

中等专业学校
教学用书

ZHONGDENG
ZHUANYE
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

矿石学

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

矿石学

吉林冶金工业学校 韩德颖 主编

冶金工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

矿石学/韩德颖主编. - 北京:冶金工业出版社, 1995
重印

中等专业学校教学用书

ISBN 7-5024-0760-X

I. 矿… I. 韩… II. 矿石学-专业学校-教材 N. P616

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第19159号

05118

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)

有色曙光印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行

1990年9月第1版, 1995年12月第3次印刷

787mm×1092mm1/16, 12.75印张, 298千字, 195页, 8001~10000册

10.40元

前 言

根据1986年12月在长沙召开的冶金、有色系统中专采矿、选矿专业教材编写会议的有关决定，由长沙有色金属专科学校、铜陵有色金属工业学校和吉林冶金工业学校研究制订了“矿石学教学大纲”和“矿石学教材编写提纲”，在此基础上编写了“矿石学”一书。本书可作为冶金、有色系统中专选矿专业教材，亦可作为冶金、化工类职工中专、技校选矿工程专业教材，还可供从事选矿工作的生产、科技人员参考。

本书系统地阐述了矿物的内部构造及形态；矿物的物理性质及其与选矿的关系；矿物的化学组成、命名、分类、鉴定和研究方法；各类矿物的特征和各类中常见矿物的性质及鉴定特征；矿石的形成及类型；矿产资源的综合利用；反光显微镜及金属矿物的镜下鉴定和矿石工艺矿相研究等内容。

全书共分八章，前四章由吉林冶金工业学校韩德颖编写；第五、六章由铜陵有色金属工业学校龚庆南编写；第七、八章及绪言由长沙有色金属专科学校罗致鸾编写。本书由韩德颖任主编并对书稿作统一整理。

本教材正式出版前虽经冶金、有色系统中专选矿专业试用，由于作者水平有限，书中的缺点错误和不当之处在所难免，殷切期望广大读者指正。

编者

1989年7月

目 录

结 言	1
第一章 矿物的内部构造及形态	3
第一节 矿物及晶体的概念	3
第二节 矿物的形态	14
第二章 矿物的物理性质及其与选矿的关系	24
第一节 矿物的光学性质	25
第二节 矿物的力学性质	30
第三节 矿物的电学性质	36
第四节 矿物的磁学性质	36
第五节 矿物的其它物理性质	37
第三章 矿物的化学组成	40
第一节 元素的离子类型	40
第二节 矿物的化学成分类型	41
第三节 矿物的化学成分的变化	41
第四节 矿物的化学式	45
第五节 矿物的化学性质	47
第四章 矿物各论	50
第一节 矿物的命名和分类	50
第二节 矿物的鉴定和研究方法简介	53
第三节 第一大类 自然元素矿物	56
第四节 第二大类 硫化物及其类似化合物矿物	58
第五节 第三大类 氧化物和氢氧化物矿物	62
第六节 第四大类 卤化物矿物	67
第七节 第五大类 含氧盐矿物	68
第五章 矿石的形成	85
第一节 概述	85
第二节 岩浆岩与内生矿床	91
第三节 沉积岩与外生矿床	99
第四节 变质岩与变质矿床	108
第五节 层控矿床简介	113
第六章 矿石类型及矿产资源的综合利用	117
第一节 评价矿床的几个基本概念	117
第二节 矿石类型的概念	119
第三节 矿产综合利用概述	126
第七章 反光显微镜及金属矿物的镜下鉴定	128
第一节 显微镜下几个常见的光的基本知识	128
第二节 显微镜的类型和用途	129

第三节	反光显微镜的构造、调节和保养	132
第四节	矿物物理性质的镜下观测	137
第五节	矿物的浸蚀鉴定法	144
第六节	矿物的综合性系统鉴定和鉴定表	146
第八章	矿石工艺矿相研究	156
第一节	概述	156
第二节	原矿和选矿产品的取样和光片磨制方法	156
第三节	原矿选矿工艺特性的显微镜研究	162
第四节	选矿产品的显微镜研究方法	186
附 录	地质年代及地质年代表	194

