



GAODENG
ZHUANKU
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

高等专科学校教学用书

矿石学

冶金工业出版社

前 言

《矿石学》一书是为适应我国普通高等专科学校教学需要,根据冶金工业部“八五”高等专科学校教材出版规划和选矿专业《矿石学》课程的教学大纲编写的。总课时为 100 学时。

全书共三篇十一章。内容包括三大部分:矿物学部分叙述矿物的晶体构造、形态,矿物的物理化学性质及其与选矿的关系,常见矿物的鉴定特征;矿石的形成及其类型部分,简述矿(床)石的形成过程,重点介绍矿石的成因类型,总结了主要矿种的工艺类型、工业类型和矿石的工艺特征,讨论了矿产资源的综合利用问题;矿石的工艺性质研究部分,介绍矿石和选矿产品的工艺性质和研究方法,主要介绍矿相显微镜的研究方法。为达到高等专科学校的培养目标和要求,本书在应用性、实践性、针对性和深度上作了一些新的尝试。

本书除作为金属矿选矿专业的专科教材外,可作为非金属矿选矿专业的专科教材或教学参考书,可作为各类职工大学、函授等业余大学和中专选矿专业的教材或参考书,也可供从事选矿生产、科研的工程技术人员参考。

本书第一至四章由长沙工业高等专科学校罗致鸾编写,第五至十一章由昆明冶金高等专科学校刘宝兴编写。刘宝兴任主编,并对全书整理定稿。

昆明工学院胡泽宁副教授仔细审阅了全稿,提出了许多宝贵的修改意见,在此致以深切的感谢!

限于编者的水平和条件,缺点错误在所难免,希望得到读者的指正。

编 者

1992年2月

目 录

绪 论	1
第一篇 矿物学	3
第一章 矿物学总论	3
第一节 矿物及晶体的概念	3
第二节 矿物的形态	14
第三节 矿物的化学成分	22
第四节 矿物的化学性质	30
第五节 矿物的物理性质及其与选矿的关系	32
第二章 矿物各论	44
第一节 矿物的分类	44
第二节 矿物的命名及鉴定方法	46
第三节 自然元素大类	49
第四节 硫化物及其类似化合物大类	53
第五节 氧化物及氢氧化物大类	64
第六节 卤素化合物大类	71
第七节 含氧盐大类	73
第八节 影响矿物表面化学性质的因素	96
第二篇 矿石的形成及其类型	99
第三章 成矿总述	99
第一节 有关矿石和矿床的几个概念	99
第二节 成矿作用概述及矿床成因分类	105
第四章 岩浆岩与内生矿床及其矿石	109
第一节 岩浆及岩浆岩	109
第二节 岩浆矿床及其矿石	114
第三节 伟晶岩、伟晶岩矿床及其矿石	119
第四节 气水热液及其成矿作用	122
第五节 矽卡岩矿床(接触交代矿床)及其矿石	124
第六节 气水热液矿床及其矿石	129
第五章 沉积岩与外生矿床及其矿石	139
第一节 外力地质作用及沉积岩	139
第二节 风化矿床及其矿石	145
第三节 沉积矿床及其矿石	150
第六章 变质岩与变质矿床及其矿石	157
第一节 变质作用及变质岩	157
第二节 变质矿床及其矿石	160
第七章 矿石类型及矿产资源综合利用	164
第一节 矿石类型的划分	164

第二节 主要矿种的矿石类型	166
第三节 矿产资源的综合利用	180
第三篇 矿石的工艺性质研究	185
第八章 总 论	185
第一节 矿石和选矿产品工艺性质的研究内容	185
第二节 取 样	189
第九章 金属矿物的显微镜鉴定	193
第一节 矿相显微镜	193
第二节 光片的制备	199
第三节 晶体光学的几个概念	201
第四节 矿物的反射率	204
第五节 矿物的反射色	206
第六节 矿物的内反射和内反射色	208
第七节 矿物的双反射和反射多色性	210
第八节 矿物的均质性与非均质性	213
第九节 矿物的显微硬度及其它物理性质	214
第十节 浸蚀反应	219
第十一节 金属矿物的简易鉴定和综合鉴定	221
第十章 矿石的工艺性质研究	242
第一节 矿石中矿物和组分含量的测定	242
第二节 矿石中元素赋存状态的考查	250
第三节 矿石中矿物的嵌布特征	257
第四节 矿石中矿物嵌布粒度分析	262
第十一章 选矿产品的工艺性质研究	274
第一节 有用矿物的单体解离度及连生体特征	274
第二节 选矿产品的显微镜分析	277
第三节 影响显微镜分析精度的因素	288
附录1 地质年表	291
附录2 几种筛制	292
主要参考文献	293

