

8 氧化物和氢氧化物矿物

化学成分

氧化物

阴离子

主要阴离子是氧。氧具有离子键性和共价键性双重特点，由与其配位的阳离子的电价和离子类型决定：在电价低的惰性气体型离子所组成的氧化物中以离子键为主，如方镁石 MgO ，随着电价的增加，共价键的成分趋向增多，如刚玉（ Al_2O_3 ）已具有较多的共价键成分，至石英（ SiO_2 ）则以共价键为主Si-O键共价键成分达50%

阳离子

主要是惰性气体型和过渡型离子

8 氧化物和氢氧化物矿物

晶体化学 特征

氧化物

化学键以离子键为主，且在以惰性气体型离子组成的氧化物中表现的最为明显。但由于阳离子性质的不同也可呈现出共价键、分子键等其它键性。

在由氧和小半径阳离子组成的氧化物中，氧呈最紧密堆积，阳离子充填于八面体空隙（ $CN=6$ ）、四面体空隙（ $CN=4$ ）和其它类型的空隙中；

也可由氧和大半径的阳离子共同呈最紧密堆积，而由较小半径的阳离子充填其形成的空隙；

在含有大半径碱金属阳离子的氧化物中，氧不呈紧密堆积；

在非离子键性（共价键、分子键等）已占相当比例的氧化物中，氧一般也难以实现最紧密堆积

8 氧化物和氢氧化物矿物

形态及物理性质

氧化物

常形成完好晶形，亦常见致密块状、粒状及其它集合体形态。

阳离子为惰性气体型离子的氧化物表现为无色或浅色，透明至半透明，以玻璃光泽为主。

阳离子为过渡型离子或铜型离子的氧化物颜色加深，半透明至不透明，金刚光泽、半金属至金属光泽。

氧化物矿物的硬度一般大于5.5。矿物的相对密度变化较大，主要与矿物化学组成中元素的原子量及矿物晶体结构的紧密程度有关。

氧化物矿物熔点高、溶解度低，物理和化学性质较稳定的特点。含Fe, Ti, Cr等元素的矿物具有强弱不等的磁性；含放射性元素U, Th等的矿物具有放射性，并往往由于放射性元素的蜕变而使矿物产生非晶质化

8 氧化物和氢氧化物矿物

成因和产状

氧化物

氧化物矿物广泛形成于内生、外生和变质作用中

对于变价元素来说，其低价（如 Fe^{2+} ， Cr^{3+} ， Mn^{2+} 等）氧化物多是在内生作用(主要是热液作用、岩浆作用、其次是伟晶作用)下产生的；而高价（如 Mn^{4+} ， W^{6+} ， Sb^{5+} 等）氧化物则多是在表生作用（如岩石或矿床的风化壳）中产生的

不变价元素的氧化物则往往有多种成因。由于这些矿物形成时所要求的温度、压力都比较高，因而多在岩浆、伟晶、热液或变质作用中产生；又因其物理化学性质较稳定，故又能保存于砂矿中

8 氧化物和氢氧化物矿物

分类

A_2X 型（赤铜矿族）

AX 型（方镁石族）

A_2X_3 型（刚玉族）

AX_2 型（金红石族）

ABX_3 型（钙钛矿族）

AB_2X_4 型（尖晶石族）

ABX_4 型（黑钨矿族）

AB_2X_6 型（铌钽铁矿族）

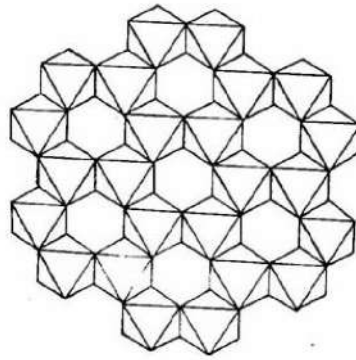
$A_2B_2X_7$ 型（烧绿石族）

氧化物

8 氧化物和氢氧化物矿物

刚玉(corundum)
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

晶体结构 O^{2-} 作六方最紧密堆积，堆积层垂直于三次轴； Al^{3+} 充填 $2/3$ 的八面体空隙， $[\text{AlO}_6]$ 八面体在平行(0001)的方向上共棱成层；在单位晶胞中c轴长度范围内相当于六个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共面相联。由于Al-O键具离子键向共价键过渡的性质（共价键约占40%），从而使刚玉表现出共价键化合物的特征



成因产状 多产于高温和富Al缺Si的条件下

A_2X_3 型
化合物

物理性质 透明刚玉无色、白色，由于成分中所含色素离子的存在可呈多种颜色；如：白宝石、红宝石（含Cr）、蓝宝石（含Fe和Ti）、绿宝石（含Co, Ni, V）、铁刚玉（含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ）、黄宝石（含Ni）、星光红（或蓝）宝石。无解理，硬度为9，熔点高，化学性质稳定，不易被腐蚀