绪 言

金属矿产是冶金工业的粮食，是我国社会主义四化建设中不可缺少的原料。随着我国社会主义建设的发展，急需大量的各种各样的金属矿产。而我国矿产资源的储量丰富、质量优良、种类齐全，遍布全国各地。现在世界上已知的150余种矿产，在我国都已找到，其中132种已探明一定储量，包括金属矿产50余种，非金属矿产70余种，能源矿产10种。钨、锑、锌、稀土、锂、硫铁矿、菱铁矿、硼的探明储量居世界首位。铜、锡、铅、钼、汞、铝土矿、铁、锰、镍、磷也居世界前列，它们为我国四化建设提供了极为有利的条件。我国约有90%以上的金属矿石必须经过选矿，因为一些贫、细、杂的矿石，必须用一定的选矿方法使各种有用矿物分别集中，从而提高精矿品位，才能满足冶炼的要求。例如电器工业上常用的金属铜，根据报道，美国1900年所采铜矿石的平均品位为4%。以后由于浮选法的成功，使开采品位大幅度降低，这样就使品位较低的斑岩铜矿、砂岩铜矿的利用成为可能。目前国外许多铜矿床的开采品位已降至0.4~0.5%，一些大型露采矿山矿石的边界品位已降到0.2%以下。美国矿业局预测，本世纪末全世界铜平均品位将下降到0.25%，边界品位降到0.1%。有人估计，若把矿石的开采品位由现在的0.4%降到0.25%，则世界铜金属的储量将会增长25倍以上。又如我国大吉山铁矿，交通方便建设条件好，但按一般工业指标评价后，仅能提交储量7Mt。为了接替凤凰山铁矿露天开采，进行了选矿试验，结果证明效果良好，每吨铁精矿采选成本35元。于是生产部门会同设计部门，决定将矿体的边界品位降到15%，经勘探获储量两亿多吨，平均品位18.77%，使原来作为废石的岩石成为可以利用的矿石。以上事例说明了国家矿产资源的命运很大程度是掌握在选矿工作者的手里，因为没有有效的选矿工艺技术，该矿床就不能投入开采和利用。

矿石学或选矿矿石学，它是研究选矿过程中的工艺矿物学。这是一门年轻的应用科学，但实际上它研究和利用的却是一个古老的工业技术，在地质、冶金、硅酸盐和建材部门均具有十分重要的地位。在十九世纪中叶，已经开始应用光学显微镜研究矿石性质和选矿物料，廿世纪初应用X射线矿物结构分析，为矿物学分类和系统研究工艺矿物学奠定了基础；卅年代以后，各国学者继续扩大本学科的研究领域，不断总结、立说，曾提出了“选矿矿物学”、“选矿矿石学”等，尽管这些概念，还没有完全被人们所公认，但可以说是工艺矿物学的初期阶段；近二十年来，由于社会生产力的发展和现代科学技术引入矿物学领域，使工艺矿物学发生了深刻的变化，发展成为较完整的一门独立学科。

选矿工艺矿物学，是与工艺或工程有关的矿物学，它和矿物学之间既有密切的内在联系，也有质的区别。矿物学把地壳、地幔、宇宙和海洋中的单个矿物或矿物群作为研究对象；而工艺矿物学（即矿石学）则以工业矿物原料及其产品为对象，达到控制、解释和预测工艺过程的目的。

《矿石学》的理论基础是结晶学、矿物学和岩石学，地质学和选矿学是它的实践基础，它与矿床学和矿相学的关系特别密切，它是选矿专业的一门技术基础课程。

本课程的主要任务是：

1. 学习有关矿石组成的基本知识，掌握组成矿石的矿物特征及肉眼鉴定方法，并对其常见矿物进行鉴别；
2. 学习与矿石有关的地质基础知识，了解矿石的主要物理和化学性质特点；
3. 初步学会矿石及选矿产品的显微镜分析研究方法，对岩矿鉴定资料能进行初步的工艺性质分析，为后续专业课学习打下基础。