绪 论

矿石学是研究矿石的物质组成、成因、类型及其工艺性质的科学。

矿石是矿产资源的具体体现。现代工业的发展,无不以矿产资源为基础,所以,矿产资源是国民经济的重要命脉,一般说来,矿产资源丰富的国家,工业发展比较快,经济实力也比较雄厚。经过广大地质工作者的共同努力,到目前为止,我国已发现矿产 162 种,有 148 种矿产探明了储量,其中钨、锡、锑、汞、钛、钒、锂、稀土元素和煤、石墨、石膏、重晶石、滑石、大理石、膨润土等 20 多种矿产探明的储量,居世界前列;铁、铜、铅、锌、铝、镍、锰、钼、金和硫、磷、石油、天然气等资源也占有重要地位。这些宝藏为我国的社会主义建设提供了雄厚的物质基础。

但是,也要看到我国矿产资源面临的形势:其一,虽然资源总量丰富,但按照人均所拥有的资源水平,还不到世界人均水平的一半,后居第 80 位,从这个意义上讲,我们又是一个矿产资源小国。而且,有一部分矿产,如钴、钾、铂、金刚石、铬铁矿、天然碱等,一直处于短缺状况;其二,尽管我国矿产资源有贫有富,但大宗矿产贫矿多富矿少,如我国的铁矿,已经探明的储量有 50 Gt,其中 86% 是贫矿,品位只有 30%~35%;其三,我国矿床共生、伴生矿多,单一矿少,在一个矿床中往往有几种主要矿产赋存在一起,往往一种主要矿产伴随有几种甚至十几种有用元素,这种情况在我国的矿床里相当普遍,如我国的有色金属矿产就有 75% 属于共生、伴生矿;其四,我国矿床的规模有大有小,中小型矿床多,大型、超大型矿床少;其五,我国矿产资源分布面广,但分布不均衡,储量相对集中,如铁矿床主要集中在鞍本地区、冀东地区、西南攀枝花地区。

可以看出,我国的矿产资源形势是既有有利的一面,也有不利的一面,而且不利的一面将日趋严重。为了保证国民经济的顺利发展,为社会主义建设提供丰富的矿产资源,我们必须“十分珍惜,合理开发,有效保护矿产资源”。为此,我国在 1986 年制定了“矿产资源法”以保护我国矿产资源得到合理开发和利用。

在我国现在的工业原料中,有 75% 以上是矿物原料。我国现有 15000 个矿区(88 年统计),矿石的年采掘量(不包括建筑材料)已达 20 多亿吨,其中 90% 以上的金属矿石要经过选矿。而且,针对我国矿产资源贫矿多富矿少,共生、伴生矿多,单一矿少的特点,也必须依靠科技进步,提高选冶水平,积极开发利用贫矿,扩大矿产资源,大搞综合利用,提高矿石的利用水平。例如,采掘量最大的铁矿石,有 86% 是贫矿,其中又有 5% 由于含有害杂质,不能直接冶炼,因此,铁矿石的 86%,必须经过选矿。就世界范围来说,也是这样,如美国 1906 年开采的世界上第一个斑岩铜矿床的铜品位为 2%,现在,由于浮选方法的成功和技术的日臻完善,这类铜矿床的开采品位已降至 0.4%~0.35%,不仅利用了大量的贫矿石,还使过去被认为是岩石的今天成为矿石,扩大了矿石储量。有人计算过,如果选矿技术进一步提高,能处理铜品位为 0.2% 的贫矿石,则铜的储量可增加 25 倍。我国银有 75% 是伴生银矿,金有 40% 是伴生金矿,象德兴铜矿中伴生金就有几百吨,广东大宝山矿床中的有用元素若能利用的话,价值将达到 100 多亿元,我国的大型矿山伴生有用元素如果能在选冶过程中综合回收利用,其价值大体相当于主元素价值的 30%~40%。

综上所述，珍惜、保护、合理开发和利用矿产资源，为社会主义建设提供丰富的矿物原料的任务，很大程度上落在选矿工作者肩上，有赖于选冶工艺的发展和进步。

选矿过程，就是根据组成矿石的矿物物理化学性质的差异，用各种方法把有用矿物和脉石矿物解离，并把有用矿物分选成精矿的过程。分选的方法、流程和效果主要取决于矿石及其矿物的工艺性质，而工艺性质又取决于矿物的物理化学性质的差异（即磁性差、比重差、电性差、润湿性差等）以及颗粒粒度、嵌布特征等诸因素。例如，磁选法是利用磁性差分选磁铁矿与脉石（石英）；重选法是利用比重差分选锡石和脉石；电选法是利用电性差分选钨钼铁矿和石榴石；浮选法是利用润湿性差分选金属硫化矿物和脉石等。因此，选矿工作者必须具备矿石学的知识，要选矿就必须研究矿石。

矿石学是一门应用科学。它是随地质学、采矿学和冶金学的发展而发展起来的，因此，它又是一门边缘科学。由于社会生产力的发展，现代科学技术的进步，一些先进的研究测试手段进入了矿石学的研究领域，矿石学已发展成为一门独立的学科。矿石学的理论基础是结晶学、矿物学、岩石学和矿床学；基本技能是矿物、矿石和选矿产品的鉴定（肉眼鉴定和显微镜等技术鉴定等）以及它们的工艺性质的研究、测试和分析方法。矿石学是一门实践性很强的学科，矿石学的研究直接为选冶加工服务，要为选择选矿方法，确定合理的工艺流程提供矿石学方面的依据，以及解决生产中出现的实际问题。