8 氧化物和氢氧化物矿物

赤铁矿 (hematite)
 Fe_2O_3

A_2X_3 型
化合物



赤铁矿的晶形与形成条件有关：

在热液条件下常具扁平的菱面体状、板状或片状晶形；接触交代作用多为粒状晶形；沉积作用的产物多呈隐晶质的鲕状、肾状、豆状、粉末状集合体。区域变质作用形成镜铁矿（片状、鳞片状、金属光泽）和云母赤铁矿（细小鳞片状或贝壳状镜铁矿）

8 氧化物和氢氧化物矿物

赤铁矿 (hematite)

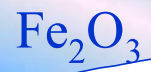


- ❖ [化学组成] 常含有类质同象混入物 Ti、Al、Mn、Ca、Mg 及少量的 Co。
- ❖ [晶系及晶形] 三方晶系。结晶习性常呈板状晶体，主要由板面与菱面等所成之聚形。集合体形态多样，显晶质的有鳞片状或块状，隐晶质及非晶质的致密块状、鲕状、豆状、肾状、粉末状等。片状和鳞片状的具有强金属光泽者为镜铁矿，呈鲕状或肾状者称为鲕状赤铁矿或肾状赤铁矿，粉末状的称为铁赭石或赭色赤铁矿。

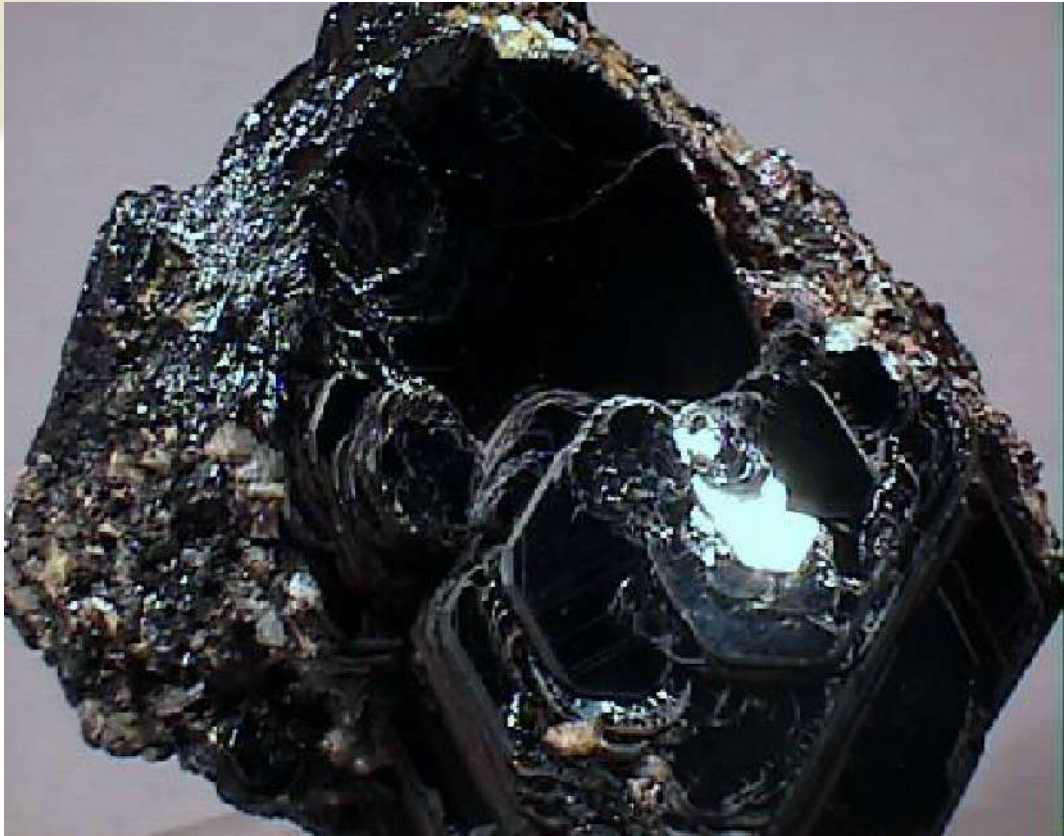
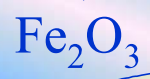


