

含 H^+ 硅酸盐矿物结构化学分类的解读

秦力川, 王冲

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要:文章系作者从事教学过程中,通过研读《硅酸盐结构化学》一书中有关含 H^+ 硅酸盐矿物结构化学分类时发现,矿物中的含 H^+ 离子可以与该矿物结构式中的 O^{2-} 离子结合形成 $(OH)^-$ 离子或 H_2O 水分子,从而使该矿物结构化学分类随之改变。按照 F·利鲍教授提出的分类方法,对书中所有的含 H^+ 硅酸盐矿物结构化学分类,重新作了调整。

关键词:硅酸盐矿物;结构化学;分类

中图分类号:0613.72;G633.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2909(2011)06-0101-06

由席耀忠先生翻译出版的《硅酸盐结构化学》一书,已经过去 20 年。该书作者是联邦德国学者 F·利鲍(Friedrich·Libau)教授。他以大量的图表和文献资料论述了硅酸盐的命名和分类,展示出硅酸盐结构的多样性和复杂性。F·利鲍教授提出了一整套硅酸盐矿物的分类参数和分类方法,并对 400 多种硅酸盐矿物进行了描述和分类,系统地揭示出硅酸盐的化学组成与其结构之间的关系。该书在无机非金属材料专业的本科、研究生教学中发挥了巨大的作用。

文章仅对书中有关含 H^+ 硅酸盐矿物的结构化学分类做出解读,并根据 F·利鲍教授的分类方法,对含 H^+ 硅酸盐矿物的结构化学分类重新作了调整。

一、含 H^+ 硅酸盐矿物原结构化学分类简述

F·利鲍教授在书中分别描述和引用了 40 余种含 H^+ 硅酸盐矿物的化学组成及其结构分类(表 1)。

表 1 含 H^+ 硅酸盐矿物的化学组成及其结构分类

分类	名称	化学式	文献[1]中出处
	异极矿	$H_2Zn_4Si_2O_9 \cdot H_2O$	表 3.1
	合成矿物	H_4SiO_4	表 3.7
	合成矿物	H_6SiO_7	表 3.7
无枝寡硅酸盐类	罗水硅钙石	$H_2Ca_3Si_3O_{10}$	表 8.4,表 7.2
	硅砷锰矿	$HMn_4AsSi_3O_{10} \cdot O_3$	表 7.2
	硅钒锰矿	$HMn_6VSi_5O_{16} \cdot O_3$	表 7.2
	合成矿物	$H_2K_3YSi_3O_{10}$	表 7.2

收稿日期:2011-07-29

作者简介:秦力川(1936-2011),男,重庆大学材料学院教授,主要从事硅酸盐结构化学教学与防水材料研究;王冲(1972-),男,重庆大学材料学院副教授,博士,主要从事建筑材料的研究,(E-mail)chongwang@cqu.edu.cn。