因此，矿石学是选矿专业的一门技术基础课，它的主要任务是：

- （1）学习并掌握结晶学、矿物学、岩石学，特别是矿物学的基础理论知识。
- （2）学习并掌握有关矿石的形成机理和矿石的成因类型、工艺类型的知识。
- （3）掌握矿物的肉眼鉴定和显微镜鉴定方法，熟练掌握常见矿物的鉴定。
- （4）在应用地质资料的基础上，掌握矿石工艺性质的研究和分析方法，包括矿物定量、矿物粒度、矿石嵌布特征、元素赋存状态的分析等。
- （5）掌握有用矿物单体解离度和连生体特征的分析研究方法和选矿产品的检查与分析方法。

第一篇 矿 物 学

第一章 矿物学总论

第一节 矿物及晶体的概念

一、矿物的概念

“矿物”是指地壳及地球内层的化学元素通过各种物理-化学作用（在地壳中主要是地质作用）所形成的单质或者化合物。它们具有比较固定的化学组成以及一定的化学性质和物理性质，并且是在一定的物理化学条件范围内稳定存在的自然物质。这些自然物质，大部分呈固体状态，如黄铁矿（ FeS_2 ）、黄铜矿（ CuFeS_2 ）等；极少数呈液态，如自然汞（ Hg ）、石油和气态，如天然气硫化氢（ H_2S ）；也有呈胶体状态，如蛋白石（ $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）。绝大部分固体矿物因具有一定的内部结晶构造，如果不受空间限制，都能自发地长成具有规则几何外形的结晶多面体，这就是矿物晶体。但在自然条件下，绝大多数矿物呈不规则的晶粒产出，气体、液体矿物，因没有结晶构造，故没有一定外形。

矿物是组成岩石和矿石的基本单元。目前地壳中的矿物是我们研究的主要对象，而地幔矿物和宇宙矿物则是矿物学研究的新领域。

二、晶体的概念

在自然界中，绝大多数矿物均为晶体，它们是一种天然形成的具有规则外形的几何多面体。因此，我们在研究矿物及矿石之前，必须先研究晶体。

（一）晶体与非晶体

质点（分子、原子或离子）按照一定的空间格子有规律地排列而成的固体叫“晶体”，简称晶体。例如组成方铅矿（ PbS ）的质点（ Pb 、 S ），按照一定的空间格子排列（图1-1），因而总是形成规则的立方体外表形态。在晶体的外表形态中，其表面的规则的平面叫“晶面”。两个晶面相交而成的直线称为“晶棱”。晶棱相交，或三个以上的晶面相交所会聚的点称为“角顶”。晶面、晶棱和角顶是组成晶体外形的几何单位。反之，质点不按一定的空间格子规律排列的固态物质叫“非晶体”，如玻璃、琥珀、蛋白石等都是非晶体，因此它们没有规则的几何外形。

晶体与非晶体也不是一成不变的，它们在一定的条件下可以互相转化。晶体虽然具有一定的稳定性，但由于某些因素（温度、压力等的变化）可使其晶体的内部构造遭到破坏，而变成非晶体，其物理性质也会发生变化，这种现象叫非晶质化，例如晶体矿物锆英石（ ZrSiO_4 ），因矿物中放射性元素蜕变而破坏其内部构造，结果形成曲晶石（非晶体）；反之，非晶体在一定的温度和压力作用下也可以慢慢地变成晶体，其物理性质也会发生变化，这种现象叫晶质化，例如蛋白石转化为石英及石英，非晶体的火山玻璃，在漫长的地质历史中，可以部分或全部转变成成为晶体。

（二）晶体的内部构造——空间格子的概念

“空间格子”是表示晶体物质中质点呈规律排列的几何图形，是每一个晶体的基本骨

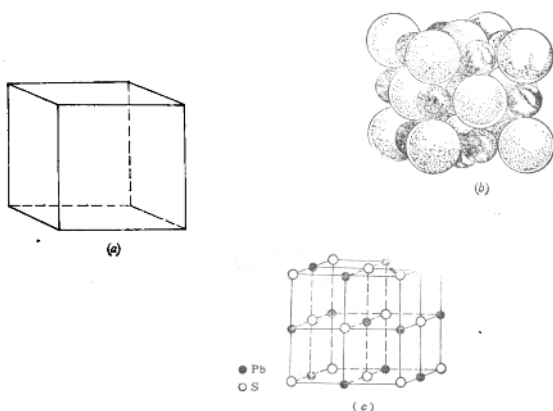


图 1-1 方铅矿的晶形及质点排列
(大球 S^{2-} , 小球 Pb^{2+})