8 氧化物和氢氧化物矿物

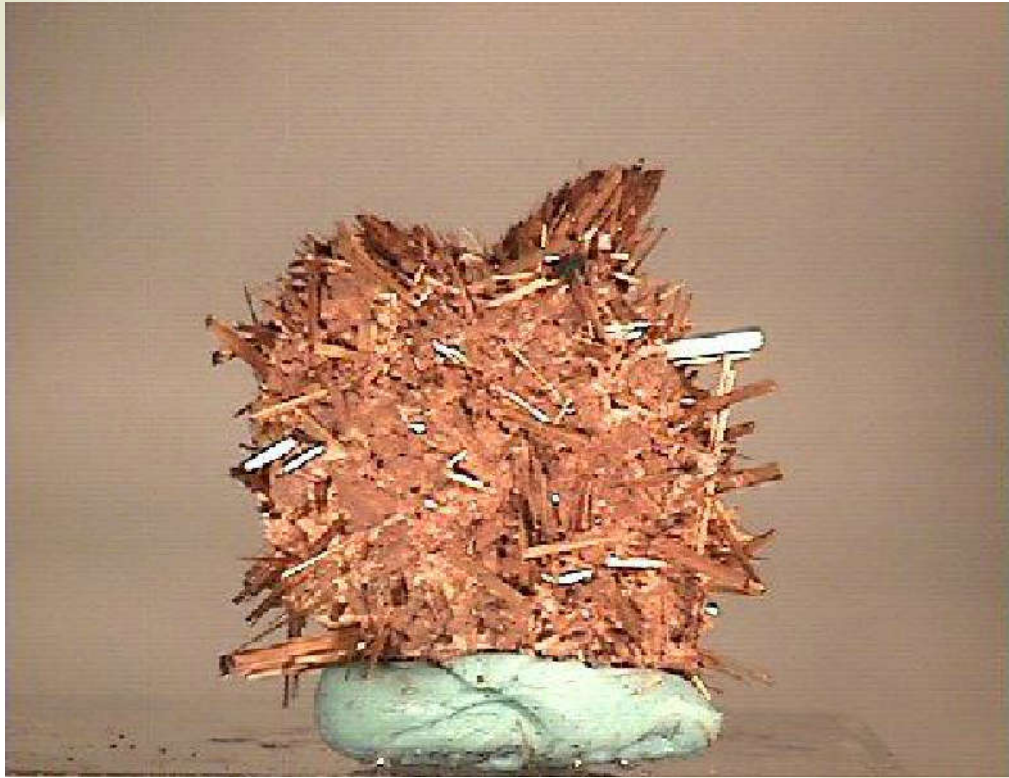
赤铁矿 (hematite)



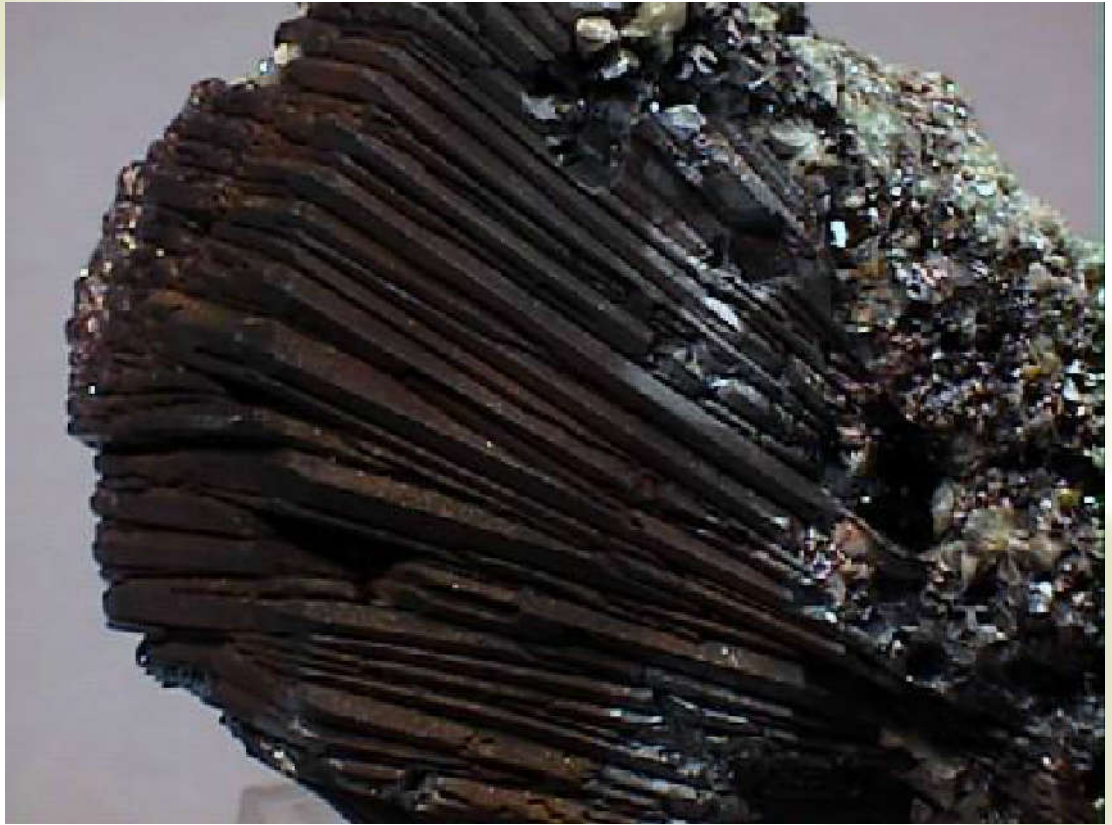
赤铁矿 (hematite)



赤铁矿 (hematite)



赤铁矿 (hematite)



赤铁矿 (hematite)



