

矽酸礦物之系統的成分公式

王炳章

(四川省地質調查所)

節 目

(一) 引言

(二) 矽酸礦物之「酸根」與構造式之符價。

(三) 矽酸礦物之分析式，實驗式，構造成分式併礦物羣之構造成分公式。

(四) 屬於各構造式之各羣礦物的構造成分公式。

一、引言

在礦物界內，種屬最多而成分亦最複雜者首推矽酸化合物。惟當往日學者限於方法及工具，只盤旋於矽酸礦物之化學理性中，未能識破其構造型式時，同一礦物乃既可置屬於甲類又可分隸於乙類，因同一分析式可能寫作不同之理性式也。讀礦物書者自不免於此紛歧內苦於適從，難得憑準。

若一種礦物之成分寫作不同式樣，則所示之意義不同，該礦物所可歸屬之類別亦隨之而異。例如：

水矽鋅礦(“異極礦”) (Heimimorphite) 之分析為 $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，乃有書其成分式：

為 $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$ 而謂其為 H_2SiO_3 之酸性鹽者；為 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_3$ 而謂其為 H_2SiO_4 之基性鹽者；為 Zn_2SiO_4

H_2O 而謂其爲含水之正矽酸鹽岩；爲 $H_2(Zn_2O)SiO_4$ 而謂其爲酸性之矽正矽酸鹽岩；另有爲 $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$ 以示其構造屬於 Si_2O_7 式而且含水份者。

十字石 (Staurolite) 之分析爲 $5Al_2O_3 \cdot 2FeO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 。乃有書其成分式：

爲 $HFeAl_5Si_2O_{13}$ 指其爲 $H_{10}Si_2O_{13}$ 之酸性鹽岩，

爲 $FeAl_5(OH)(SiO_6)_2$ 指其爲 H_6SiO_6 之基性鹽岩，

爲 $(AlO)_4(AlOH)Fe(SiO_4)_2$ 指其爲基性之矽正矽酸鹽岩；又於改正分析後，有書其成分式：

爲 $H_2Fe''Al_4(SiO_6)_2$ 而指其爲 H_6SiO_6 之酸性鹽岩；再於既知其構造屬於 SiO_4 式後，有書其成分式：

爲 $H_2Fe''Al_3(AlSi_2)O_{12}$ 以示其每三個 SiO_4 四面體內之一個 Si 原子替爲 Al，遂共需十三個陽游子以飽和穩定此構造者；

爲 $\left[\left(\begin{smallmatrix} SiO_4 \\ O.OH \end{smallmatrix} \right)_2 \middle| Al_4Fe'' \right]$ 以示其每兩個 SiO_4 四面體外另有兩個 O 及兩個 OH 致共需十四個陽游子以飽和此構造者；

爲 $Fe(OH)_2 \cdot 2Al_2SiO_5$ 以示其構造爲相間之兩種原子層岩。

第一層爲 $Fe(OH)_2$ ；一層爲不相聯繫的兩個 $(AlO)Al(SiO_4)$ 構造。此內之每一構造爲一個 SiO_4 四面體。佔在四面體隅角上之四個 O 除皆向內與 Si 相引結外，復皆向外與 Al 相引結，惟其中之三個係與同一個 Al 引結，其餘一個 O 則與另一個 Al (第二個 Al) 相引結，而此一 Al 復在他方以雙鍵與第五個 O (即 SiO_4 四面體以外之 O) 相引結。

綠簾石 (Epidote) 之分析爲 $4CaO \cdot 2(Al, Fe)_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ 乃有書其成分式：

爲 $H_2Ca_2(Al, Fe)_3Si_3O_{13}$ 而謂其爲 $H_{14}Si_3O_{13}$ 之酸性鹽岩；

爲 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3$ 而謂其爲基性之正矽酸鹽者；亦有謂其構造屬於 $n(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_2$ 式遂書其成分式爲 $(\text{OH})\text{Ca}_2[(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_3]\text{O}_{12}$ 以示其每六個 SiO_2 構造單位內之三 Si 被替爲 Al 或 / 及 Fe^{+++} 乃致另需三個陽游子以補此三個 Al 對於三個 Si 之欠價——即原所應有之 $6(4+2 \times 2^-)$ 於替爲 $3 \times 3 + 3 \times 4 + 6 \times 2 \times 2^-$ 時將所欠之 $3(4-3)^+$ 補以 $(1-2 \times 2^+)$ ——而飽穩此構造者；惟另有謂其構造屬於 SiO_4 式遂書其成分式爲：