(a) 方铅矿的晶形; (b) 方铅矿的质点排列; (c) 方铅矿的结晶格架

架。人们利用X射线的分析方法,对NaCl的晶体构造进行了实际测定。若用球体表示NaCl的晶体构造,如图1-2 (a) 所示,其离子之间的距离极其微小 (Na^{+} 与 Cl^{-} 之间的距离为 $2.814\text{\AA}$,同种离子之间的距离为 $5.628\text{\AA}$)。在长度为 1mm 内就大约有180万个 Na^{+} 离子和180万个 Cl^{-} 离子作周期性重复排列。这些离子在三度空间作有规律地重复排列,即形成立方体,如图1-2 (b)中用线条划出的小立方体,这时 1mm^3 晶体中的离子可达 5.6×10^{18} 个之多。因此,这种质点在三度空间作周期性重复排列可看做是无限的。

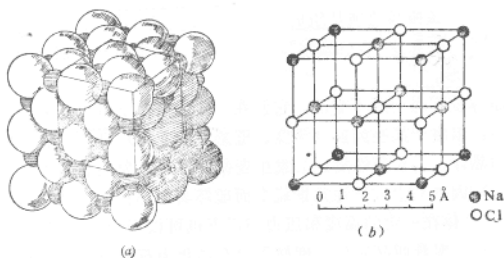


图 1-2 NaCl的晶体构造

(大球, Cl^{-} 小球, Na^{+})

(a) NaCl的质点排列; (b) NaCl的结晶格架

人们通过对许多化学成分不同、质点的排列方式各异的晶体构造的研究表明，如果不考虑质点的种类特点，只考虑质点排列的规律性，则可归纳出晶体构造的共性。其方法是在晶体中任意选取一点，该点可选在某种质点的中心，也可以选在两种质点之间或者其它地方，然后在其构造中找到与它相当的各个点（即质点的种类、环境、方位都相同的点），这种点在结晶学上称为相当点。我们可以发现，相当点在三维空间内呈周期性的重复，这就形成了空间格子（或称空间点阵）。由于质点在三维空间的排列是无限的，显然，相当点的排列也是无限的，由相当点构成的空间格子也必然是无限的。

综上所述，空间格子的概念是，表示晶体构造规律性的几何图形，是由相当点在三维空间无限排列而成。为了更形象地说明空间格子，我们可以把它看做是由无数个相等的平行六面体的空间毫无间隙地平行排列所构成（如图1-3）。因此，平行六面体是空间格子的基本单位。简单的平行六面体，结点分布在角顶上；复杂的平行六面体，在面的中心、底面的中心或体的中心还有结点分布。以上的平行六面体叫做“单位格子”，在结晶学上称为“晶胞”。但必须说明，空间格子与晶体的格子构造，二者可以比拟，但不能直接等同，因为空间格子是借助几何要素所组成的几何图形，是抽象的几何概念，只有纯粹的几何意义，而晶体的格子构造，则是由具体的物质所组成的实在东西，并决定了晶体的物理和化学等方面的性质。

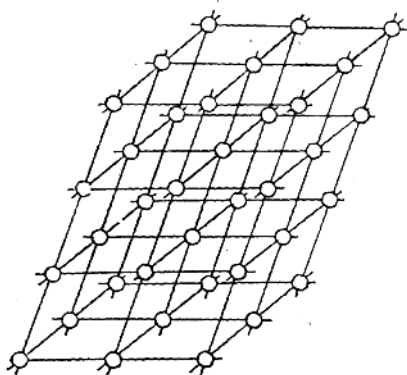


图 1-3 空间格子

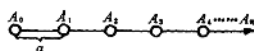


图 1-4 行列

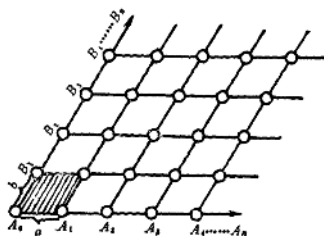


图 1-5 面网

空间格子有以下性质：空间格子中的每一个质点的相对位置是相同的，这些相当的点叫“结点”，结点在一条直线上的排列叫“行列”（图1-4），行列上相邻结点间的距离称为“结点间距”。同一行列上结点间距相等。结点在同一平面上的排列称为“面网”（图1-5），在面网上的任意两个结点可以决定一个行列，互相平行的行列的结点间距相同，不平行的行列，它们的结点间距一般不等。面网由同形等大的平行四边形组成，其间无任何间隙，空间格子内任何不在同一行列上的三个结点，均可决定一个面网。面网相叠或由三组不平行的面网相交，即得无数的平行六面体——空间格子。但是空间格子我们用肉眼是不可能看到的，它们和实际晶体之间，在宏观上一般有这样的规律，即实际晶体的晶棱，是空间格

子中质点排列密度最大的行列，而实际晶体的晶面，则相当于空间格子中密度最大的面网。

综上所述，空间格子决定晶体的规则外形，而空间格子的形态又取决于单位平行六面体（相当于单位晶胞）的形态和大小。晶胞的形态和大小各晶体是不一样的，主要决定于晶胞的棱长，即晶体中三个方向行列上的结点间距 a 、 b 、 c 和棱之间的夹角 α 、 β 、 γ 此称之为晶体常数或晶胞常数（图1-6），它可以用X射线方法测定。

