

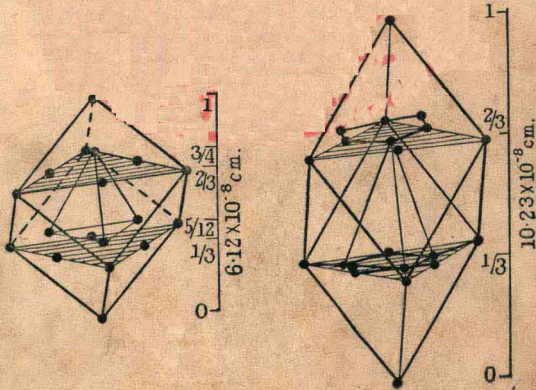
自然科學小叢書

岩 礦 化 學

渡邊萬次郎著

張資平譯

王雲五周昌壽主編



商務印書館發

自然科學小叢書

岩 礦 化 學

渡邊萬次郎著
張資平譯

王雲五 周昌壽 主編

商務印書館發行

目次

緒言

第一章	礦物之化學成分	二
第二章	化學成分與結晶形(其一)	六
第三章	化學成分與結晶形(其二)	一一
第一節	同質多象	一一
第四章	化學成分與結晶構造	一六
第五章	化學成分與礦物物理性	二〇
第六章	固溶體礦物羣	二二
第七章	礦物類之化學的分類	二六
第一節	單體類	二九

第二節	汎硫化物類	三二
第三節	氧化物及氫氧化物類	四五
第四節	硼酸鹽礦物類	五三
第五節	碳酸鹽及硝酸鹽礦物類	五五
第六節	鹵化礦物類	五九
第七節	硫酸鹽類	六三
第八節	鉻酸鹽錳酸鹽及鉬酸鹽礦物羣	六六
第九節	磷酸砷酸鈾酸鹽類等	六七
第十節	稀土酸鹽類	七一
第十一節	鈦酸鹽鉛酸鹽鈷酸鹽類等	七三
第十二節	矽酸鹽類	七三
第十三節	碳氫化物類	九六

第八章	礦物之化學反應·····	九八
第九章	礦物生成之化學·····	一〇一
第十章	氣成礦物之化學（特別爲火山昇華物）·····	一〇四
第十一章	正規岩漿性礦物之生成——火成岩之化學·····	一一一
第十二章	熱氣性岩漿之生成（偉晶岩之生成）·····	一三一
第十三章	水熱溶液及礦脈之化學·····	一三八
第十四章	地下水及地表水之化學·····	一四五
第十五章	湖底及海底沉澱之化學·····	一五〇
第十六章	岩石礦物變質之化學·····	一六三
第十七章	礦團汎論·····	一八三
第十八章	岩漿及地殼之成分·····	一八九
第十九章	岩漿之狀態·····	一九八

岩礦化學

緒言

化學的現象不僅見之於實驗室或工場中而已也。在自然界——不問其爲生物界或無生物界——之化學的現象尤爲複雜，而其所及範圍亦至廣汎，並常遵循各種化學的法則以進行其化學作用。本篇即專就無生物界（即岩石，礦物，礦床界）之種種化學現象，論究其在如何之化學法則之下，以如何之狀況進行其化學的作用也。

第一章 礦物之化學成分

所謂礦物乃產於天然界，其各部分均質，具有一定之化學成分及物理的性質之無機物也。

在礦物中，如石油，煤炭，琥珀等雖起源於有機物，但至今日早既失卻其有機的作用矣。又礦物之最大多數，在常溫大氣壓之下，皆為固體。但其中有如石油，水銀等之液體物及如天然煤氣之氣體物，亦通稱為礦物。

礦物中有僅由一種之元素構成之者，亦有由二種以上之元素，以一定之量比相化合而成者。吾人稱前者為單體，例如硫黃 S，金剛石 C，自然銅 Cu 等屬之。稱後者為化合物，例如石英 SiO_2 ，方解石 CaCO_3 ，黃銅礦 CuFeS_2 等屬之。此外尚有以一種以上之單體或化合物以任意之量比而作成固溶體 (Solid solution) 之例，鐵橄欖石 (Fe_2SiO_4) 與鎂橄欖石 (Mg_2SiO_4) 所合成之固溶體為普通橄欖石 [$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$] 又鈉長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 與鈣長石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 所合成之

固溶體則爲斜長石。

單體礦物之化學成分即以構成該礦物之元素記號表示之。化合物礦物之成分則以構成該礦物之元素種類及其原子數比表示之。例如硫黃爲S，金剛石爲C，石英爲 SiO_2 ，鎂橄欖石爲 Mg_2SiO_4 等是也。又固溶體之化學成分，則對於構成該礦物各成分附以變數m，n等，以表示之。例如斜長石可以



之形式表示之。又橄欖石之化學式本爲



而一般則代以 $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ，但決不可誤解爲 $\text{Mg}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 。又鈣長石之化學式爲 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 。鎂橄欖石之化學式爲 Mg_2SiO_4 ，頑火輝石之化學式爲 MgSiO_3 。但一般代以下列之諸式：