赤铁矿 (hematite)



钛铁矿 (FeTiO_3)

- ❖ **化学组成:** 钛铁矿中常含有类质同象混入物Mg和Mn。在950 °C以上，赤铁矿与钛铁矿形成完全类质同象，当温度降低时即发生溶离，故钛铁矿中常含有细鳞片状赤铁矿包体。
- ❖ **成因及产状:** 主要为岩浆岩和伟晶岩型。在基性岩中或超基性岩中，钛铁矿与磁铁矿、辉石、斜长石等共生。在碱性伟晶岩和花岗伟晶岩中，钛铁矿可形成很大的晶体。在花岗伟晶岩中，钛铁矿可与微斜长石、白云母、石英、磁铁矿共生。钛铁矿还可存在于砂矿中，与磁铁矿、金红石、锆石、独居石等产出。

• 钛铁矿
(FeTiO_3)

晶系及形态：三方晶系。完整晶形少见，偶见厚板状晶体。常呈不规则细粒状，散布于其它矿物颗粒之间，或呈定向片晶存在于钛磁铁矿、钛赤铁矿中。是固溶体分离的产物。



• 钛铁矿
(FeTiO_3)

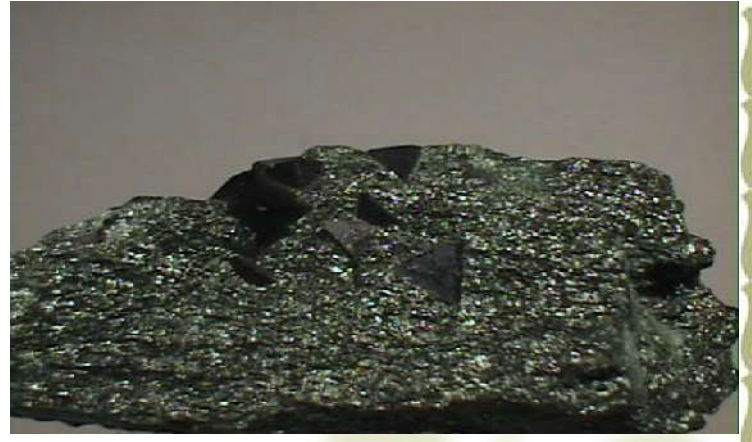
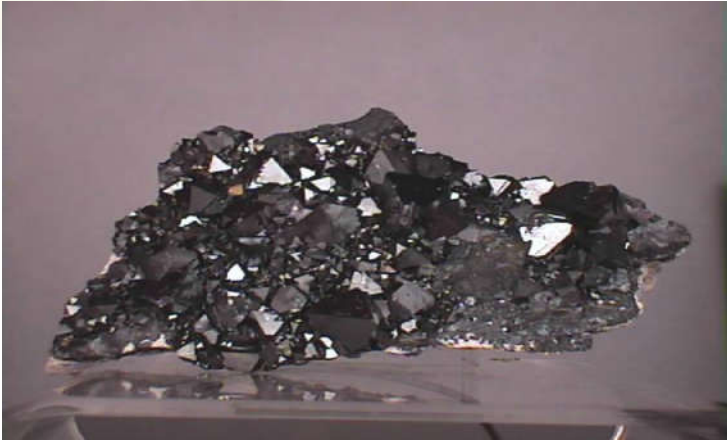
鉴定特征 据其晶形，条痕、弱磁性可与赤铁矿或磁铁矿相区别。此外将钛铁矿粉末溶于磷酸中，冷却稀释后，加入过氧化钠或双氧水可使溶液呈黄褐色。



• 钛铁矿 FeTiO_3



磁铁矿 (FeFe_2O_4)

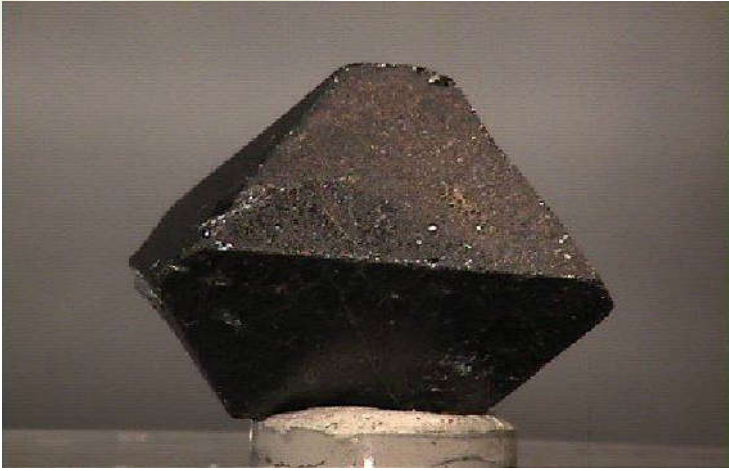


- ❖ 物理性质：铁黑色，条痕黑色，半金属光泽至金属光泽，不透明，无解理，硬度5.5~6；比重4.9 ~ 5.2；性脆，具有强磁性。

磁铁矿 (FeFe_2O_4)