$$\left[\begin{array}{c} (\text{SiO}_4)_3 \\ (\text{OH}) \end{array} \right] (\text{Al}, \text{Fe}^{+++})_3 \text{Ca}_2$$
 以示其每三個 SiO_4 四面體之外另有一 (OH) 羣乃致共需十三個陽游子——即 $3 \times 3 + 2 \times 2^+ = 3(4 + 4 \times 2^-)(2-1^+)$ 以飽穩此構造者，
 或 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{+++})_2(\text{AlOH})(\text{SiO}_4)_3$ 以示其每三個 SiO_4 四面體所共需之十二個陽游子係用兩個 Ca，兩個 Al 或 / 及 Fe^{+++} 併一 (AlOH) 羣充當之者。若意義同此，惟另寫作 $\text{Ca}_2 < (\text{Al}, \text{Fe}) \text{O} \text{H} > \text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 者，則又指與 OH 羣選取聯繫者並不限於 Al 而亦可爲 Fe^{+++} 。

以上諸例內所有藉式之書寫法，並非筆者故意強調此中之紛歧而爲者，乃益爲散見於新舊書報內者。由是可知雖一種礦物之分析式相同，可能寫作不同之化學性式併不同之構造成分式。學者於未隨悉其實所在時自不免徘徊於取捨！故本文之意乃冀讀者：無須再拘泥於往日之化學性式；明晰已經確定之礦物之構造成分式併進而推及其與物理性之關係；明晰諸種構造之建築方式及其化學性的假擬；指校筆者所擬之礦構造成分式之公式。(general structuro-compositional formulas)。

二、矽酸鹽物之「酸根」與構造成式之當價

化學家因多數矽酸化物不能溶解，不能汽化以試其蒸汽密度，不能不經分解以試定存在於溶液內之矽酸究為何種，遂於根據其分析結果而寫礦物之化學的理性式 (rational formula) 時，在正矽酸 (H_4SiO_4) 之外猶設有多種矽酸 (見下表) 而以偏縮字義稱謂之，或按 $\text{R}''_2\text{O}$ 與 SiO_2 內之 O 之比例別名之。惟自 X 射線應用於礦物之分析以來，知凡所謂一種酸根者不過為三個或四個 O 原子圍繞一個施捨電子之原子所組成之一種原子羣耳；若彼猜設之矽酸酸根又不過為 SiO_4 羣 (亦可稱之為 SiO_4 四面體；見第四節) 之不同的排列與聯繫所鑄成之各

表一、

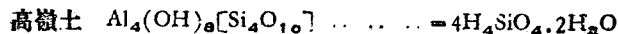
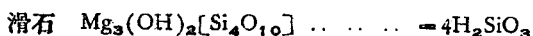
所謂可能有之矽酸	構造式之簡稱及其價值
H_4SiO_4 (唯一可謂為實有者)	SiO_4 式 4
$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 = 2\text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	Si_2O_7 式 6
$\text{H}_2\text{SiO}_3 = \text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	Si_2O_5 式 12
$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 = 2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 3\text{H}_2\text{O}$	Si_3O_9 式 6
$\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_9 = 3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4\text{H}_2\text{O}$	SiO_3 式 2
$\text{H}_6\text{SiO}_5 = \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Si_4O_{11} 式 6
$\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9 = 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Si_4O_{10} 式 4
$\text{H}_{14}\text{Si}_3\text{O}_{13} = 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2$ 式 .. 與 Al 之數額同
$\text{H}_8\text{SiO}_6 = \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	或 $(\text{Al}_m\text{Si}_n)\text{O}_{2(m+n)}$
$\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{13} = 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	

式的構造耳。故就基本的原子羣言，各矽酸根仍非實有者。

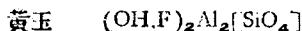
構造式與猜設之酸根並無一定關係；亦即上表內所列之兩式不能作對照觀。例如矽鋯石 (ZrSiO_4) 與矽鋅礦 (Zn_2SiO_4) 之