第一章 矿物的内部构造及形态

第一节 矿物及晶体的概念

一、矿物的概念

矿物是地壳中自然存在的化学元素在地质作用下形成的，具有一定的化学成分和物理、化学性质的自然物体。如自然金Au、自然铜Cu、金刚石C等都是自然元素类矿物；黄铁矿FeS、闪锌矿ZnS、方铅矿PbS等则为自然化合物。

在地壳的演化过程中，由于地质作用的不同，以及地壳各部分组成物质的差异，形成的矿物种类是多种多样的。到目前为止，人类已经发现的矿物有3000余种，其中绝大多数为自然化合物，呈自然元素状态存在的较少。地壳中的矿物可以呈固态（如石英、黄铁矿等）、液态（如自然汞、水等）、气态（如火山喷出物中的二氧化碳、水蒸气等）或胶态（如蛋白石等）。地壳的大气圈、水圈和岩石圈便是根据矿物的主要存在状态来划分的。但是由于气态和液态矿物各有其特殊的属性而纳入其它学科的研究领域，当前一般矿物学只把固态矿物（特别是晶质矿物）做为它的主要研究对象。

在实验室条件下，虽然可以获得某些成分和性质与自然矿物类似的物质如人造金刚石，但由于它们是人工合成的而不是自然地质作用的产物，故称为“人造矿物”或“合成矿物”；陨石、月岩来自其它天体，其中的矿物称为“陨石矿物”、“月岩矿物”或称为“宇宙矿物”，以区别于地壳中形成的矿物。

地壳中的岩石和矿石都是由矿物组成的。例如花岗岩是由石英、长石、云母等矿物组成；铅锌矿石是由方铅矿、闪锌矿等矿物组成。但组成岩石或矿石中的矿物可同时生成，也可按次第顺序生成，有先后之分，因而有年龄上的差异，这称为矿物的生成顺序。它们在空间、时间上的集合是有一定规律的，这决定于矿物的成分与结构，同时与形成时的地质条件密切相关。一个矿床的形成往往不是一次完成的常经历很长的时间，并在这个长时期内又分为好几个阶段。

若不论矿物生成的时间先后，只要在空间上是共同存在的，这些不同矿物就称为矿物组合。属于同一成因或同一时期（或阶段）形成的矿物组合，称为共生组合。不同成因或不同时期（或阶段）形成的矿物组合，称为伴生组合。由于在同一空间内先后有几个成矿作用重叠发生，因此同一块岩石或矿石上，常有不同成分，先后生成的多种矿物共生、伴生在一起而趋于复杂化。例如在铜矿床的氧化带中，常常可以看到黄铜矿、黄铁矿、褐铁矿、孔雀石、蓝铜矿在一起的矿石。但黄铜矿和黄铁矿是由内力地质作用形成的，而褐铁矿、孔雀石、蓝铜矿则是黄铁矿与黄铜矿的氧化产物，是由外力地质作用形成的。因此在这种情况下，黄铜矿和黄铁矿可以视为共生，孔雀石和蓝铜矿也可视为共生，而它们彼此间却只能视为伴生。

地壳中的任何一种矿物只有在一定的地质条件下才是相对稳定的，当外界条件改变到一定程度时，原有的矿物就要发生变化，同时形成与新的条件相适应的新矿物。如黄铁矿在缺氧的还原条件下可以保持稳定，若暴露在地表与空气和水接触，便被分解形成与氧

化环境相适应的另一种矿物——褐铁矿。

由上述可知，地壳中的矿物是在各种地质作用中形成和发展着的，在一定的地质和物理化学条件下相对稳定的自然元素和它们的化合物，是岩石和矿石的组成单位，是成分、结构比较均一从而具有一定的形态及物理性质和化学性质，并呈各种物态出现的自然物体。