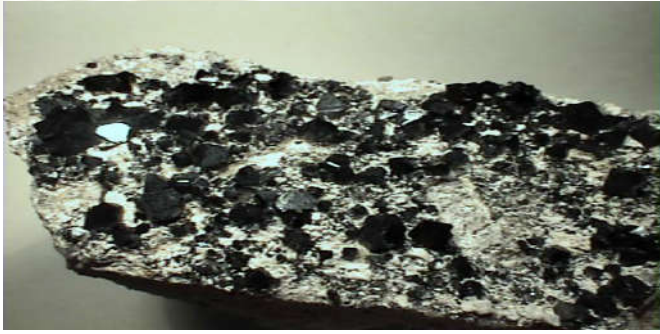
- ❖ **化学组成:** 磁铁矿中的 Fe^{3+} 常被 Al^{3+} 、 V^{3+} 、 Cr^{3+} 等替换， Fe^{2+} 则容易被 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等替换。磁铁矿中Ti含量高者往往存在着钛铁矿或钛铁晶石。当成分中 TiO_2 达到12~16%时称为钛磁铁矿。此外还有钒钛磁铁矿，其中 V_2O_5 含量达到8.8%，还有铬磁铁矿，其中 Cr_2O_3 含量可达12%。
- ❖ **成因及产状:** 磁铁矿产于内生成矿作用和变质作用。
- ❖ (1) 在基性岩中的钒钛磁铁矿矿床，共生矿物为钛铁矿、金红石、辉石、斜长石等。
- ❖ (2) 在石灰岩与花岗岩、正长岩的接触带中的接触交代铁矿床，共生矿物为石榴子石、透辉石、绿帘石、金属硫化物、方解石等。
- ❖ (3) 在气化-高温含稀土铁矿床、沉积变质铁矿床及与火山作用有关的铁矿床中主要铁矿物即为磁铁矿。

磁铁矿 (FeFe_2O_4)



- ❖ 晶系及形态：等轴晶系。常呈八面体和菱形十二面体，在菱形十二面体的菱形面上常具有平行于该面长对角线方向的晶面条纹。结晶习性呈粒状，集合体常呈块状和致密块状。

磁铁矿 (FeFeO)



- ❖ 鉴定特征：以其晶形，黑色条痕和具强磁性可与相似的矿物赤铁矿、铬铁矿相区别。



铬铁矿 (FeCr_2O_4)

- ❖ **化学组成:** 阳离子可被 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 替换, 阳离子 Fe^{2+} 可含镁、锌、钙、钛、钒等的类质同象混入物。
- ❖ **成因与产状:** 岩浆成因的矿物, 铬铁矿只产于超基性岩或由其蚀变而来的蛇纹岩中, 与橄榄石、斜方辉石、铬石榴及铂族元素矿物等共生。与蛇纹石、滑石、菱镁矿等伴生。也可在砂矿中存在。
- ❖ **主要用途:** 提炼铬的唯一有用矿物。

铬铁矿 (FeCr_2O_4)



- ❖ 形态及物理性质：结晶习性常呈粒状晶体，集合体形态呈块状。暗棕色至黑色；条痕色为棕黄色；半金属光泽；无解理；硬度5.5；比重5.09（铬铁矿），4.43（镁铬铁矿）；具有弱磁性。
- ❖ 鉴定特征：以其颜色深，条痕浅，硬度高，弱磁性，可与相似矿物磁铁矿区别。