续表

分类	名称	化学式	文献[1]中出处
	合成矿物	$H_4K_4Si_4O_{12}$	表 10.9
无枝环硅酸盐类	合成矿物	$H_2[CO(H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3]_2Si_8O_{20} \cdot 16.4H_2O$	表 7.4、表 10.10
	合成矿物	$H_7[N(n - C_4H_9)_4]Si_{18}O_{20} \cdot 5.33H_2O$	表 7.4、表 10.10
无枝链硅酸盐类	锰针钠钙石	$HNa(Ca, Mn)_2Si_3O_9$	表 10.4、表 10.12
	针钠钙石	$HNaCa_2Si_3O_9$	表 10.4、表 10.12
	针钠锰石	$HNaMn_2Si_3O_9$	表 7.5
	合成矿物	$HNaCd_2Si_3O_9$	表 10.4
	硅钙铈石	$HCaScSi_3O_9$	表 7.5、表 10.4
	水硅钡石	$H_4Ba_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$	表 10.2
	硅铁辉石	$HCa_2Fe_2Si_5O_{15}$	表 7.5、表 10.4
	羟蔷薇辉石	$HCaMn_4Si_5O_{15} \cdot (OH) \cdot H_2O$	表 7.5、表 10.4
	合成矿物	$HLiMn_4Si_5O_{15}$	表 7.5、表 10.4
	硅锰钠锂石	$H(Na, Li)Mn_4Si_5O_{15}$	表 7.5、表 10.4
	硅锰钠钙石	$HNaMn_3CaSi_5O_{15}$	表 7.5、表 10.4
	Li-水蔷薇辉石	$HLiMn_4Si_5O_{15}$	表 10.4
合成矿物	$HNaMg_4Si_6O_{16} \cdot (OH)_2$	表 6.2	
无枝层硅酸盐类	硅硼钙石	$HCaBSiO_5$	表 8.4
	合成矿物	$H_2Si_2O_5$	表 10.11
	马水硅钠石	$H_2Na_2Si_4O_{10} \cdot 4H_2O$	表 10.11
	硅铈钠石	$HNa_2CeSi_6O_{15} \cdot nH_2O$	表 10.11
	合成矿物	$H_2NaNdSi_6O_{15} \cdot nH_2O$	表 10.11
无枝架状硅酸盐类	羟硅铍石	$H_2Be_4Si_2O_9$	表 8.4
	紫脆石	$HNa_2AlSi_3O_9$	表 8.4
	异极矿	$H_2[Zn_4Si_2O_9] \cdot H_2O$	表 8.4
有枝硅酸盐类	杉硅钠锰矿	$HNa_{1.15}Mn_5Si_{5.5}V_{0.5}O_{18}(OH)$	表 10.4、表 10.8
	合成矿物	$H_4Si_6O_{14}$	表 10.8
	羟硅钙钠石	$H_2Na_4(Ca, Mn)Si_6O_{16}$	表 10.8
	水片硅碱钙石	$H_2KCa(Al, Si_7)O_{19} \cdot 6H_2O$	表 10.8
	纤硅碱钙石	$HKCa_2Si_8O_{19} \cdot 5H_2O$	表 10.8
	莫水硅钙石	$H_2Ca_4Ba(Si_8O_{19})_2(8+x)H_2O$	表 10.8
	硅钛钙钾石	$HNaK_2Ca_2Ti(Si_7O_{19})O$	表 10.8
	白针柱石	$H_2Na_6Be_2Al_2Si_{16}O_{41} \cdot 1.5H_2O$	表 10.8
	水硅铝钙石	$H_4Ca_4(Al_4Si_8)O_{26}(OH)_4 \sim 6.5H_2O$	表 10.8
	钡钙霞石	$H_2(Ba, Ca)_{10}(Al, Si)_{20}O_{43}(SO_4)_3 \cdot H_2O$	表 10.8
	混合阴离子硅酸盐类	合成矿物	$HLi_2Ba_6Si_4O_{15} \cdot Cl$

二、含 H^+ 硅酸盐矿物结构化学分类的解读

F·利鲍教授根据化学结构式、晶体结构等因

素,将含 H^+ 硅酸盐矿物归属于七种结构化学类型。

如果将上述这些矿物的化学结构式稍加变动,必然

会引起硅-氧复合体的变化,从而使矿物的结构化学类型发生明显改变。以下对七种结构化学类型分别作了解读。

(一) 寡硅酸盐类

(1) 异极矿被归属为寡硅酸盐时,其化学结构式已改写成 $Zn_4 \{uB, 2t\} [Si_2O_7] (OH)_2 \cdot H_2O$ 的形式,电负性阳离子 H⁺ 与硅-氧复合体中的 O²⁻ 离子结合为 (OH)⁻ 阴离子配体。如果电负性阳离子 H⁺ 与硅-氧复合体中的一个 O²⁻ 离子结合,则可形成 H₂O 水分子配体,该矿物的化学结构又可写成 $Zn_4 \{uB, t\} [SiO_4]_2 \cdot 2H_2O$ 的形式。显然,矿物的化学结构式已经发生变化。

(2) 归属于单四面体和双四面体的合成矿物 $H_4 \{ut, t\} [SiO_4]$ 和 $H_6 \{uB, 2t\} [Si_2O_7]$, 将其化学结构式改写后,该两种矿物可归属为含水的无枝二节架状硅酸盐,即 $\{uB^3_\infty\} [SiO_2] \cdot 2H_2O$ 和 $\{uB^3_\infty\} [SiO_2] \cdot 3H_2O$ 。