構造固皆屬於 SiO_4 式，但屬於 SiO_4 式之鹽物之成分未必即為 $\text{M}'_4\text{SiO}_4$ （見前節內十字石，綠簾石及本節內黃玉，維蘇威石之成分）。又例如滑石之成分式書為 $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ，斜方鎂閃石(Kupfferite)之成分式書為 $\text{H}_2\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{24}$ ，則皆為 H_2SiO_3 之鹽；但前者改書為 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 即示其屬於 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 式，後者改書為 $\text{Mg}_7(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 即示其屬於 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$ 式。又如“霞石”之成分式書為 NaAlSiO_4 則為 H_4SiO_4 之鹽，白榴石之成分式書為 KAlSi_2O_6 則為 H_2SiO_3 之鹽；但前者寫作 $\text{Na}[(\text{AlSi})\text{O}_4]$ ，後者寫作 $\text{K}[(\text{AlSi}_2)\text{O}_6]$ ，則二者皆屬於 $[(\text{Al}_m\text{Si}_n)\text{O}_{2(m+n)}]$ 式而構造之當價皆等於 m 所代表之數字。構造式與猜設之酸根所以無一定關係者有三：

(一)猜設酸根者常將分析式內所有之 O 原子儘其最大數量當作酸根內之原子。但按真實之構造言，則除構造型式所必需之 O 原子有一定額數外，在空隙間所裝填之原子（當以陽性者為主）又可另有或多或少之 O 原子。如：



可為顯著之例。是即每一個 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 構造單位內除不可缺之十個 O 原子外，在滑石內另有兩個 O ，在高嶺土內有八個 O 原子。無論額外之 O 原子有多少，只須 Si 以外之陽性原子將該陰游子之全數抵消後仍餘有 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 所必需之四個陽游子即可。換言之，即 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 以外所有原子之陰陽游子之代數和等於 $4+$ 即可。此額外之 O 原子既非與 Si 逕相引結，故不當算作酸根內者。況如：



綠帘石 $\text{Ca}_3\{\text{Al}(\text{OH}, \text{F})\}_2\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

內之(OH) 口時常部份的代替為 F 而不影響其結晶，構造及物理性，是又顯示不為構造所必需之 O 原子實不當作酸根內者。

如此一類已足使往昔所認為異種酸之口而今改歸於同一式之構造(見滑石與高嶺土二例)，往昔所認為同種酸之口而今可分別於不同式之構造(見前頁滑石與斜方螢閃石二例)矣。

然則凡在構造所需額數以外之 O 原子皆須與 H 結合為(OH) 羥基？是又不盡然；例如：柱狀矽鋁石(即所謂「紅柱石」)—— $(\text{AlO})\text{Al}[\text{SiO}_4]$ ——之第五個 O 原子係在 SiO_4 四面體以外與一個 Al 以雙鍵相引結合；單斜矽硼石(Datolite)—— $\text{Ca}(\text{BOH})[\text{SiO}_4]$ ——之第五個 O 原子乃一方與 H 相引結合另一方與 B 相引結合；斜方矽鋁硼石(Danburite)—— $\text{CaB}(\text{BO})[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ——內之第八個 O 原子乃僅與 B 相引結合。

(二)因性相近并價額相若之 Al(或仍為 Ti 或 Fe^{+++}) 原子時替代多少之 Si 原子以鑄成構造，乃令猜設酸根若將該 Al 當作 Si 原子以致其酸根之價額較高於構造者，例如：

造 之 價 額	價 物 例	猜設之酸根之價額
$[(\text{Al}_5\text{Si}_5)\text{O}_{24}]^{2-}$	$[(\text{AlSi}_5)\text{O}_8]\text{K}$ 鈉長石	$(\text{Si}_5\text{O}_{24})^{12-}$
$[(\text{Al}_6\text{Si}_4)\text{O}_{24}]^{4-}$	$[(\text{AlSi}_4)\text{O}_8]\text{K}$ 白榴石	$(\text{Si}_4\text{O}_{24})^{16-}$
$[(\text{Al}_7\text{Si}_3)\text{O}_{24}]^{6-}$	$[(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8]\text{Ca}$ 鈣長石	$(\text{Si}_3\text{O}_{24})^{24-}$