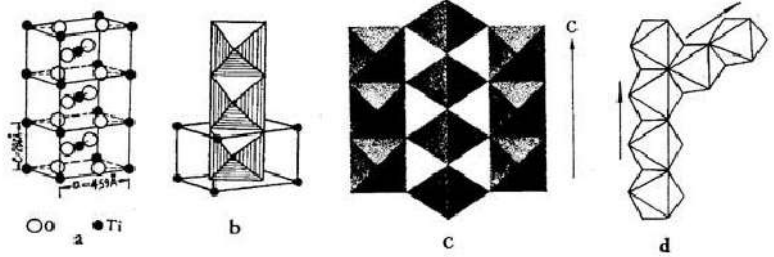
氧化物和氢氧化物矿物

金红石 (rutile) TiO_2

锡石 (cassiterite) SnO_2

软锰矿 (pyrolusite) MnO_2

AX₂型
化合物

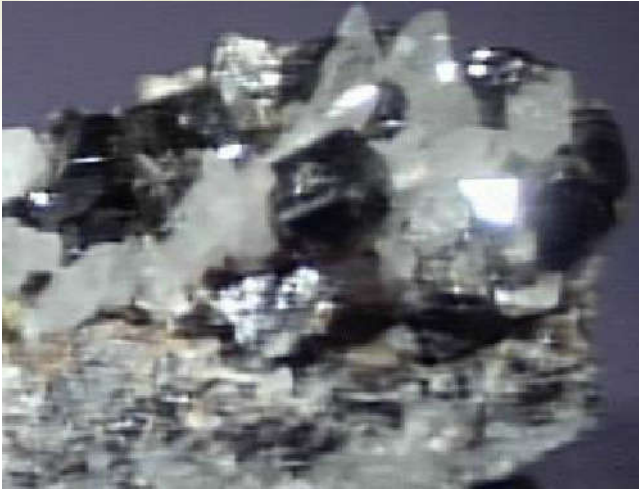


在金红石的晶体结构中， O^{2-} 作六方最紧密堆积， Ti^{4+} 位于八面体空隙中， $CN=6$ 。 O^{2-} 则位于以 Ti^{4+} 为角顶所组成的平面三角形的中心， $CN=3$ 。 $[\text{TiO}_6]$ 八面体彼此上、下共棱联结形成平行 c 轴方向无限延伸的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体链，链间通过共用 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的角顶相联。其晶胞参数 c_0 值恰好为 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的棱长。金红石的这种结构特征可较好的解释其柱状（针状）晶形及平行 $\{110\}$ 的完全解理。

锡石 (SnO_2)

- ❖ **化学成分:** 锡石中常含有混入物铁、钛、铌、钽等，这些元素往往以铌铁矿、钽铁矿等独立矿物的形式呈包裹体存在于锡石中。
- ❖ (1) 伟晶岩中的锡石，富含铌和钽，而且钽大于铌含量。
(2) 气化—高温热液矿床中的锡石，铌和钽含量减少，不超过1%，并且铌大于钽含量。(3) 锡石硫化矿床中的锡石，铌和钽的含量都很低，但富含稀散元素铟。
- ❖ **成因与产状:** 锡石的形成与酸性岩浆岩有着密切关系。锡石主要产于花岗伟晶岩中，与微斜长石、白云母、黄玉、钾辉石、电气石等共生。在气化—热液型锡矿床中，与石英、白云母、绿柱石、黄玉、黑钨矿辉铜矿等共生。在接触交代锡矿床中，与石榴子石、透辉石、符山石、金属硫化物、磁铁矿等共生。此外，见于砂矿中。

锡石 (SnO_2)



- ❖ 晶系及形态：四方晶系，晶体常呈四方双锥和四方柱所成的聚形，以双晶面成肘状双晶常见。结晶习性呈粒状，短柱状晶体，集合体形态呈致密状、葡萄状或钟乳状，具有同心带状构造。

锡石 (SnO₂)



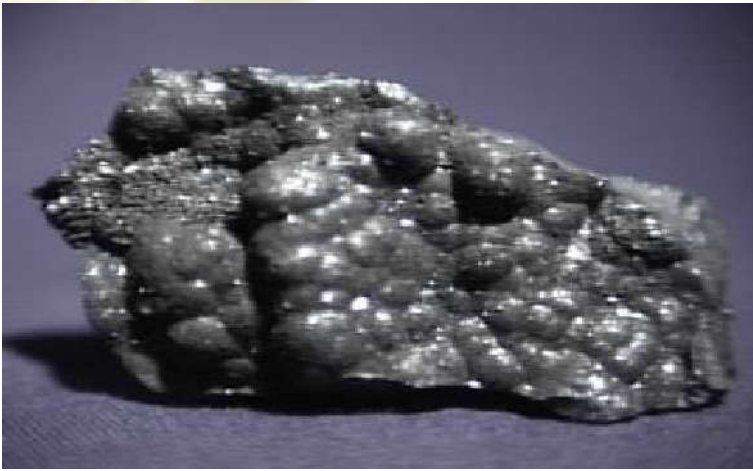
- ❖ **物理性质**: 纯净的锡石几乎无色, 但很少见, 一般为黄棕色至深褐色、黑色; 条痕白色至浅黄色, 金刚光泽, 断口呈油脂光泽, 透明度随颜色的深浅而异, 大多为半透明。解理平行不完全, 贝壳状断口。比重 6.8 ~ 7.0, 硬度 6 - 7; 性脆。
- ❖ **鉴定特征**: 以晶形和双晶, 硬度高和比重大为特征与相似矿物区别

软锰矿 (MnO_2)

化学组成：常含有少量吸附水，及含有 Fe_2O_3 、 SiO_2 等机械混入物。

- ❖ 成因及产状：软锰矿是氧化条件下所有锰矿物中最稳定的矿物。主要见于沉积锰矿床中，在近海岩线的浅水带，是软锰矿和硬锰矿，在原生矿床氧化带，可形成风化成因的“锰帽”，其中主要矿物为硬锰矿、软锰矿、锰铁矿等。
- ❖ 主要用途：是提炼锰的主要有用矿物。

软锰矿 (MnO_2)



- ❖ 晶系及晶形：四方晶系。晶形完好者少见，结晶习性可呈棒状、针状晶体，集合体形态常呈放射状、结核状、块状及烟灰状

软锰矿 (MnO_2)