(3) 归属于三四面体的罗水硅钙石 $H_2Ca_3 \{uB, 3t\} [Si_3O_{10}]$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝三节单环硅酸盐,即 $Ca_3 \{uB, r\} [^3Si_3O_9] \cdot H_2O$ 。

同样是三四面体的硅砷锰矿 $HMn_4As \{uB, 3t\} [Si_3O_{10}]O_3$, 其化学结构式改写后,可归属为无枝单四面体硅酸盐,即 $Mn_4As \{uB, t\} [SiO_4]_3 (OH)$ 。

(4) 归属为无枝多重四面体的硅钒锰矿 $HMn_6V \{uB, 5t\} [Si_5O_{16}]O_3$, 将其化学结构式改写后,可归属为混合阴离子硅酸盐,即 $Mn_6V \{uB, t\} [SiO_4]_2 \{uB, 3t\} [Si_3O_{10}] (OH)$ 。

(5) 归属为无枝三四面体的合成矿物 $H_2K_2Y \{uB, 3t\} [Si_3O_{10}]$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝三节单环硅酸盐,即 $K_3Y \{uB, r\} [^3Si_3O_9] \cdot H_2O$ 。

(二) 无枝环硅酸盐类

(1) 归属为四节单环硅酸盐的合成矿物 $H_4K_4 \{uB, r\} [^4Si_4O_{12}]$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝四节单层硅酸盐,即 $K_4 \{uB, 1^2_\infty\} [^4Si_4O_{10}] \cdot 2H_2O$ 。

(2) 归属为无枝四节双环的合成矿物 $H_7 [N(n - C_4H_9)_4] \{uB, 2r\} [^4Si_8O_{20}] \cdot 5.33H_2O$, 将其化学结构式改写后,可归属为环枝三节架状硅酸盐,即 $N(n - C_4H_9)_4 \{lB, 1^2_\infty\} [^3Si_8O_{16}] (OH) \cdot 8.33H_2O$ 。

同样归属为无枝四节双环的合成矿物 $H_2 [CO (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3]_2 \{uB, 2r\} [^4Si_8O_{20}] \cdot 16.4H_2O$, 将其化学结构式改写后,可归属为环枝三节双层硅酸盐,即 $[CO (H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_3]_2 \{lB, 2^2_\infty\} [^3Si_8O_{19}] \cdot 17.4H_2O$ 。

(三) 无枝链硅酸盐类

(1) 归属为三节单链的锰针钠石 $HNa(Ca, Mn)_2 \{uB, 1^1_\infty\} [^3Si_3O_9]$, 将其化学式改写后,可归属为开枝二节单层,即 $Na(Ca, Mn)_2 \{uB, 1^2_\infty\} [^2Si_2O_5 (SiO_3)] (OH)$, 同时,也可归属为无枝三节单层,即 $Na(Ca, Mn)_2 \{uB, 1^2_\infty\} [^3Si_3O_8] (OH)$ 。其中的硅氧单层是由二连(Q²)和三连(Q³)四面体构成,如同合成矿物 $Na_2Zn \{uB, 1^2_\infty\} [^3Si_3O_8]$ 相似的结构(详见参考文献[1]中图 7.22a)。

同样情况下,归属于三节单链的针钠钙石、针钠锰石、硅钙钨石以及合成矿物 $HNaCdSi_3O_9$, 其化学结构式改写后,都可归属为开枝二节单层或无枝三节单层硅酸盐。

(2) 归属为四节单链的水硅钡石 $H_4Ba_2 \{uB, 1^1_\infty\} [^4Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝四节单层,即 $Ba_2 \{uB, 1^2_\infty\} [^4Si_4O_{10}] \cdot 6H_2O$ 。

(3) 归属为五节单链的硅铁辉石 $HCa_2Fe_2 \{uB, 1^1_\infty\} [^5Si_5O_{15}]$, 将其化学结构式改写后,可归属为混合阴离子硅酸盐,即 $Ca_2Fe_2 \{uB, t\} [SiO_4] \{uB, 1^2_\infty\} [^4Si_4O_{10}] \cdot (OH)$ 。

同样情况下,归属于五节单链的羟蔷薇辉石、硅锰钠锂石、硅锰钠钙石、Li-水蔷薇辉石以及合成矿物 $HLiMn_4Si_5O_{15}$, 其化学结构式改写后,都可归属为混合阴离子硅酸盐。

