

第二十一章 卤化物矿物大类

卤化物矿物大类

卤化物：卤素阴离子与金属阳离子结合而成的化合物，约100余种。

化学成分

- 阴离子： F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ，以 F^- 、 Cl^- 为主。少数有 OH^- 。
- 阳离子：主要是惰性气体型 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等，极少铜型 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 。

卤化物矿物大类

卤化物所形成的化合物类型为AX和AX₂型，结构简单。

具体包括氯化钠、氯化铯、萤石和闪锌矿型。

所形成的结构与构型（AX和AX₂）及阴阳离子半径比值有关。

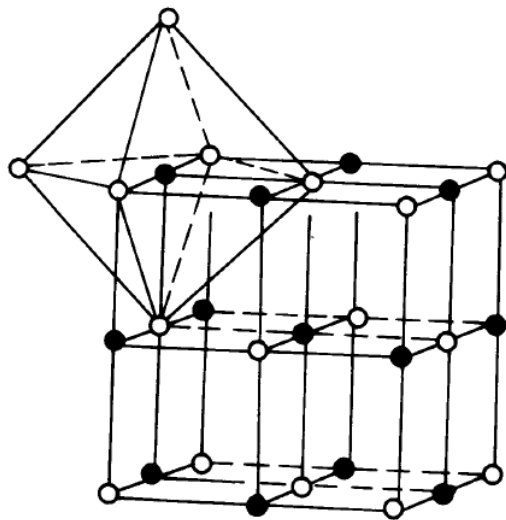
若为AX型，包括三种

- $r_+/r_- < 0.414$ ，闪锌矿型结构
- $r_+/r_- = 0.414-0.73$ ，氯化钠型结构
- $r_+/r_- = 0.73-1$ ，氯化铯型结构

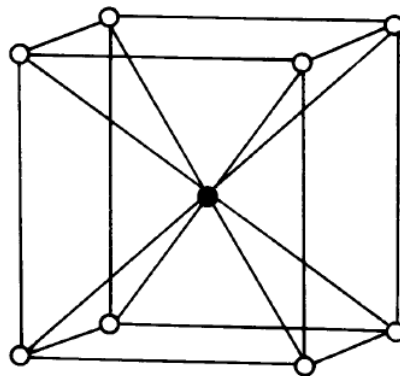
若为AX₂型

$r_+/r_- > 0.73$ ，萤石型结构

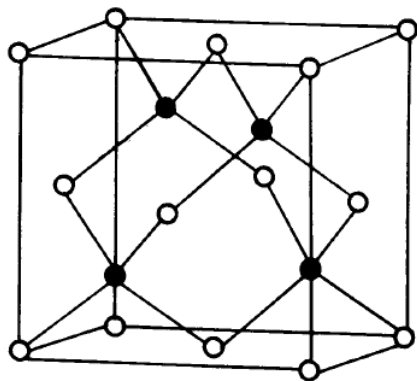
卤化物矿物大类



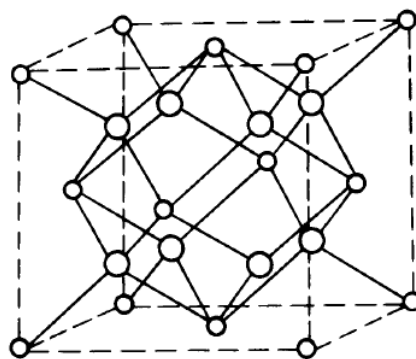
(a) 氯化钠 NaCl



(b) 氯化铯 CsCl



(c) 闪锌矿 ZnS



(d) 萤石型 CaF₂

卤化物矿物大类

形态特征：

由于本大类常见矿物多属氯化钠型或萤石型结构，对称程度高，故常呈三向等长型单晶体，集合体多为粒状或块状。少数矿物为皮壳状集合体，如角银矿。

成因产状：

- 氟化物矿物广泛形成于伟晶作用和热液作用中，前者如冰晶石 Na_3AlF_6 ；后者如萤石。
- 氯化物、溴化物和碘化物形成于外生作用：在干旱地区湖泊或者潟湖海湾中化学沉淀形成。

