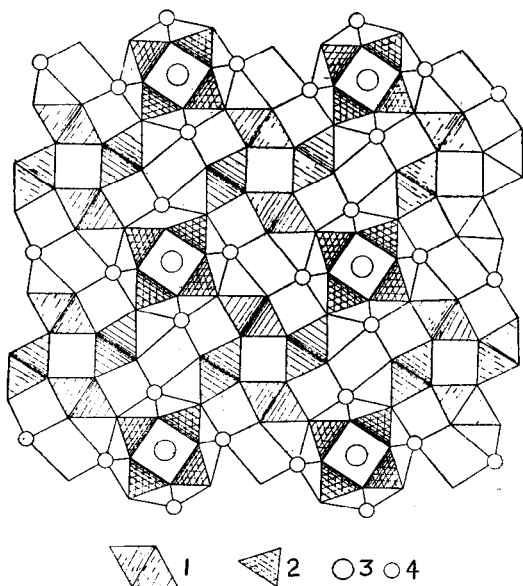


图 5 矽鉬鈦鉬矿的结构在 {001} 面上的投影以配位多面体表示 1—钛—氧八面体; 2—硅—氧八面体; 3—氯; 4—钡。

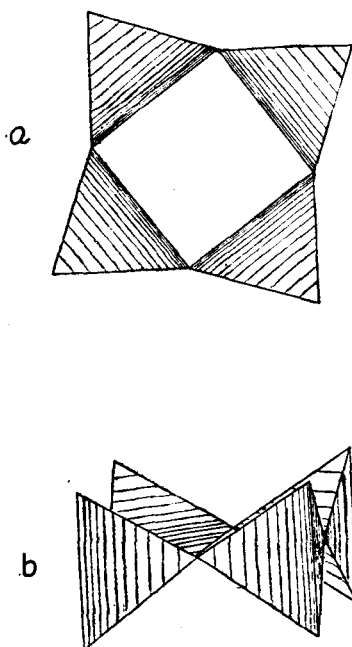


图 6 矽鉬鈦鉬矿结构中的四方环状硅氧骨干，
a 图为俯视图，b 图为立体图。

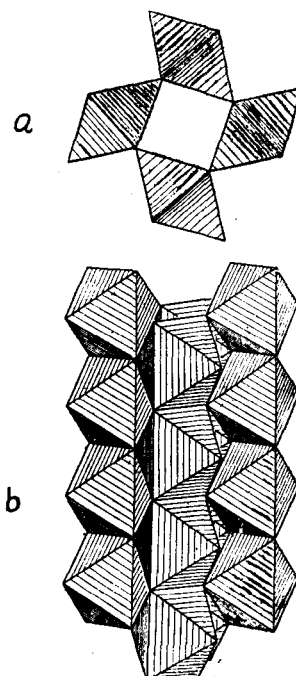


图 7 矽鉬鈦鉬矿结构中的钛氧八面体四方环状柱
a 图为俯视图，b 图为立体图。

(Nb, Fe) $\cong 3:1$ ，说明 (Nb, Fe) 代替 Ti 可能是有序的，试证明，根据矽鉬鈦鉬矿的围绕 c 轴旋转的旋转图的微弱斑点，求得其真实的 c 轴轴长为 $4 \times 5.90 \text{ \AA}$ ，说明 (Nb, Fe) 代替 Ti 不是无序的。

表 3 矽鉬鈦鉬矿的晶体化学成分计算

组 分	重量百分数	“分子”数量	阴离子数量	阴离子数目 (换算成29)	阳离子数量	阳离子数目
1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	14.17	2358	4716	7.478	2358	3.739
TiO ₂	29.33	3671	7342	11.644	3671	5.822
Nb ₂ O ₅	11.50	417	2085	3.306	834	1.322
Fe ₂ O ₃	3.07	192	576	0.914	384	0.609
Al ₂ O ₃	1.62	159	477	0.756	318	0.504
Cr ₂ O ₃	0.05	3	9	0.014	6	0.009
CaO	0.14	28	28	0.044	28	0.044
BaO	37.55	2442	2442	3.872	2442	3.872
K ₂ O	0.13	13	13	0.020	26	0.041
Na ₂ O	0.20	28	28	0.044	56	0.089
H ₂ O	0.52	289	289	0.458	578	0.917
Cl	2.01	566	566	0.897		
修 正	100.76		18571	29.448		
Cl ₂ =0	-0.45		-283	-0.448		
	100.31		18288	29		

此外,由結構可以很好的說明矽鉬鈦鉍矿的形态特点与物理性质。矽鉬鈦鉍矿至今未找到完好的晶体,这种現象可能是由于其結構系由两种不同傾向的結構单位(即沿 c 軸延伸的环状柱与垂直于 c 軸的四方环)相結合所致,不規則的晶体常呈四方形外貌,反应了結構的特点。矽鉬鈦鉍矿的 $\{110\}$ 中等解理平行于四方环状柱,同时切割的化学鍵大多是Ba-O鍵。矽鉬鈦鉍矿的硬度为6,与金紅石相似,主要为鈦氧八面体骨干所决定。矽鉬鈦鉍矿的一軸晶正光性,高的重折光率,吸收公式 $N_e \gg N_o$,皆与鈦氧八面体四方环状柱的存在以及它們的方位有关;其重折光率稍低于金紅石,可以用四方环状硅氧骨干的存在来解释。