(4) 归属为二节三重链的合成矿物 $HNaMg_4 \{uB, 3^1_\infty\} [^2Si_6O_{16}] (OH)_2$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝三节单层,即 $NaMg_4 \{uB, 1^2_\infty\} [^3Si_6O_{15}] (OH)_3$ 。

(四) 无枝层硅酸盐类

(1) 归属为二节单层的硅硼钙石 $HCa \{uB, 1^2_\infty\} [^2(B, Si)O_5]$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝二节架状硅酸盐,即 $Ca \{uB, 3^1_\infty\} [^2(B, Si)O_4] (OH)$ 。如果只考虑 $[SiO_4]$ 四面体,该矿物可归属为无枝寡硅酸盐,即 $CaB \{uB, t\} [SiO_4] (OH)$ 。

同样情况下,归属于二节单层的合成矿物 $H_2\{uB, 1_{\infty}^2\} [{}^2Si_2O_5]$, 其化学结构式改写后,也归属为无枝二节架状硅酸盐,即 $\{uB, 3_{\infty}^3\} [Si_2O_4] \cdot H_2O$ 。

(2) 马水硅钠石归属为四节单层 $H_2Na_2\{uB, 1_{\infty}^2\} [{}^4Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝二节单层,即 $Na_2\{uB, 1_{\infty}^2\} [{}^2Si_4O_9] \cdot 5H_2O$ 。其中硅氧单层由三连(Q^3)和四连(Q^4)四面体构成,如同合成矿物 $K_2\{uB, 1_{\infty}^2\} [{}^2Si_4O_9]$ 相似的结构(详见参考文献[1]中图 7.22b)。

(3) 归属为三节单层的硅铈钠石 $HNa_2Ce\{uB, 1_{\infty}^2\} [{}^3Si_6O_{15}] \cdot nH_2O$, 将其化学结构式改写后,可归属为环枝四节单层,即 $Na_2Ce\{lB, 1_{\infty}^2\} [{}^4Si_6O_{14}] (OH) \cdot nH_2O$ 。

同样情况下,归属于三节单层的合成矿物 $H_2NaNd\{uB, 1_{\infty}^2\} [{}^3Si_6O_{15}] \cdot nH_2O$, 其化学结构式改写后,也归属为环枝四节单层,即 $NaNd\{lB, 1_{\infty}^2\} [{}^4Si_4O_{14}] \cdot (n+1)H_2O$ 。

(五) 无枝架状硅酸盐类

在硅酸盐的 Zoltai 分类中(表 8.4),把羟硅铍石等四种矿物归属为架状硅酸盐类,其依据是矿物中含有取代硅的四配位原子(Al, Be, Zn),并把这些原子看成硅-氧复合体的一部分。按照 F·利鲍的分类方法有两种。

(1) 羟硅铍石归属为无枝四节架 $Be_2\{uB, 3_{\infty}^3\} [{}^4(Be_2Si_2)O_8] \cdot H_2O$, 如果只考虑 $[SiO_4]$ 四面体时,该矿物可归属为无枝寡硅酸盐,即 $Be_4\{uB, t\} [SiO_4]_2 \cdot H_2O$ 。

同样情况下,紫脆石归属为无枝四节架 $Na_2\{uB, 3_{\infty}^3\} [{}^4(Al, Si_3)O_8] \cdot (OH)$ 。如果只考虑 $[SiO_4]$ 四面体时,该矿物可归属为无枝三节单层,即 $Na_2Al\{uB, 1_{\infty}^2\} [{}^3Si_3O_8] (OH)$ 或开枝二节单层 $Na_2Al\{uB, 1_{\infty}^2\} [{}^2Si_2O_5(SiO_3)] (OH)$ 。

(2) 异极矿归属为无枝四节架 $Zn_2\{uB, 3_{\infty}^3\} [{}^4Zn_2Si_2O_8] \cdot 2H_2O$ 时,是把四配位的电负性阳离子锌(Zn^{+4})视为取代了部分硅原子而作为硅-氧复合体中考虑,因而该矿物归属为架状硅酸盐。