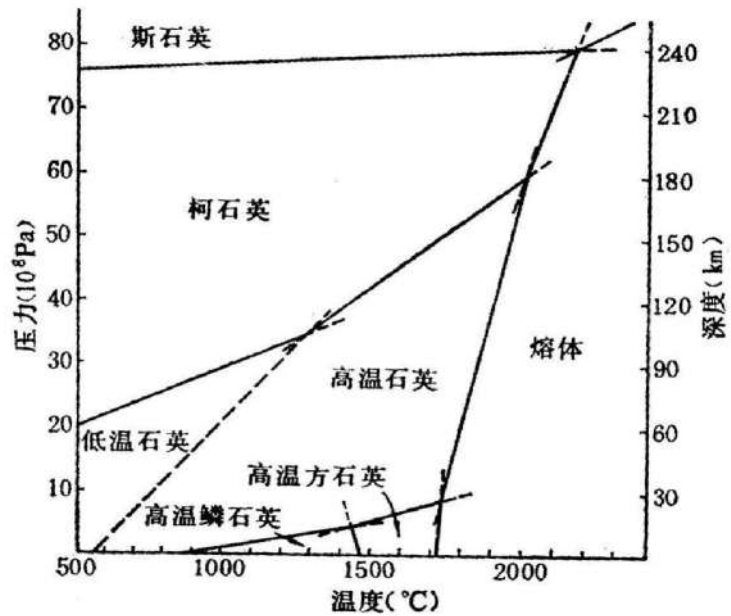
- ❖ **物理性质：**颜色黑色；条痕黑色；半金属光泽至黯淡；不透明；硬度随形态和结晶程度而异，显晶者可达6，而隐晶者则降至1-2，能污手，比重4.5-5.0，性脆。
- ❖ **鉴定特征：**形态，颜色和条痕，硬度等为其特征。此外，滴双氧水可剧烈起泡。

8 氧化物和氢氧化物矿物

石英 (quartz)
 SiO_2

AX_2 型
化合物

• 石英族中主要包括有 α -石英、 β -石英、磷石英、方石英等。



α - 石英 (SiO_2)

- ❖ 化学组成：接近于纯 SiO_2 ，变化范围极小，常含有液、固、气态的机械混入物。
- ❖ 成因及产状： α - 石英 在自然界分布最广，是许多岩浆岩、沉积岩和变质岩的主要造岩矿物。是花岗伟晶岩和大多数热液矿脉的主要组成矿物，在其晶洞中往往形成石英晶体，是工业用压电水晶的重要来源。
- ❖ 主要用途：纯净的石英可作为压电材料以及光学仪器的材料。较纯的一般石英则大量用作玻璃原料，研磨材料，硅质耐火材料等。

石英 (Quartz)

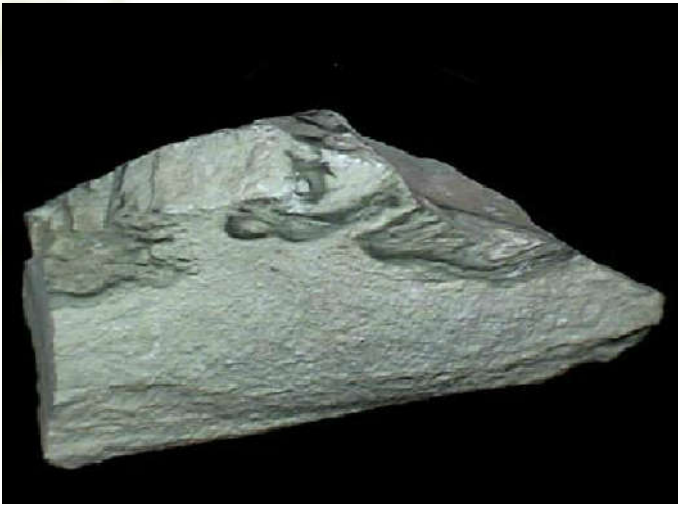


物理性质：纯净的石英无色透明，称水晶。可因含有微量色素离子或细分散包裹体而呈现各种颜色，并使透明度降低，如烟水晶、黄水晶、紫水晶、蔷薇水晶等；玻璃光泽，断口呈油脂光泽；无解理；硬度7；比重2.65，具有压电性和焦电性。隐晶质的石英称为石髓，常呈钟乳状、皮壳状、致密状，一般为浅黄色、褐灰色、灰白色等。腊状光泽；微透明；硬度6.5。

α - 石英 (SiO_2)



β - 石英 (SiO_2)



- ❖ 化学组成： β - 石英在 $573\text{—}870^\circ\text{C}$ 范围内稳定，低于 573°C 则转变为 α - 石英。
- ❖ 晶系及形态：六方晶系。六方双锥晶形发育，有时可见六方柱与其成聚形。
- ❖ 物理性质：灰白、乳白色；玻璃光泽，断口呈油脂光泽，无解理，硬度7，比重 $2.51\text{—}2.54$ 。
- ❖ 鉴定特征：以其晶形、光泽及硬度为特征。