从結構还可以看出矽鉬鈦鉍矿可以看成是一种特定地质环境中矿化剂Cl的收容物。

羟矽鉍石(Bertrandite)^[5]的結構分析完成于1960年10月,否定了T. 依托和J. 魏斯特所提出的結構。空間群属 $C_{2h}^{12}=Cmc 2_1$ 。 $a_0=8.67 \text{ \AA}$, $b_0=15.19 \text{ \AA}$, $c_0=4.53 \text{ \AA}$ 。晶胞中含有 $4 \{Be_4[Si_2O_7](OH)_2\}$ 。試用結構是应用最紧密堆积原理、Patterson 函数、鮑林法則、空間考虑以硅酸盐的其他晶体化学特点和羟矽鉍石的形态物理特点提出的。用計算电子密度分布函数 $\rho(y, z)$ 和 $\rho(x, y)$ 肯定了試用結構后再进行了修正,修正的原子坐标参数表列于表4。

表 4 羟矽鉍石的原子坐标

原 子	x	y	z	原 子	x	y	z
Si	0.331	0.113	0.601	O _{III}	0.331	0.113	0.000
Be _I	0.158	0.050	0.133	O _{IV}	$\frac{1}{2}$	0.058	0.5000
Be _{II}	0.342	0.223	0.133	OH _I	0	0.116	0.000
O _I	0.158	0.050	0.500	OH _{II}	0	0.216	0.500
O _{II}	0.342	0.223	0.500				

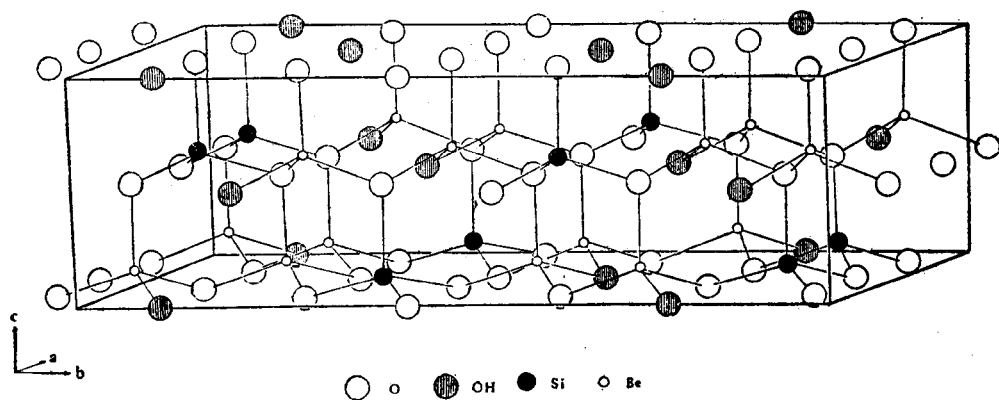


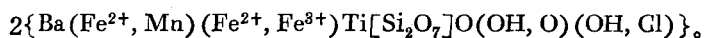
图 8 羟矽鉍石的晶体结构

原子坐标的参数共24,晶体結構图如图8所示。在羟矽鉍石晶体結構中氧离子(包括OH在內)作六方最紧密排列,最紧密排列层平行于(001),Si与Be置于最紧密排列的四面体空隙中。羟矽鉍石結構中的硅氧骨干为双四面体 $[Si_2O_7]^{6-}$,双四面体的形状如图9所示。双四面体之尖端朝向晶胞的上方;彼此之間通过Be联結起来。在羟矽鉍石結構中的矽氧骨

干中 Si—O—Si 的键角为 114° ；这是目前已被研究的硅酸盐矿物中这种键角最小者。接近 Si—O—Si 键角所可能达到的最小几何极限（指硅氧四面体共用角顶时的情况），对了解硅氧骨干的性质很有助益。

根据这个结构模型，羟矽铍石的形态特点、物理性质以及某些成因特点可以得到合理的说明。

鉬鉄鈦石 (Bafetisite)^{[6],[7][8]} 的结构分析完成于 1962 年。确定其空间群属 $C_{2h}^2 = P2_1/m$ ，单斜晶胞的参数为： $a_0 = 10.98 \text{ \AA}$ ， $b_0 = 6.80 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 5.36 \text{ \AA}$ 。晶胞中含有：



试用结构是以重叠法解释 Patterson 函数 $P(uw)$ 和 $P(uvw)$ 求得的，原子坐标的肯定与修正是用计算电子密度分布函数 $\rho(x, y)$ 和 $\rho(x, z)$ 进行的。今将坐标参数列于表 5。