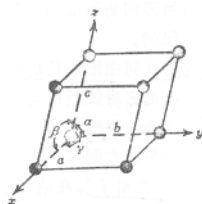


图 1-6 晶胞常数

根据结点在单位平行六面体中分布的不同，有以下4种类型的格子：

(1) 原始格子 结点只分布在单位平行六面体的八个角顶上（图1-7(a)）。

(2) 底心格子 除了角顶上各有一个结点外，在单位平行六面体的上下两底的中心还

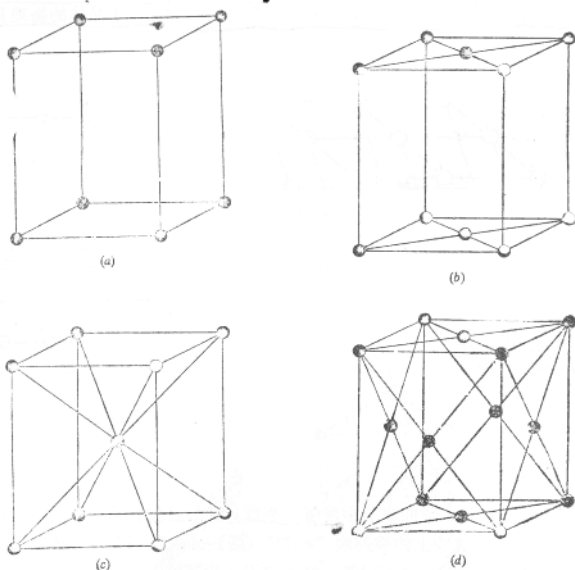


图 1-7 4种类型的格子

(a) 原始格子；(b) 底心格子；(c) 体心格子；(d) 面心格子

各有一个结点分布（图1-7(b)）。

(3) 体心格子 除了角顶上各有一个结点外，在单位平行六面体的中心还有一个结

点分布 (图1-7(c))。

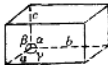
(4) 面心格子 除角顶上各有一个结点外, 在单位平行六面体的三对面中心各有一个结点分布 (图1-7(d))。

(三) 晶体的分类

根据晶体中空间格子的最小单位——“晶胞”常数 a 、 b 、 c 和 α 、 β 、 γ 的大小不同, 把自然界中十分繁杂的晶体形态, 分为3大晶族, 在晶族下又分为7个晶系 (如表1-1), 即高级晶族 (等轴晶系)、中级晶族 (六方晶系、四方晶系、三方晶系)、低级晶族 (斜方晶系、单斜晶系、三斜晶系)。

由于不同晶族晶体的内部质点排列不同, 故其表现出来的几何外形特征也不同。从表1-1可以看出, 高级晶族等轴晶系的晶形近于球状; 中级晶族和低级晶族的晶体都是伸长或

表 1-1 各晶系晶胞形状、晶体常数特征

晶胞形状	晶系名称	晶胞常数	晶形举例
	等轴晶系 <i>所有的面内两两互相垂直且中心C</i>	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
	六方晶系	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	
	四方晶系	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
	三方晶系	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	
	斜方晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	

续表 1-1

晶胞形状	晶系名称	晶胞常数	晶形举例
	单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	
	三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

柱状或压扁成板状、片状。但中级晶族垂直于柱的切面为正方形（四方晶系）、正三角形（三方晶系）、正六边形（六方晶系）；而低级晶族的晶体垂直于柱的断面常作菱形（斜方晶系）、平行四边形（单斜晶系）、不规则的四边形（三斜晶系）。

结晶体分为 3 大晶族，7 个晶系，不仅反映了它们外表形态上的不同特征，而且也反映了它们在物理性质上的不同。特别在光学性质上，7 个晶系均不一样，这是我们利用晶体的光学性质在偏光显微镜下鉴定透明矿物和在反光显微镜下鉴定不透明矿物的基础。

三、决定晶体内部构造的主要因素

（一）原子半径和离子半径

对于大多数矿物晶体来讲，作为空间格子的构造单位主要是离子和原子，只有少数是分子。如在石盐（NaCl）的内部构造中并没有 NaCl 的分子存在。因而固体是由分子组成的概念对大多数无机化合物是不适用的。

在普通化学中已经学过，元素的原子，由带正电荷的原子核及其围绕原子核旋转的带负电荷的电子组成。每个原子的正负电荷是相等的，若原子核与电子层中的电子数目不相符合，则得到带正电荷或负电荷的质点（前者为阳离子、后者为阴离子）。无论原子或离子呈何种状态，电子层中的电子恒依一定大小的轨道围绕原子核旋转，在电子所活动的作用圈以内，其它的原子或离子均不能侵入，这些作用圈的半径，就是原子半径或离子半径。各元素的原子和离子半径均不相同，其变化规律在门氏元素周期表中看得很清楚，其规律如下：