磷石英

- ❖ 化学组成：磷石英是 SiO_2 在 $870 - 1470^\circ\text{C}$ 之间的稳定相。常含有铝、铁、钙、镁、钠、钾等的氧化物。
- ❖ 晶系及形态： β -磷石英属于六方晶系。一般呈六方薄片状晶体。
- ❖ 物理性质：无色透明或白色，玻璃光泽，硬度7，比重 $2.22 - 2.26$ ，性脆至极脆。
- ❖ 成因及产状： β -磷石英只产出于酸性喷出岩中。与透长石、方英石等共生。



氧化物和氢氧化物矿物

氢氧化物

晶体结构 由(OH)⁻或(OH)⁻和O²⁻共同形成紧密堆积，在后一种情况下，(OH)⁻和O²⁻通常呈互层分布。主要是层状或链状，除离子键外，还往往存在氢键，由于氢键的存在，以及(OH)⁻的电价较O²⁻的低，而导致阳离子与阴离子之间键力的减弱。相对密度和硬度较小

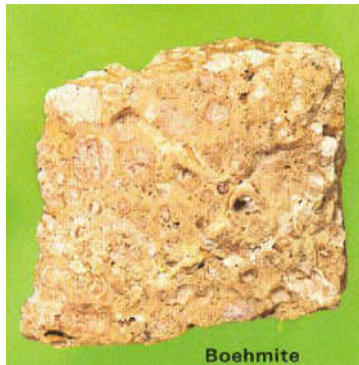
阳离子 Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn⁴⁺, Al³⁺, 以及少量Ca²⁺

成因产状 风化型和化学沉积型。主要集中在岩石风化壳和金属矿床的氧化带或湖沼水盆地中，后者可以形成巨大的沉积矿床。少数氢氧化物可产于热液矿脉中

氧化物和氢氧化物矿物

氢氧化物

铁的氢氧化物：包括针铁矿 (FeOOH)，水针铁矿 ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)，纤铁矿 (FeOOH) 和水纤铁矿 ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。铁的氢氧化物聚集体实际上常呈针铁矿、纤铁矿、水针铁矿、水纤铁矿和更富于水的氢氧化铁胶凝体以及铝的氢氧化物、泥质物质的混合物，这种混合物统称为“褐铁矿”



铝的氢氧化物：包括硬水铝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、一水软铝石 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 和三水铝石 ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 三种矿物。常与其它矿物形成细分散机械混合物，为含水氧化物（如褐铁矿）、含水的铝的硅酸盐（如高岭石）、赤铁矿、蛋白石等矿物胶结，称为铝土矿

镁的氢氧化物：水镁石

锰的氢氧化物：包括水锰矿 ($\text{MnO}(\text{OH})$) 和硬锰矿。广义硬锰矿为含有多种元素的锰的氧化物和氢氧化物。往往呈葡萄状、钟乳状、肾状

铝土矿

- ❖ **化学组成：**通常所谓的铝土矿，实际上并不是一个矿物种，而是由极细的三水铝石、一水硬铝石和一水软铝石，这三种矿物为主要组分，被褐铁矿、高岭石、蛋白石等矿物所胶结而成的混合物。当铝土矿中 $Al_2O_3 > 40\%$ ， $Al_2O_3/SiO_2 > 2:1$ 时才具有工业价值而作为铝矿石利用
- ❖ **物理性质及形态：**铝土矿常呈鲕状或豆状，有的呈致密块状、多孔状或土状。由于胶结物的不同，颜色变化很大，灰白、灰褐、棕红、黑灰色等。在新鲜面上，用口呵气后有强烈的土腥味，其粉末用水润湿后无可塑性，硬度呵比重较页岩达，此外加盐酸不起泡可与石灰岩等区别。

褐铁矿（混合物）

❖ 化学组成:

❖ 褐铁矿是以针铁矿、水针铁矿为主要组成，并包含数量不等的纤铁矿、水纤铁矿、含水氧化硅、粘土等而成的混合物。有时还含有铜、铅、镍、钴、金等。褐铁矿中含Fe48-62.9%。

❖ 形态及物理性质:

❖ 褐铁矿常呈胶态，致密块状、土状、亦有呈细小的针状结晶及细小的鳞片状结晶者。褐铁矿呈各种色调的褐色，条痕黄褐色，半金属光泽及土状光泽。硬度变化比较大1-4，比重3.3-4.3，以其胶体形态和条痕为特征。

褐铁矿（混合物）



- ❖ [化学组成] $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 通常广义的硬锰矿并不是一个矿物种, 而是一种细分散多矿物的集合体, 在成分上主要为含有多种元素的锰的氧化物和氢氧化物。在形态上往往具有胶态的肾状、钟乳状、皮壳状, 此外还有致密块状和树枝状。灰色至黑色, 条痕褐黑, 半金属光泽, 硬度4-6, 比重4.17, 性脆。