表 5 鉬鉄鈦石的原子坐标

原 子	x	y	z	原 子	x	y	z
Ba	0.466	$\frac{3}{4}$	0.245	O _{II}	0.11	$\frac{1}{4}$	0.16
Fe _I	0	0	0	O _{III}	0.31	0.47	0.93
Fe _{II}	0.118	$\frac{1}{4}$	0.500	O _{IV}	0.28	0.47	0.51
Ti	0.284	$\frac{1}{4}$	0.215	O _V	0.30	$\frac{3}{4}$	0.68
Si	0.243	0.523	0.716	(OH, O) _I	0.092	$\frac{3}{4}$	0.16
O _I	0.10	0.48	0.67	(OH, Cl) _{II}	0.45	$\frac{1}{4}$	0.24

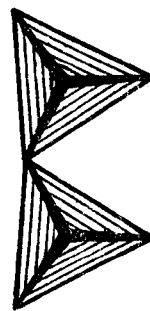


图 9 羟矽铍石结构中的双四面体

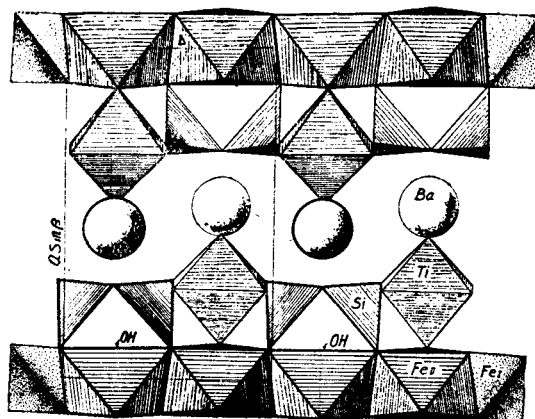


图 10 鉬鉄鈦石结构沿 c 轴的投影

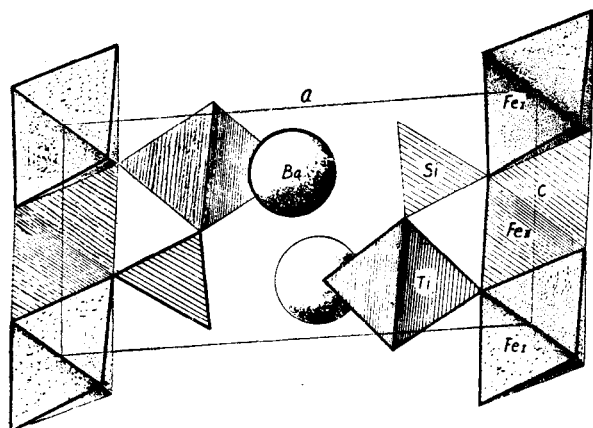


图 11 鉬鉄鈦石結構在(010)上的投影

原子坐标的参数共 26 个。結構如图 10 与图 11 所示。由图可以看出在鉬鉄鈦石結構中 Fe—O 八面体连接成平行于 (100) 的层；在此层两侧有双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 与 Fe_{II} 相配合，并有 Ti—O 八面体与之连接；然后通过大的 Ba 离子结合起来。

鉬鉄鈦石結構的測定对了解 Fe^{2+} 的晶体化学性质提供了重要的綫索。鉬鉄鈦石中 Fe^{2+} 的作用与 Сейдозерит 結構中的 Na 的作用相当，証明 Fe^{2+} 可以起大阳离子的作用，而已往研究的硅酸盐中 Fe^{2+} 无疑的起着小阳离子作用。因此

Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 有些相似，有着双重作用。

結構分析結果对鉬鉄鈦石的化学式作了重要修改（原来的实验式为 $\text{BaFe}_2\text{TiSi}_2\text{O}_9$ ）。根据新的晶体化学式可以很好地了解鉬鉄鈦石結構中的类质同象代替现象。

此外，在結構分析过程中还对鉬鉄鈦石晶体中沿 {100} 面的不規則堆积 (Mistake) 作了初步研究。

星叶石 (Astrophyllite)^{[9],[10][11]} 的結構分析是在 1962 年进行的。确定其空間群属 $C_{2h}^3 = A 2/m$, $a_0 = 10.43 \text{ \AA}$, $b_0 = 23.00 \text{ \AA}$, $c_0 = 5.35 \text{ \AA}$, $\beta = 102^\circ$ 。晶胞中含有：



結構是由解释 $P(uv)$ 求得的，原子坐标用計算 $\rho(x, y)$ 确定。 x, y 坐标列于表 6：晶体

表 6 星叶石的原子坐标

原 子	等 效 点 的 Wyckoff 符号	等效点的重复点数	x	y
Fe_{I}	a	2	0	0
Fe_{II}	g	4	0	0.073
$(\text{Fe}, \text{Mn})_{\text{III}}$	g	4	0	0.145
Mg	g	4	0	0.220
K	h	4	$\frac{1}{2}$	0.139
Na	h	4	$\frac{1}{2}$	0.049
O_{I}	c	2	$\frac{1}{2}$	0
O_{II}	i	4	0.105	0
O_{III}	j	8	0.105	0.079
O_{IV}	j	8	0.330	0.055
O_{V}	j	8	0.330	0.055
O_{VI}	j	8	0.330	0.150
O_{VII}	j	8	0.098	0.216
O_{VIII}	j	8	0.320	0.250
(OH, F)	j	8	0.098	0.149