(三)在鑄成構造型式所需之 O 之定額以外另有 O，併 Si 之定額以內有被替為 Al 者時，亦即兼有上述之二種原因時，則

影響於構造式者僅為因替入之Al而異其當價。但影響於鹽物之化學性者——即酸根之類別及鹽之中。基或酸性——則Al與O皆為其因子與之。故酸根之猜設益見紛歧，其當價與構造式者相差亦甚遠。以下即為四種之例。

構造之當價	鹽物例
$[\text{Si}_6\text{O}_{20}]^{4-}$	$[\text{Si}_6\text{O}_{20}](\text{OH})_{10}\text{Al}_6$ 矽石 1
$[(\text{AlSi}_7)\text{O}_{20}]^{3-}$	$\{(\text{AlSi}_7)\text{O}_{20}\}(\text{OH})_4\text{Al}_6(\text{Mg, Fe})_2\text{K}_2$ 貴鉛白雲母 2
$\{(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{20}\}^{10-}$	$\{(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{20}\}(\text{OH})_4(\text{Al, Fe})_2\text{K}_2$ 白雲母 3
$[(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{20}]^{11-}$	$\{(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{20}\}(\text{OH})_4\text{Al}_6(\text{Mg, Fe})_2\text{K}_2$ 富鉛黑雲母 4

- 如為 $\text{H}_6\text{R}'''_6\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 則其酸根為 $(\text{SiO}_4)^{4-}$
 如為 $\text{R}'''_6\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 則其酸根為 $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{2-}$
 如為 $[\text{R}'''(\text{OH})]_6\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 則其酸根為 $(\text{SiO}_3)^{3-}$
 如為 $[\text{R}'''(\text{OH})_2]_6\text{Si}_6\text{O}_{20}$ 則其酸根為 $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$
- 如為 $\text{HR}'_{12}[\text{R}''(\text{OH})_3]_2\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 則其酸根為 $(\text{SiO}_3)^{3-}$
 $\text{R}'_4[\text{R}'''(\text{OH})]_4\text{Si}_7\text{O}_{20}$ 則其酸根為 $(\text{Si}_2\text{O}_{20})^{10-}$
- 如為 $\text{H}_4\text{R}'_{20}\text{Si}_6\text{O}_{24}$ 則其酸根為 $(\text{SiO}_4)^{4-}$
 $\text{R}_{20}\text{Si}_6\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 則其酸根為 $(\text{Si}_3\text{O}_{11})^{10-}$
 $\text{HR}'_{17}[\text{R}'''(\text{OH})_3]_3\text{Si}_6\text{O}_{21}$ 則其酸根為 $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$
 $\text{R}'_8[\text{R}'''(\text{OH})]_4\text{Si}_6\text{O}_{20}$ 則其酸根為 $(\text{Si}_3\text{O}_{12})^{8-}$
- 如為 $\text{R}'_{20}\text{Si}_3\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 則其酸根為 $(\text{Si}_3\text{O}_{22})^{24-}$
 如為 $\text{HR}'_{20}[\text{R}'''(\text{OH})_3]_3\text{Si}_3\text{O}_{23}$ 則其酸根為 $(\text{Si}_3\text{O}_{23})^{22-}$
 如為 $\text{R}_{12}[\text{R}'''(\text{OH})_2]_4\text{Si}_3\text{O}_{20}$ 則其酸根為 $(\text{SiO}_4)^{4-}$

* 此諸酸根未列入第一表內，然皆可以 H_2SiO_4 及 SiO_3 之。

就第一節與本節內所舉諸例併所述理由，則吾人此後可不必拘泥於某一矽酸鹽物究爲某種酸之某種鹽矣。X 射線之分析工作雖未盡及於所有矽酸鹽物，但前所猜設之各種根則已可謂其並非真實存在者矣。筆者因此要求國內學者於書寫矽酸鹽物之成分時：

儘先採用已經確定之構造成分式而以[]標明其所屬之構造式；

如不確悉某一鹽物之構造成分式時，寧寫其實驗式僅示其所有之原子之種別及比例數（此比例尚未必爲一體化合物內諸原子之配合比例，見第三節），不可寫作多元的分析式（見第三節）或曾在表示諸原子結合情況之化學性式（理由見前）。

（ 待 續 ）