(六) 有枝硅酸盐类

(1) 归属于开枝五节单链的杉硅钠锰矿 $HNa_{1.15}Mn_5\{oB, 1_{\infty}^1\} [{}^5(Si_{5.5}V_{0.5})O_{18}] (OH)$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝六节单环硅酸盐,即

$Na_{1.15}Mn_5\{uB, r\} [{}^6(Si_{5.5}V_{0.5})O_{18}] \cdot H_2O$ 。

(2) 羟硅钙钠石被归属为开枝二节单层 $H_2Na_4(Ca, Mn)\{oB, 1_{\infty}^2\} [{}^2Si_6O_{16}]$, 将其化学结构式改写后,可归属为无枝三节单层,即 $Na_4(Ca, Mn)\{uB, 2_{\infty}^2\} [{}^3Si_6O_{15}] \cdot H_2O$ 。

而同样归属为开枝二节单层的合成矿物 $H_4\{oB, 1_{\infty}^2\} [{}^2Si_6O_{14}]$, 将其化学结构式改写后,则归属为无枝六节架状硅酸盐,即 $\{uB, 3_{\infty}^3\} [{}^6Si_6O_{12}] \cdot 2H_2O$ 。

(3) 水片硅碱钙石被归属为环枝三节双层 $H_2Ca_2K\{lB, 2_{\infty}^2\} [{}^3(Al, Si_7)O_{19}] \cdot 6H_2O$ 。将其化学结构式改写后,可归属为环枝六节双层硅酸盐,即 $KCa_2\{lB, 2_{\infty}^2\} [{}^6(Al, Si_7)O_{18}] \cdot 7H_2O$ 。

同样情况下,归属为环枝三节双层的纤硅碱钙石、莫水硅钙石,将其化学结构式改写后,都可归属为环枝六节双层硅酸盐,即 $KCa_2\{lB, 2_{\infty}^2\} [{}^6Si_8O_{18}] (OH) \cdot 5H_2O, Ca_4Ba\{lB, 2_{\infty}^2\} [{}^6Si_8O_{19}]_2 \cdot (OH)(8+x)H_2O$ 。

(4) 归属为杂化枝三节双链的硅钛钙钾石 $HNaK_2CaTi\{hB, 2_{\infty}^1\} [{}^3Si_7O_{19}] O$, 将其化学结构式改写后,并把四配位阳离子 Ti^{+4} 作为硅-氧复合体的一部分,则该矿物可归属为环枝三节双层硅酸盐,即 $NaK_2Ca_2\{lB, 2_{\infty}^2\} [{}^3(Ti, Si_7)O_{19}] (OH)$ 。

(5) 白针柱石被归属为开枝二节“断续构架”硅酸盐 $H_2Na_6Be_2\{oB, 3_{\infty}^3\} [{}^2(Al_2Si_{16})O_{39}] \cdot 1.5H_2O$, 如果只考虑 $[SiO_4]$ 四面体时,该矿物可归属为无枝四节双环即 $Na_6Be_2Al_2\{uB, 2r\} [{}^4Si_8O_{20}]_2 \cdot 2.5H_2O$ 。

(6) 归属为开枝四节“断续构架”硅酸盐的水硅铝钙石 $H_4Ca_4\{oB, 3_{\infty}^3\} [{}^4(Al_4, Si_8)O_{26}] (OH)_4 \sim 6.5H_2O$, 如果只考虑 $[SiO_4]$ 四面体,将其化学结构式改写后,可归属为混合阴离子硅酸盐,即 $Ca_4Al_2\{uB, t\} [SiO_4]_2\{lB, r\} [{}^4Si_6O_{17}] (OH)_2 \cdot 4.5H_2O$ 。

(7) 归属为杂化枝三节“断续构架”硅酸盐的钡钙霞石 $H_2(Ba, Ca)_{10}\{hB, 3_{\infty}^3\} [{}^3(Si, Al)_{20}O_{43}] \cdot (SO_4)_3 \cdot H_2O$, 将其化学结构式改写后,可归属为环枝四节架状硅酸盐,即 $(Ba, Ca)_{10}\{lB, 3_{\infty}^3\} [{}^4(Si, Al)_{20}O_{40}] \cdot (SO_4)_3(OH)_4$ 。