卤化物矿物大类

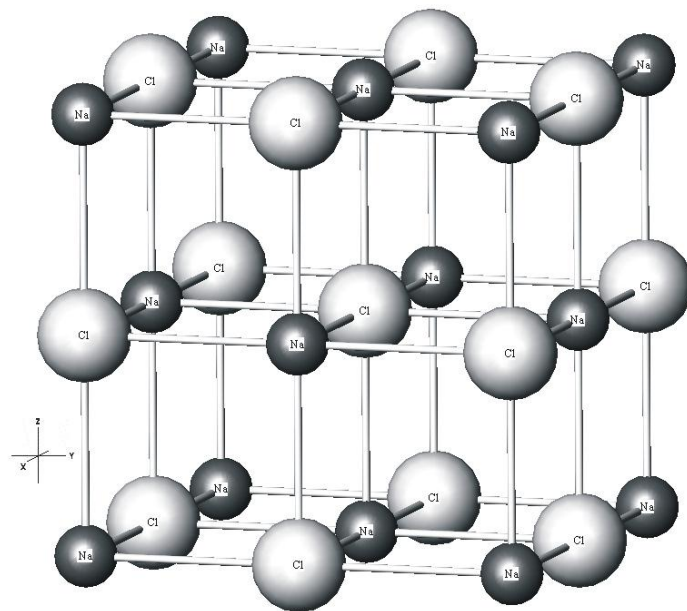
石盐族

本族主要矿物为NaCl和KCl，晶体结构同属于NaCl型结构，但因为Na⁺和K⁺离子半径相差较大，不存在类质同像替换。

卤化物矿物大类

石盐 Halite NaCl

- 晶体结构：NaCl型结构
- 等轴晶系，空间群Fm3m，NaCl型结构：Cl作立方最紧密堆积，Na填充在八面体空隙中，典型离子键。
- 立方体，圆粒、骸晶，无色，玻璃光泽，解理{100}完全（平行电性中和面），硬度2，密度2.2，易溶，味咸。
- 主要产于干旱区盐湖中。



卤化物矿物大类

萤石 Fluorite CaF_2

结构特点：等轴晶系；对称型 $m\bar{3}m$ 。空间群 $Fm\bar{3}m$ ； $a_0=5.452\text{\AA}$ ； $Z=4$ 。其晶体结构相当于Ca成立方最紧密堆积，而F位于所有四面体空隙位置上。阴阳离子的配位数分别为4和8。以配位立方体形式表示，则F位于立方体的每一角顶，Ca位于立方体的中心。