随着国民经济的发展和科学技术水平的提高，对矿物原料的需要量越来越大，种类越来越多。我们研究矿物的目的在于鉴定矿物和利用矿物，为国民经济建设需要服务。

二、晶体与非晶质体

自然界中的矿物绝大部分是固体，而且几乎所有的固体矿物都是晶体，例如食盐、水晶、磁铁矿都是晶体（图1-1）。

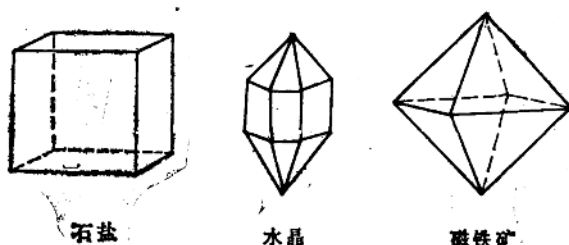


图 1-1 食盐、水晶、磁铁矿的晶体

古代人们把无色透明具有天然多面体外形的水晶称为晶体，后来人们在实践中发现除水晶外还有许多矿物具有规则的几何多面体形态，例如呈立方体的食盐，呈八面体的磁铁矿。于是人们从形态上获得晶体的概念是：凡是天然具有（非人工琢磨而成的）几何多面体形态的固体，都称为晶体。如图1-1是食盐、水晶和磁铁矿的晶体。

晶体由晶面、晶棱、角顶三个要素组成。

晶面：晶体外表的规则平面称为晶面。

晶棱：两个晶面相交的直线称为晶棱。

角顶：晶棱的相交点称为角顶。

一九一二年利用X射线研究晶体之后，才揭示了晶体的本质。根据X射线对晶体分析研究的结果表明：一切晶体不论其是否具有多面体的外形，它的内部质点（原子、离子、分子）总是作有规律排列的。即是说，凡是组成物质内部的质点呈规律排列者，无论有无多面体外形，以及形体大小如何都称为晶体或晶质体。

与上述情况相反，凡是组成物质内部的质点不呈规律排列的物质称为非晶质或非晶质体。非晶质体没有一定的内部构造和几何形态。液体矿物、气体矿物及某些固体——玻璃、琥珀、松香和凝固的胶体等都属于非晶质体。

应该指出的是，晶体与非晶质体在一定的条件下可以互相转化。晶体虽具有一定的稳定性，但由于温度、压力等的变化，可使内部构造受到破坏，变成非晶质体，其物理性质和化学性质也随着发生变化，这种现象称为非晶质化。例如铁氢氧镁石异种，它新鲜时无色、透明、玻璃光泽，但从矿井中提出，在空气中暴露数日之后，就逐渐变成金黄色、褐

色以至深棕色。经X射线分析证明，变色的铁氢氧镁石异种的内部构造已被破坏，变成非晶质体。

反之，非晶质体在一定的温度、压力作用下，也可慢慢变成晶体，这种现象称为晶质化。例如非晶质的蛋白石则可以转化为结晶的石英。

三、晶体的内部构造

晶体的外表形态和物理性质，主要是由晶体的内部构造所决定的。因此，要彻底了解晶体的本质就必须研究晶体的内部构造。

晶体内部构造最明显的特点是：质点作有规律的排列，而不是杂乱无章的。对于众多化学成分不同，物质质点排列方式各异的晶体构造，如果只考虑质点重复出现的规律性，而不考虑质点的种类特点，则可归纳出晶体构造的共性。其方法是先在晶体构造中选出任一几何点，然后在其构造中找到与它相当的各点，即指质点的种类，环境和方位都相同的点，这种点在结晶学上称为相当点。相当点在三维空间内呈周期性的重复作格子状排列，称为空间格子（图1-2）。

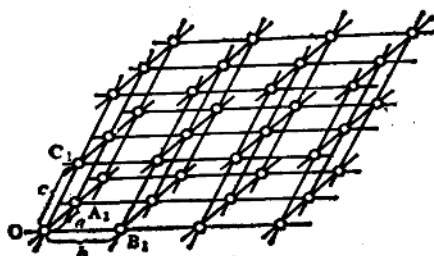


图 1-2 空间格子

无论晶体内部质点排列如何复杂，都共同具有空间格子构造的特性。显然空间格子是表示晶体构造规律性的几何图形，而不是晶体的具体构造。空间格子的一般形状如图1-2所示。

空间格子有如下几种要素：

（1）结点：空间格子中的点，它们代表晶体构造中相当的点，在实际晶体构造中占据结点位置的可能是相同的原子，也可能是相同的离子和分子。

（2）行列：结点在直线上作等距离的排列，如图1-3所示。空间格子中任意两个结点联结起来就是一条行列的方向。行列中相邻结点间的距离称为该行列的结点间距（如图1-3中的 a ）。在同一行列中结点间距是相等的，在平行的行列上结点间距也是相等的；不同方向上的行列，其结点间距一般是不等的。