(七) 混合阴离子硅酸盐类

合成矿物 $HLi_2Ba_6\{uB, t\} [SiO_4]_2\{uB, 2t\} [Si_2O_7] \cdot Cl$, 将其化学结构式改写后,仍归属于混

合阴离子硅酸盐, 即 $\text{Li}_2\text{Ba}_6\{\text{uB}, \text{t}\}[\text{SiO}_4]\{\text{uB}, 3\text{t}\}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{Cl} \cdot (\text{OH})$ 。

三、含 H⁺ 硅酸盐结构化学式分类的解读结果

综上所述, 所有被描述的含 H⁺ 硅酸盐矿物中的电负性阳离子 H⁺, 都可以和硅氧阴离子中的 O²⁻ 结合形成 (OH)⁻ 离子或 H₂O 水分子, 从而导致其矿物结构化学分类的改变。根据前节分析结果, 对 H⁺ 硅酸盐矿物分别重新归类。

(一) 无枝寡硅酸盐类

无枝寡硅酸盐类的矿物包括异极矿(单四面体或双四面体) $\text{Zn}_4\{\text{uB}, \text{t}\}[\text{SiO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_4\{\text{ut}, 2\text{t}\}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、硅硼锰矿(单四面体) $\text{Mn}_4\text{As}\{\text{uB}, \text{t}\}[\text{SiO}_4]_3(\text{OH})$ 、硅硼钙石(单四面体) $\text{CaB}\{\text{uB}, \text{t}\}[\text{SiO}_4](\text{OH})$ 和羟硅铍石(单四面体) $\text{Be}_4\{\text{uB}, \text{t}\}[\text{SiO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这四种矿物结构化学式的共同特点是: 硅酸盐阴离子由有限数 M 个 [SiO₄] 四面体线性缩聚而成, 其通式为 $\{\text{uB}, \text{M}\}[\text{Si}_m\text{O}_{3m+1}]^{(2m+1)-} \cdot m_{-M}$ (多重数)。

(二) 无枝环硅酸盐类

可以将罗水硅钙石(三节单环) $\text{Ca}_3\{\text{uB}, \text{r}\}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、合成矿物(三节单环) $\text{K}_2\text{Y}\{\text{uB}, \text{r}\}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、杉硅钠锰矿(六节单环) $\text{MnMn}_5\{\text{uB}, \text{r}\}[\text{Si}_{5.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{18}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和白针柱石(四节双环) $\text{Na}_6\text{Be}_2\text{Al}_2\{\text{uB}, 2\text{r}\}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 这四种矿物的结构化学式特点描述为, 由有限周节数 P 个 [SiO₄] 四面体经环状缩聚形成无枝单环硅酸盐阴离子, 其通式是 $\{\text{uB}, 1\text{r}\}[\text{P}\text{Si}_p\text{O}_{3p}]^{2p-}$ 周节数 (P ≥ 3); 两个单环通过四面体角顶缩聚形成双环, 其化学结构式为: $\{\text{uB}, 2\text{r}\}[\text{P}\text{Si}_{2p}\text{O}_{5p}]^{2p}$ (P ≥ 3), 即两个单环的全部四面体都相连。

(三) 无枝单层硅酸盐类

同属于无枝单层硅酸盐类的含 H⁺ 硅酸盐矿物包括: 马水硅钠石(二节) $\text{Na}_2\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_4\text{O}_9] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、锰针钠石(三节) $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Mn})_2\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、针钠钙石(三节) $\text{NaCa}_2\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、硅钙铈石(三节) $\text{CaSc}\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、合成矿物(三节) $\text{NaMg}_4\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_3$ 、羟硅钙钠石(三节) $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mn})\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_6\text{O}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、合成矿物(三节) $\text{NaCd}_2\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、针钠锰石(三节) NaMn_2

$\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、紫脆石(三节) $\text{Na}_2\text{Al}\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、水硅钡石(四节) $\text{Ba}_2\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、合成矿物(四节) $\text{K}_4\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。羟硅钙钠石(三节) $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Mn})\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等 12 种矿物, 它们的共同点是由单链向多重链连续交连缩聚而成, 其单链数目随周节数的增加而迅速增加。除少数单层含一种以上 [SiO₄] 四面体外, 大都只含三连 (Q³) [SiO₄] 四面体单层, 其 Si: O 比为 2: 5, 符合 $\{\text{uB}, 1\text{z}\}[\text{P}\text{Si}_{2p}\text{O}_{5p}]^{2p-}$ 通式。