晶体形态：萤石呈立方体、八面体或菱形十二面体及它们的聚形。

物理性质：常见紫色、蓝色或绿色萤石。玻璃光泽；硬度4；性脆；解理平行 $\{111\}$ 完全。比重3.18。显萤光性。

鉴定特征：晶形、八面体完全解理和硬度。

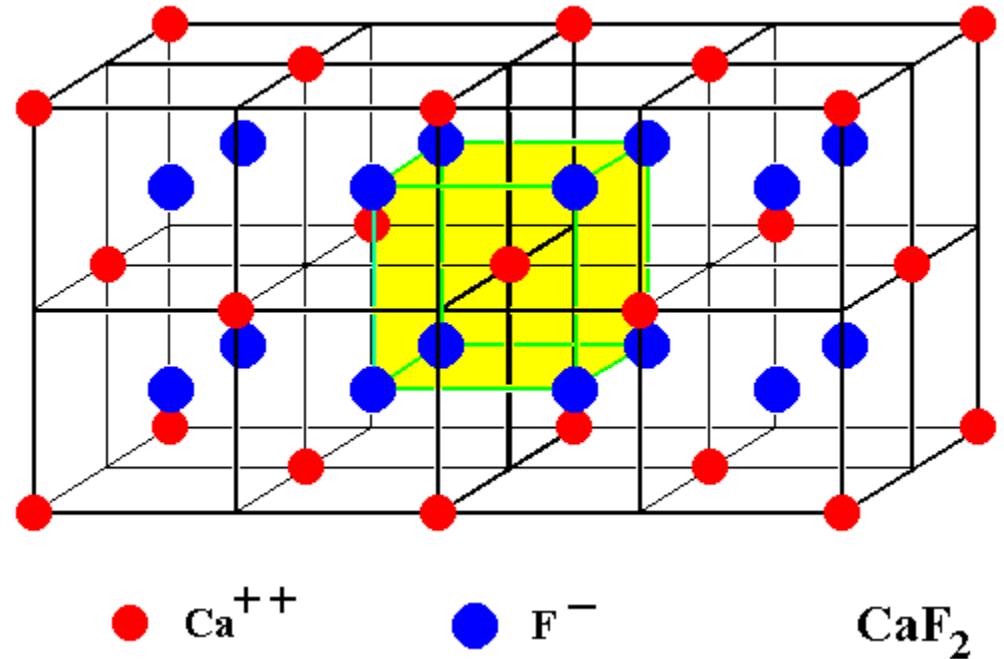


卤化物矿物大类

萤石结构：

- Ca分布于立方晶胞的角顶和面心， $cn=8$
- F占据八个小立方格的所有中心， $cn=4$

与闪锌矿ZnS结构对比



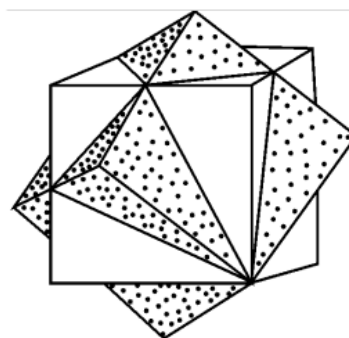
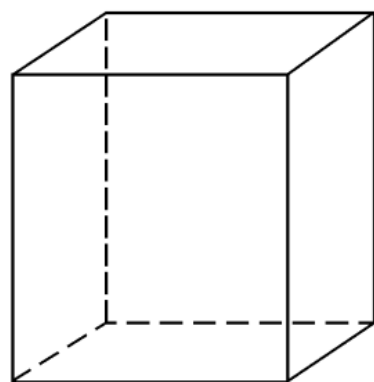




萤 石



$3L^4 L^3 6L^2 9PC$

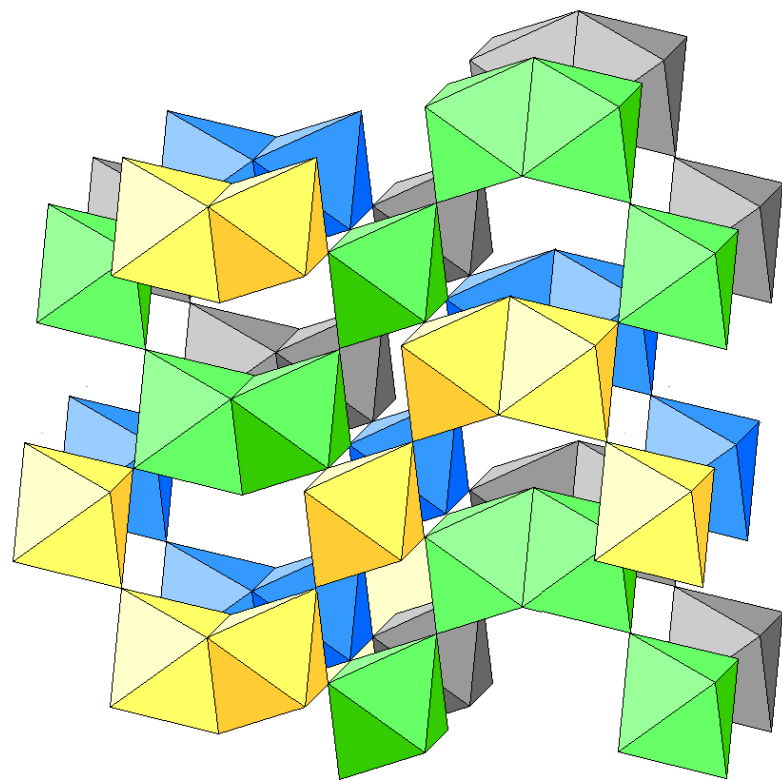


穿插双晶

卤化物矿物大类

光卤石 Carnallite $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- 斜方，粒状，无-白色，玻璃光泽，无解理，硬度2-3，密度1.6，性脆，易潮解，
- 味辛咸，具强萤光性。



第二十一章 卤化物矿物大类

- 了解卤化物矿物的典型矿物
- 掌握萤石和石盐的晶体结构

期末考试安排