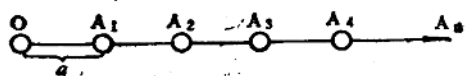


图 1-3 空间格子的行列

（3）面网：结点在平面上的分布即构成面网，如图1-4所示。空间格子中不在同一行列上的任意三个结点就可以构成一个面网，面网上单位面积内的结点数目称为面网密

度。相互平行的面网，面网密度相同；互不平行的面网，面网密度一般不同。

(4) 平行六面体：从三维空间来看，空间格子可以划分出一个最小的重复单位，那就是平行六面体，如图1-5。它由六个两两平行且相等的面网组成。结点分布在它的角顶上。在实际晶体构造中所划分的这样的相应的单位，称为晶胞。

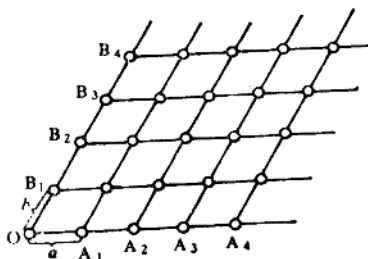


图 1-4 空间格子的面网

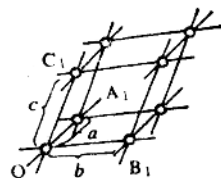


图 1-5 平行六面体（晶胞）

整个空间格子可以看成是由平行六面体在三度空间平行、无间隙地排列而成。

复杂的空间格子，除在平行六面体的角顶分布有结点外，根据平行六面体中结点分布的情况，格子又可分为四种类型（图1-6）。

- (1) 原始格子：结点仅分布在平行六面体的角顶（图1-6(a)）。
- (2) 底心格子：结点分布在平行六面体的角顶及一对面的中心（图1-6(b)）。
- (3) 体心格子：结点分布在平行六面体的角顶及体中心（图1-6(c)）。
- (4) 面心格子：结点分布在平行六面体的角顶及每个面的中心（图1-6(d)）。

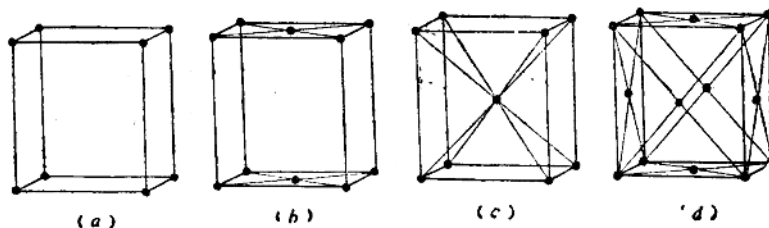


图 1-6 平行六面体中结点的分布

(a) 原始格子；(b) 底心格子；(c) 体心格子；(d) 面心格子

四、晶体的分类

空间格子的最小单位是平行六面体，如果在实际晶体构造中引入相应的划分单位时，则这个单位称为晶胞。晶胞的形状和大小可以用晶胞常数来确定。晶胞常数的定义与平行六面体常数的定义相当，具体数值则完全相等。它们是由三个方向行列上的结点间距 a 、 b 、 c 和三个行列的夹角 α 、 β 、 γ 来确定（图1-5）。晶胞的棱长 a 、 b 、 c 和棱间夹角 α 、 β 、 γ 称为晶胞常数。整个晶体可视为晶胞在三度空间平行、无间隙地重复累叠排列而成。不同的晶体可以看成是由形状和大小不同的晶胞在三度空间平行、无间隙地重复累叠排列而成。所以晶体的构造被称为格子构造。把具有格子状构造的物质称为晶质或结晶质。因此，晶体的现代定义是：具有空间格子构造的固体。非晶质体则与之不同，由于它们不具