(四) 无枝架状硅酸盐类

属于无枝架状硅酸盐类的矿物包括: 合成矿物(二节架) $\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、合成矿物(二节架) $\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、硅硼钙石(二节架) $\text{Ca}\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$ 、合成矿物(二节架) $\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、羟硅铍石(四节架) $\text{Be}_2\{\text{uB}, \text{z}\}[(\text{Be}_2, \text{Si}_2)\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、紫脆石(四节架) $\text{Ba}_2\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{Si}_4\text{O}_{16}](\text{OH})$ 、合成矿物(四节架) $\text{N}(\text{n} - \text{C}_4\text{H}_9)_4\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{Si}_8\text{O}_{16}](\text{OH}) \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ 、白针柱石(四节架) $\text{Na}_6\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{Si}_{16}\text{O}_{40}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、异极矿(四节架) $\text{Zn}\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{Si}_4\text{O}_{16}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等。它们的共同特点是由环、链和层的 [SiO₄] 四面体向三维方向缩聚而成硅氧骨架。几乎全部硅氧骨架只含四链四面体 (Q⁴), 原子比 T: O 为 1: 2, 符合 $\{\text{uB}, \text{z}\}[\text{P}\text{T}_n\text{O}_n]$ 分子式, 其中 n = p 个周节数。

(五) 有枝硅酸盐类

文章解读结果认为, 锰针钠石 $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Mn})_2\{\text{oB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、针钠钙石 $\text{NaCa}_2\{\text{oB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、合成矿物(环枝三节单层) $\text{NaCd}_2\{\text{oB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、硅钙铈石 $\text{CaSc}\{\text{oB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、硅铈钠石 $\text{NaCe}\{\text{oB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_6\text{O}_{14}] \cdot (\text{OH}) \cdot \text{nH}_2\text{O}$ 、紫脆石 $\text{Na}_2\text{Al}\{\text{oB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_3\text{O}_8](\text{OH})$ 、合成矿物 $\text{NaNd}\{\text{IB}, 1\text{z}\}[\text{Si}_6\text{O}_{14}] \cdot (\text{n} + 1)\text{H}_2\text{O}$ 。纤维碱钙石 $\text{KCa}_2\{\text{IB}, 2\text{z}\}[\text{Si}_8\text{O}_{18}] \cdot (\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、水片硅碱钙石 $\text{KCa}_2\{\text{IB}, 2\text{z}\}[\text{Si}_8\text{O}_{18}] \cdot (\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、莫水硅钙石 $\text{Ca}_4\text{Ba}\{\text{IB}, 2\text{z}\}[\text{Si}_8\text{O}_{18}]_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot (8 + \text{x})\text{H}_2\text{O}$ 、硅钛钙钾石 $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\{\text{IB}, 2\text{z}\}[\text{Ti}, \text{Si}_7\text{O}_{19}](\text{OH})$ 、合成矿物 $\text{CO}_4(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_6\{\text{IB}, 2\text{z}\}$

$[^3\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 、白针柱石 $\text{Na}_6\text{Be}_2 \{ \text{oB}, \frac{3}{\infty} \} [^2(\text{Al}_2, \text{Si}_{16})\text{O}_{39}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、水硅铝钙石 $\text{Ca}_4 \{ \text{oB}, \frac{3}{\infty} \} [^4(\text{Al}_4\text{S8})\text{O}_{26}] (\text{OH})_4 \sim 6.5 \text{H}_2\text{O}$ 和钡钙霞石 $(\text{Ba}, \text{Ca})_{10} \{ \text{IB}, \frac{3}{\infty} \} [^4(\text{Si}, \text{Al})_{20}\text{O}_{40}] (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等 15 种矿物的结构化学式特点是, $[\text{SiO}_4]$ 四面体的基阴离子或由基阴离子连接而成的复阴离子(环、链、层和架), 其中每一分枝分别以一个组元的角顶、棱或面与阴离子的直线部分相连时, 则形成开枝阴离子, 例如锰针钠石 $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Mn})_2 \{ \text{oB}, 1_{\infty}^2 \} [^2\text{Si}_3\text{O}_8] (\text{OH})$ 是由无枝二节单层 $\{ \text{uB}, 1_{\infty}^2 \} [\text{Si}_2\text{O}_5]$ 与一个分枝 (SiO_3) 相连构成开枝二节单层; 如果分枝与阴离子直线部分连接的共有组元大于一个时, 则形成环枝阴离子, 例如硅铈钠石 $\text{NaCe} \{ \text{oB}, 1_{\infty}^2 \} [^4\text{Si}_6\text{O}_{14}] \cdot (\text{OH}) \cdot (n+1)\text{H}_2\text{O}$, 是由无枝四节单层 $\{ \text{uB}, 1_{\infty}^2 \} [^4\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 与二个分枝 $(\text{SiO}_2)_2$ 相连构成环枝四节单层。