即此等礦物化學式僅爲實驗式，一般尙未明瞭其分子式或構造式也。蓋大多數之礦物皆爲

複雜之矽酸鹽類或碳酸鹽類，能溶解此等礦物之溶媒甚罕，而其融點又甚高，不易測定其蒸氣壓，更無從試行合成反應以決定其構造式。即欲交換其成分，亦非容易。故知從來所有礦物之化學構造式——尤其是克拉克 (Clark) 所試創之礦物化學構造式——僅屬一假說而已。

但至近年來，各礦物之內部構造略見確定，而其內部之原子結合狀態亦已經明瞭，由是重新確立此等礦物之合理的化學構造式之理想亦日見其有實現之可能，唯尙未達至完成之域耳。尼格里氏 (Niggli) 所試作之構造式，例如 $[\text{SiO}_4]\text{Mg}_2$ 之表示法，亦僅以類似之式表示類似之構造而已，未能稱爲真正之構造式。又其門人約柯布氏 (Jakob) 所提出關於矽酸鹽類之錯鹽說，亦須俟今後之檢討然後能決定其真價也。

就實際之礦物，行化學的分析時，除該礦物化學式所表示之物質以外，常發見其尙含有他種雜質。例如方解石之化學式雖爲 CaCO_3 ，但若精密加以分析，則概含有多少之錳、鎂等成分。又斜長石之化學式雖爲 $m(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_n(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ，但皆含有少量之鉀。又在黃鐵礦 (FeS_2) 中常含有金 (Au)，而在赤鐵礦 (Fe_2O_3) 則常發見一氧化矽 (SiO_2) 也。方解石中含有錳，乃作碳酸錳

(MnCO_3) 與碳酸鈣相混合而成之固溶體。同樣，斜長石中之有鉀乃作鉀長石 (KAlSi_3O_8) 與 $m(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_n(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ 相混合而成之固溶體。至於黃鐵礦中含有金，赤鐵礦中含有石英，則爲一種之雜物 (Impurity)，藉肉眼或顯微鏡之力可以辨別之也。有時原來爲礦物之成分後藉分解而變爲分解生成物 (Decomposition product)。例如正長石 (KAlSi_3O_8) 內部產生有高嶺土 ($\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$) 之類是也。

如上所述，礦物之化學分析結果非必能與其所具化學式完全一致。故當決定礦物化學式之先，須極力闡明此等礦物所含不純物之原因。

此外有時尙發見一種極微量之雜質，其分布於礦物中亦甚平均，在普通之化學分析不能發見，即在顯微鏡下亦難辨認之；必須礦物因之着色或行光譜分析時，始能發見此種極微量之雜質也。紫水晶之呈紫色，青色，食鹽之呈青色，似即屬此例。所謂稀薄色 (Dilute color) 即起因於此種微量之雜質。

第二章 化學成分與結晶形（其一）

（A）同形性(Isomorphism)

各種礦物各具有一定之結晶形。所謂一定結晶形所賦條件：（1）對稱要素相等，因之其所屬晶系（System）及晶族（Class）亦相同；（2）軸率（Axial ratio）及軸角（Axial angle）相等，因之其相當之兩晶面間之面角（Facial angle）亦相等，至與晶面種類及基因於晶面發達程度之晶癖（Habit）之差則無關係也。

例如方解石常屬於六方晶系菱形半面像，其軸率為 $a:c = 1:0.8543$ ，而菱面體晶面所作之角常係 74.55° ，故其晶癖有種種多樣，有時作菱面體，有時作犬牙狀，有時又作六角柱狀而產出，此為吾輩所熟知者也。

又所謂結晶形之一定，乃限於在一定溫度及壓力之下而言。若溫度與壓力有差異，則結晶形

亦漸次變化。若與其他物質相混合作固溶體，則因其量比不同，結晶形亦有變化。

各礦物之有一定的結晶形，則在前世紀，既經阿由氏 (Hauy) 之提倡。其後美采里希氏 (Mitscherlich) 則主張縱令物質不同，若化學成分相類似，則結晶形亦能相同，而稱此現象為同形性，並認為係物質界之通則。此即與阿由氏之主張相抵觸之處也。

其後就於結晶體之面角加以更精確之測定，因知縱令兩物質之化學成分極相類似，若非完全同一，則除屬等軸晶系之礦物以外之例其面角必不相等。例如方解石 (CaCO_3)，菱鎂礦 (MgCO_3)，菱鐵礦 (FeCO_3)，菱鋅礦 (ZnCO_3) 等在化學成分上甚相類似，其結晶形在外觀上亦似同樣，但若精密測定此等礦物之菱面體面角 r_1' 及軸 $a:c$ 則如次表所示。

礦物種類	化學成分	面角 r_1'	軸率 $a:c$
方解石	CaCO_3	74°35	1:0.8543
菱鎂礦	MgCO_3	72°36	1:0.8112
菱鐵礦	FeCO_3	73°00	1:0.8184
菱鋅礦	ZnCO_3	72°20	1:0.8033

即此等礦物皆爲異質異形。縱令其物質極相類似，亦非同形。故知阿由氏之主張最爲正確。

在等軸晶系則不容許軸率之變化。故化學成分相類似之礦物同屬於等軸晶系者其結晶形亦完全相等，最少在外觀上可以證明美采里希氏所主張之無誤。但若就此等礦物加以X射線之分析而考究其內部構造，縱令其原子配列之樣式即空間格子之種類雖相一致，至其原子間之距離即單位格子邊稜之長度則因物質之不同而大有差異。例如食鹽(NaCl)與鉀鹽(KCl)在化學成分上甚相類似，同屬等軸晶系之完面像，且構成此二礦物之原子相排列成面心立方格子，至若測其單位邊稜之長，則如次表所示：

食鹽(NaCl).....	5.628 × 10 ⁻⁸ cm.
鉀鹽(KCl).....	6.280 × 10 ⁻⁸ cm.