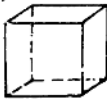
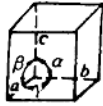
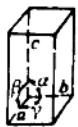
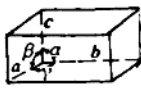
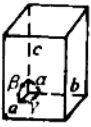
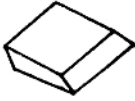
格子状构造，内部质点的排列是无规律的，它的质点排列颇似液体，所以非晶质体又称为过冷液体或硬化了的液体。

晶体构造与晶形的关系是：晶体上的实际晶面相当于空间格子中密度较大的面网，晶棱相当于列距最小的行列，角顶相当于结点。

根据晶体常数的特点，可以将自然界种类繁多的晶体划分为七个晶系。现将各晶系的名称及晶体特征列于表1-1。

由于各晶系的晶体内部质点排列不同，它们所表现出的外形特征也不相同。从表1-1

表 1-1 各晶系晶体特征表

晶系名称	晶形举例	平行六面体形状	晶体常数
等轴晶系	 方铅矿		$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
四方晶系	 铅酸钙矿		$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
斜方晶系	 重晶石		$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜晶系	 石膏		$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta\neq 90^\circ$
三斜晶系	 斜长石		$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
六方晶系	 绿柱石		$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
三方晶系	 方解石		$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$

中可以看出,除等轴晶系的晶体为立方体或近于圆形外,其它六个晶系的晶体都是伸长成柱状、针状、或压扁成板状、片状。同时等轴晶系的光学性质和其它六个晶系也不相同。这是我们肉眼识别矿物和显微镜下鉴定矿物的基础。

五、决定晶体构造的主要因素

空间格子状构造是晶体中质点排列的共同规律,但在实际晶体构造中的点是各种化学元素的原子或离子。它们间的结构、大小和相互间的作用力与元素的种类有关。因此,晶体构造与化学成分有关,它取决于组成它的原子和离子的相对大小、数量比、相互间的作用力(化学键)以及它们的电子层结构。

(一) 原子半径和离子半径

在晶体构造中,对于大多数无机化合物来说,作为构造单位的质点主要是原子和离子,只有少数是分子。各个原子或离子的中心保持一定间距,这是相互作用着的原子或离子引力与斥力达到平衡的结果。它说明每个原子或离子各自都有一个其它原子或离子不能侵入的作用范围。这个作用范围近乎球形,它的半径被称为原子或离子的有效半径。在晶体构造中原子或离子间距可以看作是相邻两个原子或离子有效半径之和。

原子和离子的半径首先取决于它本身的电子层结构。在不同的晶体构造中,原子、离子的大小亦有所改变,随着晶体所处的环境(温度、压力)的不同也会有所变化。

原子和离子半径的大小,特别是相对大小对晶体构造中质点排列方式的影响很大。晶体构造可以看成是一些各种大小的质点(一般是球形的)紧密堆砌而成的体系。

(二) 质点的排列方式

在晶体构造中,质点之间趋向于尽可能地相互靠近,形成最紧密堆积,以达到内能最小,使晶体处于最稳定状态。晶体因其化学组成不同,其质点的排列方式也会有所不同,但归纳起来不外两种,一种是同样大小的质点排列,另一种则是不同大小的质点排列。

1. 等大球体的最紧密堆积

等大球体在直线上作最紧密排列时,必然是一个紧靠着一个,联成一条串珠状的长链。在平面内作最紧密排列时,必然形成图1-7的形式。这时每个球周围有六个球相邻接触,每三个相邻接触的球体之间则存在有呈弧线三角形的孔隙,其中半数孔隙的尖角指向图的下方(此种孔隙中心位置假设标为B),另一半数孔隙的尖角指向图的上方(其中心位置假设标为C),两种孔隙相间分布。