（1）在同一周期中（横的方向），从左到右原子半径递减。

（2）在同一族中（纵的方向），从上往下原子半径递增，而在对角线方向原子半径近乎相等。

（3）同一元素的离子，价次不同其半径也不同，一般阴离子半径大于该元素的原子半径，而阳离子半径则相反，小于原子半径。这一点可以由形成离子时电子的得失解释。

（4）所有阳离子的半径介于 $0.1 \sim 1.65 \text{ \AA}$ 之间；阴离子半径介于 $1.35 \sim 2.2 \text{ \AA}$ 之间。

所以一般来说,在晶体构造中阴离子半径大于阳离子半径。

(5) 镧系元素 (TR) 自57号La(镧)到71号Lu(镥)由于电子在内层充填,因而随核电荷加大,半径逐渐变小,这一现象称为镧系收缩,如 La^{3+} 为 $1.04 \text{ \AA}$, Lu^{3+} 为 $0.08 \text{ \AA}$ 。这样就使以后的各元素自Hf、Ta……至Pt的半径比正常的要小一些,也就是第六周期的这些元素与第五周期的同族元素相比,其离子半径没有增大,而基本上保持了一样大小,如 Zr^{4+} 和 Hf^{4+} 都是 $0.82 \text{ \AA}$, Nb^{5+} 和 Ta^{5+} 都是 $0.66 \text{ \AA}$,故使第五、六周期中这些成对同族元素,性质非常近似。

(二) 最紧密排列原理

任何结晶体都有尽量地使自己的内能变得最小,处于稳定状态的性质。如果要使自己的内能最小,首先必须满足于质点之间的位能最小,所以各质点之间必须尽可能地靠近,使它们占有最小的体积,因为只有这样,晶体的内部能量才是最小的。

可以把晶体中质点的排列看成为球体的最紧密堆积,有等大球体的最紧密堆积和不等大球体的紧密堆积两种。

1. 等大球体的最紧密堆积

所谓等大球体,即单一质点,其大小相等。它们在一个平面内作最紧密排列时,只能构成一种形式(图1-8)。球心所在位置为A,此时每个球周围有6个球紧密围绕,并在球与球之间形成三角孔,其中一半三角形孔尖端指向下方,称“B”空隙(图1-8B处);另一半三角形孔尖端指向上方,称“C”空隙(图1-8C处)。

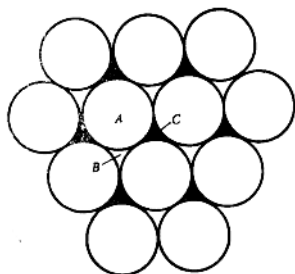


图 1-8 等大球体单层最紧密堆积及其空隙

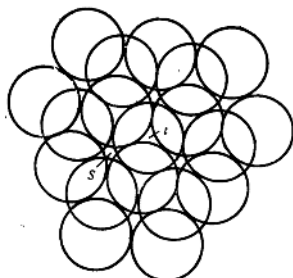


图 1-9 等大球体两层的最紧密堆积及其空隙

第一层排列完以后,在其上即可排列第二层。在排列时,各球可置于三角孔尖端向上的空隙上(即C空隙上),或三角孔尖端向下的空隙上(即B空隙上)。因此当第二层堆积完后,也出现了两种空隙,与第一层相通的空隙,称“S”空隙(图1-9S处);与第一层不相通的空隙,称“i”空隙(图1-9i处)。

由于堆积第二层时产生两种类型的空隙,所以在堆积第三层时,也就得到两种不同的最紧密排列的方式。

(1) 第三层置于i空隙上,其位置与第一层相当(即与第一层重复),即隔第二层时与第一层相对应。若令第一层球的位置为A,第二层球的位置为B,这种堆积的规律可表示为AB、AB、……。在这种堆积中取相当的点,可以得到六方格子,故称六方最紧密堆

积 (图1-10)。

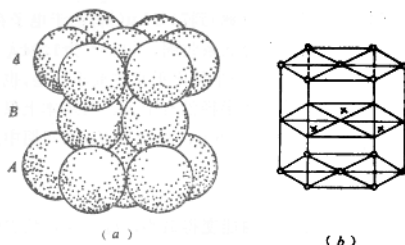


图 1-10 六方最紧密堆积

(a) 球堆积的方式;

(b) 球中心分布 (与六方格子相当)

○—A层球中心; ×—B层球中心

(2) 如果第三层位于S空隙上, 这时第三层不与第一层重合 (令第三层的位置为C), 然后再继续堆积第四层, 其排列位置才与第一层相同, 这种堆积的规律可表示为ABC, ABC……, 即每隔两层重复一次。在这种堆积中取相当的点, 可以得到立方格子, 所以称为立方最紧密堆积 (图1-11)。

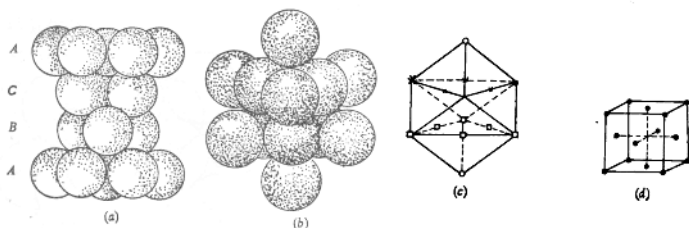


图 1-11 立方最紧密堆积

(a), (b) 球堆积的方式; (c) 球中心的分布; (d) 立方面心格子

○—A层球中心; □—B层球中心; ×—C层球中心

以上为等大球体的最紧密堆积, 球体所占有的体积为整个空间的74.05%, 空隙占整个空间的25.95%。其空隙有两种: 一为4个球组成的四面体空隙, 一为6个球组成的八面体空隙 (图1-12)。