此亦證明阿由氏所主張之正確。

但在此種物質間之面角差異爲數甚罕。特別如屬軸晶系之例，則無所謂面角之差異。最少凡在結晶外形上，若其化學成分相類似，則結晶形常相同或相似。縱令其非同形性，亦爲類質類形。此

現象實爲物質界之通則。若就此意義言之，吾人又不能不承認美采里希氏之主張矣。

今試就所謂化學成分及結晶形之類似程度加以考究。例如 CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 等一羣之化合物皆爲碳酸鹽類，且其鹽基皆爲二價之金屬，故晶形相類似。其次爲 KBr 與 NaCl 之例，兩者之陽向游子與陰向游子皆不相同，但因屬於同族，故晶形甚爲相似。又其次爲鈉長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 與鈣長石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 或 $\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 之例，前者爲正矽酸鹽類，後者爲複矽酸鹽類，並且前者含有鹼金屬 Na ，後者則含有鹼土金屬 Ca ，即兩者之性質問題頗多差異，但兩者之結晶亦極相類似。

更就結晶形言之。第一爲食鹽與鉀鹽之例，外形完全相同。其次爲方解石與菱鎂礦之例，晶形及品族雖相等，但軸率及面角則有差別。又其次爲正長石 (KAlSi_3O_8) 與鈉長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 之例，前者屬單斜晶系而後者三單斜晶系，即所屬晶系雖異，但兩者之面角及其他形態上之性質仍多甚相似者。就中最有興趣者則爲次舉長石類中最主要三礦物之晶形之相似。

正長石 (Orthoclase)



單斜

鈉長石 (Albite)



三斜

鈣長石 (Anorthite)

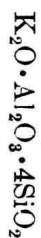


三斜

在此三者之中，前二者之化學成分極相類似，而所屬結晶系不同。至後二者之化學成分雖甚相異，但結晶形反相酷似。此豈非極有趣之現象耶？唯此亦僅為表象上之問題耳。今若以 X 射線研究此等礦物，則發見正長石亦具有三斜晶系式之原子排列以減小其在結晶學上與鈉長石之差異，即以鈣長石 (Al_2Si_2) 中之一原子之 Al 與鈉長石 (AlSi_3) 中之一原子之 Si 相交換。故兩者之化學成分固不如其在外象之差異也。

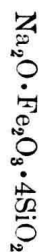
但有化學成分極相類似而其結晶形及物理性則大不相同者。例如：

白榴石



等軸

錐輝石



單斜

此兩種礦物在表面上化學成分雖相類似，但因其原子排列狀態完全不同，故其結晶形與物理性皆相異。

第三章 化學成分與結晶形（其二）

第一節 同質多象 (Polymorphism)

化學成分相類似之礦物其結晶形亦相似之例，既如前述。但亦有化學成分雖同而結晶形則相異之兩種以上之礦物，且此種類例在礦物界頗占多數，吾人稱此種現象爲同質多象。若爲兩種之例謂之同質二象 (Dimorphism)。若爲三種之例則稱同質三象 (Trimorphism) 以區別之。例如硫黃有普通之斜方硫黃與單斜硫黃兩種。又如碳素礦物 C 亦有屬等軸晶系之金剛石與六方晶系之石墨。上舉二例皆爲同質二象。又以氧化鈦 (TiO₂) 爲成分之礦物中有同屬正交晶系，但軸率相異之金紅石 (Rutile) 與銳錐石 (Anatase)，又有屬斜方晶系之板鈦石 (Brookite)，共有三種，卽同質三象也。其次以矽酸鋁 (Al₂O₃SiO₂) 爲成分之礦物亦有三種，其中兩者同屬斜方晶系

而軸率不同，即矽綠石 (Sillimanite) 與紅柱石 (Andalusite) 其他一礦物則為屬三斜晶系之藍晶石 (Cyanite)，此三者亦為同質三象也。

此外如碳酸鈣 (CaCO_3) 有屬六方晶系菱形半面像之方解石，又有屬斜方晶系之霏石 (Aragonite)，並且尚發見一二種晶系不明之碳酸鈣礦物。又普通作石英而產出之遊離二氧化矽 (SiO_2) 亦作鱗矽石 (Tridymite) 及白矽石 (Cristobalite) 而結晶，並且各有兩種之結晶。即二氧化矽至少計有下舉之同質六象 (Hexamorphism)。