(六) 混合阴离子硅酸盐类

由于硅钒锰矿 $\text{Mn}_6\text{V} \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4]_2 \{ \text{uB}, 3\text{t} \} [\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})$ 、硅铁辉石 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2 \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4] \{ \text{uB}, 1_{\infty}^2 \} [^4\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})$ 、羟蔷薇辉石 $\text{CaMn}_4 \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4] \{ \text{uB}, 1_{\infty}^2 \} [^4\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})$ 、合成矿物 $\text{LiMn}_4 \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4] \{ \text{uB}, 1_{\infty}^2 \} [^4\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})$ 、硅锰钠锂石 $(\text{Na}, \text{Li})\text{Mn}_4 \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4] \{ \text{uB}, 1_{\infty}^2 \} [^4\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})$ 、硅锰钠钙石 $\text{NaMn}_3\text{Ca} \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4] \{ \text{uB}, 1_{\infty}^2 \} [^4\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})$ 、Li - 水蔷薇

辉石 $\text{NaMn}_4 \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4] \{ \text{uB}, 1_{\infty}^2 \} [^4\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})$ 和合成矿物 $\text{LiBa}_6 \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4] \{ \text{uB}, 3\text{t} \} [\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot \text{Cl} \cdot (\text{OH})$ 、水化硅铝钙石 $\text{Ca}_4\text{Al}_2 \{ \text{uB}, \text{t} \} [\text{SiO}_4]_2 \{ \text{IB}, \text{r} \} [^4\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 等 9 种矿物的结构化学式的特点是含有两种不同硅酸盐阴离子的硅酸盐, 例如单四面体和三四面体共存, 单四面体和单层或单环共存等等。

四、结语

通过对含 H^+ 硅酸盐矿物结构化学分类的解读, 不难看出, 经过改写后的化学结构式, 电负性阳离子 H^+ 已不存在, 而矿物原来的结构化学分类也随之发生变化。例如, 原来归属于无枝链硅酸盐类已不复存在, 而归属于无枝架状硅酸盐类和混合阴离子硅酸盐类的矿物数量明显增多。对 H^+ 硅酸盐矿物分别重新归类, 为学习和理解硅酸盐结构化学提供了一种新的视角。

应当说明的是, 对含 H^+ 硅酸盐结构化学分类的调整, 仅仅以其化学组成为依据, 而对于这些矿物的晶体结构、热力学稳定性和化学反应之间的关系等影响因素, 均未涉及。

参考文献:

- [1] F·利鲍. 硅酸盐结构化学[M]. 席耀忠, 译. 北京: 中国建筑工业出版社出版. 1989.

Interpretation of structural chemistry classification of silicate minerals containing H^+ ion

QIN Li-chuan, WANG Chong

(College of Materials Science & Engineering, Chongqing University, Chongqing, 400045, P. R. China)

Abstract: This paper was derived from the author's teaching work. Through studying the silicate structural chemistry containing silica minerals of H^+ related chemical structure, it can be found that the H^+ ions in mineral can be structured with the O^{2-} ions formatting $(\text{OH})^-$ ion or H_2O water molecules, which make a possible to change classification method of mineral structural chemistry. Referring to Professor Friedrich Libau's classification method, structural chemistry of all silicate minerals containing H^+ ion is classified.

Keywords: silicate mineral; structural chemistry; classification