2. 不等大球体的紧密堆积

所谓不等大球体, 即由多种质点所组成, 其球体有大有小。在实际晶体中, 相当于离子化合物组成的晶体。阴离子半径大代表大球, 阳离子半径小代表小球, 其堆积可以看成是较大的一种球体 (阴离子) 成等大球体式的最紧密堆积, 而较小的球体 (阳离子) 则视其本身的大小充填于八面体空隙或四面体空隙中, 从而形成不等大球体的最紧密堆积。如石盐 (NaCl) 的晶体构造, 可以看成 Cl^- 作立方最紧密堆积, Na^+ 充填于所有八面体空隙中。但在实际晶体构造中, 由于阴阳离子半径的比值不可能恰好等于球体半径与空隙半径

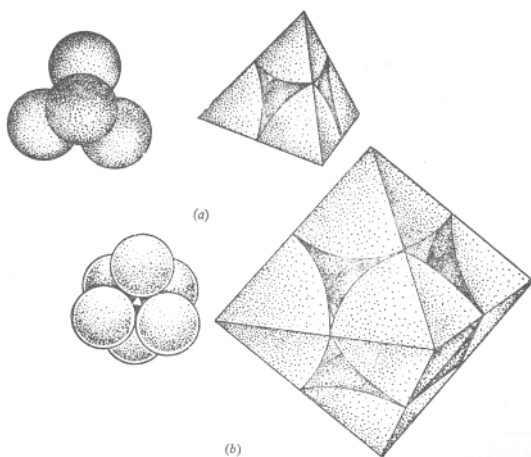


图 1-12 最紧密堆积中的两种空隙

(a) 四面体空隙；(b) 八面体空隙

之比，这就意味着，不可能在阴离子保持作最紧密的情况下，使阳离子恰好无间隙地充填在空隙中。一般情况下，往往阳离子稍大于空隙，而将阴离子略为撑开。所以，在离子化合物晶体中，阴离子通常只是近似地作最紧密堆积，有的还可能有所程度的变形。

(三) 配位数

在晶体内部构造中，其原子或离子总是按一定的方式与周围的原子或离子结合的。此时在每个原子或离子周围与之相邻的原子个数或所有异号离子的个数，称为该原子或离子的配位数。

在等大球体的最紧密堆中，每一个球的周围与12个球相邻接，则其配位数为12。事实上，在许多金属晶格中的情况也正是如此。但是由于决定一个实际晶体构造的因素是多方面的，在某些金属晶格中，其配位数并不都等于12，例如 α -Fe，其配位数等于8。至于以共价键结合的晶体，无论单质或化合物，配位数都偏低，一般不大于4。在离子化合物中，通常是阴离子作最紧密堆积，阳离子充填于其间的八面体空隙或四面体空隙中，所以阳离子的配位数具有重要的意义。根据实际资料，大多数阳离子具有4和6的配位数。由于在离子化合物晶体中，只有当异号离子相接触时，构造才稳定。如果中间的阳离子半径变小，直到与阴离子接触(图1-13(a)、(b))，构造仍是稳定的；如果中间的阳离子变得很小，则阳离

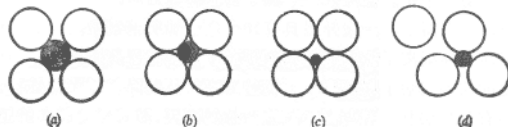


图 1-13 说明构造稳定性的图解

子可在阴离子空隙中移动 (图1-13(c)), 这时, 构造不稳定, 于是离子的排列必须重新改组, 一直达到阳离子与周围的阴离子互相接触为止 (图1-13(d))。

所以, 在离子晶格中, 配位数取决于构成该离子晶格的阴阳离子的大小 (表1-2)。但配位数还受其他因素的影响, 如晶体生长时的热力学环境, 以及离子的极化性质等。

表 1-2 阴、阳离子半径比与配位数

配位数	阳离子半径 R_K / 阴离子半径 R_A	配位多面体形状		实 例
2	0~0.155	哑铃状		CO_2
3	0.155~0.225	平面三角形		$\text{Ca}(\text{CO}_3)$
4	0.225~0.414	四面体		$\text{ZnS}, [\text{SiO}_4]$
6	0.414~0.732	八面体		NaCl
8	0.732~1	立方体		$\text{CaF}_2, \text{CsCl}$
12	1 (实际上是等大球体紧密堆积)	立方八面体		Cu

(四) 离子的极化作用

组成晶体的原子和离子, 是一个具有电磁场作用圈的带电体, 其电子层不是刚性的。当原子或离子处于周围离子的电场中时, 由于受周围离子电场的影响, 使其正负电荷的重心发生相对位移, 即正电荷向外电场的阴极方向偏移, 负电荷则向外电场的阳极方向偏移, 从而改变了原子或离子的圆球形态和半径数值, 结果出现了偶极现象, 这种现象称为极化。

在晶体构造中, 一方面离子受到由周围离子所产生的外电场作用而“被极化”, 另一方面离子本身的电场也作用于周围的离子而使周围离子极化, 从而使本身具有“极化能力”。

离子的极化性质, 与本身的电子层结构有关。一般半径愈大, 电子云离原子核愈远, 受核的约束力愈小, 容易产生变形, 也易于被极化, 因此阴离子通常容易被极化, 而自己的极化能力较弱; 反之, 阳离子由于半径较小, 不容易被其它的离子极化, 而自己的极化能力则较强。另外, 极化能力的大小还与离子的电价有关, 阳离子的极化能力随正电荷的增加而增强, 不易被极化。在考查一个离子的极化能力时, 除上面两点外, 还要看该离子的电子层结构, 在阳离子, 一般外层具有18个电子的所谓铜型离子的极化能力比具有8个外层电子的惰性气体型离子要强。极化作用对晶体的内部构造与晶体的性质影响很大, 因为由于极化的结果缩短了阴阳离子之间的距离, 从而降低了配位数, 晶体构造也发生变化。极化作用有时是层状构造与复杂构造产生的原因, 随着极化能力的加强, 晶体的化学键可由离子键向共价键过渡, 进而引起晶体的物理性质发生变化, 如硬度增大、溶解度减小

等（如铜型离子的硫化物矿物）。

四、化学键与晶格类型

在晶体构造中，质点之间的作用力称为化学键。根据化合物和单质中的原子或离子之间相互作用的结合力情况，有原子键、离子键和金属键三种基本键型，而分子与分子之间由微弱的极性或非极性分子的偶极矩间的引力而构成的键，称为分子键。对应于以上四种基本的键型，在晶体构造中划分出4种晶格类型，即原子晶格、离子晶格、金属晶格、分子晶格。按键型与晶格类型分别叙述如下。

（一）原子键（共价键）与原子晶格

在原子晶格中，作为构造单位的是原子。此类型的化学键为原子键，又叫共价键，即原子之间是以共用电子对方式结合起来的。此时，二原子的电子层发生重叠，因而使介于原子之间的电子密度增高（形成所谓的负电桥），把带正电荷的原子核联系起来，从而构成很强的化学键。共价键具有方向性和饱和性。

由原子键为主构成的晶格称为原子晶格。原子晶格的晶体具有以下物理性质：由于原子键相当强，所以晶体有很高的硬度和熔点，不具延展性，性脆，因没有自由电子，故不导电，透明至半透明，多呈玻璃光泽—金刚光泽，折射率、反射率较大。

在自然界中，典型的具原子晶格的矿物非常少见，除金刚石外，很少具此类型，但具有共价键特征的晶格却是很多的，如某些氧化物。

（二）离子键与离子晶格

在离子晶格中，作为构造单位的是阴离子和阳离子。此类型的化学键为离子键，离子之间是依靠正负离子的静电引力联系起来的。阴阳离子相互结合时，一般保持原有的电子层结构，它们的电子层并不产生显著的变形，因此离子键无方向性和饱和性。离子键一般说是比较强的化学键，但具体说来，它和离子本身的电价数目及离子间的距离大小有关。

这种以离子键占主导地位晶格称为离子晶格。在离子晶格中，由于阴离子的半径比较大，所以离子晶格实际上是阴离子的某种最紧密堆积，阳离子充填于其空隙中。离子晶格的晶体具有以下物理性质：由于电子皆属于一定的离子，质点间的电子密度很小，对光的吸收较少而使光易于通过，因此，该类型的矿物在光学性质上表现为折射率及反射率均低，透明或半透明，非金属光泽，由于无自由电子存在所以不导电，但熔化后可导电；在晶体的力学性质上，虽然离子键是一种较强的化学键，但因离子键的键力强度与电价的乘积成正比，与半径之和成反比，因此，晶体的机械稳定性、硬度及熔点有较宽的变化范围。

自然界中，绝大多数矿物为离子型晶体。常见的氧化物、氢氧化物、卤化物及大多数含氧盐矿物，均属于离子型晶格。

（三）金属键与金属晶格的特点：金属不具有方向性和饱和性，具有教育由配位

在金属晶格中，作为构造单位的是原子、失去外层电子的阳离子及自由电子。自由电子为整个晶体所有，弥散于阳离子之间。

金属键是依靠自由电子与阳离子化了的原子之间的引力联系起来的（每个金属原子被阳离子化的机会在每一刹那之间都是均等的）。金属键没有方向性，而且是比较弱的化学键。

由典型金属键构成的晶格，称为金属晶格。在金属晶格中，最接近真实的排列可以看作是等大球体的最紧密堆积，其中有自由电子。金属晶格的晶体具有以下物理性质：由于