在堆积第二层球时,球体只能盖住第一层球的两种空隙中的一种,不能同时盖住两种

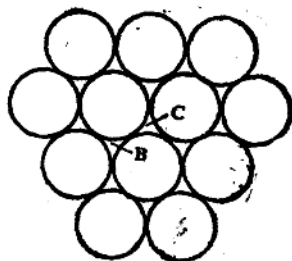


图 1-7 一层球的最紧密堆积

空隙。不论盖住那种空隙，实际上并没有什么不同，只不过相互旋转 180° 。所以，第二层球也只有一种堆法，如图1-8所示。

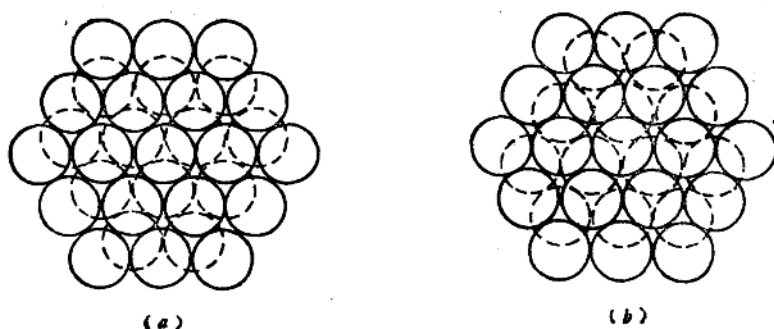


图 1-8 两层球的最紧密堆积

(a) 第二层球(虚线)置于尖端向下的三角孔上；(b) 第二层球(虚线)置于尖端向上的三角孔上

堆积第三层球时有两种堆法：第一种堆法是球落在与第一层球相对的位置上，即隔第二层球与第一层球相对应。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点，可得到六方格子，故称为六方最紧密堆积，如图1-9所示。第二种堆法是球落在第二层球没有盖住的第一层球的空隙上，即第三层球不重复第一层球和第二层球的位置，一、二、三层球的球心不在一条直线上。这种堆积的规律可表示为 ABC 、 ABC 、……。在这种堆积中取相当点，可以得到等轴格子，故称为等轴(或立方)最紧密堆积，如图1-10所示。

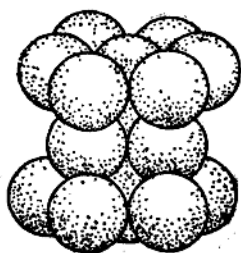


图 1-9. 六方最紧密堆积

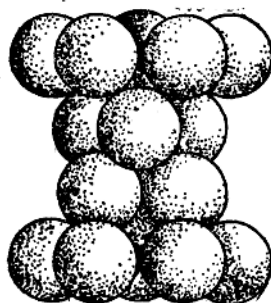


图 1-10 等轴最紧密堆积

以上两种方式是最基本和最常见最紧密堆积方式，当然也还有其它方式，从数学观点来看多层重复的方式是无穷多的。

尽管是最紧密堆积，球体之间仍有空隙，空隙占整个空间的25.95%。空隙有两种：一种空隙是由四个球围成的，将这四个球的中心联结起来，可以构成一个四面体，所以这种空隙称为四面体空隙(图1-11(a))；另一种空隙由六个球围成，其中三个球在下层，三个球在上层，上下层球错开 60° ，将这六个球的中心联结起来可以构成一个八面体，所以

这种空隙称为八面体空隙 (图1-11(b))。

研究等大球体的最紧密堆积及其中的空隙, 对于了解离子化合物和金属晶体的结构有很大助益。金属晶体的结构常体现为金属原子作等大球体的最紧密堆积; 而在离子化合物的晶体结构中, 则常常是阴离子做最紧密堆积, 阳离子充填其中空隙。

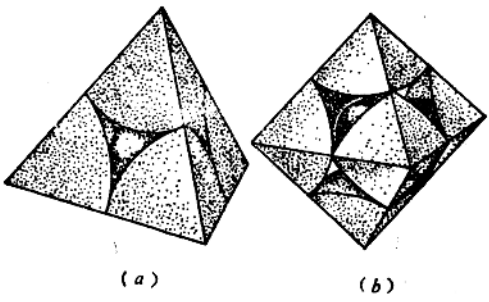


图 1-11 等大球体最紧密堆积中的空隙
(a) 四面体空隙; (b) 八面体空隙

2. 多种质点 (非等大球体) 的排列方式

各质点为实现引力与斥力的全面平衡达到内能最小, 同样有排列为最紧密的趋势, 往往是大质点 (阴离子) 排列成上述两种形式之一, 小质点 (阳离子) 充填于空隙中。例如 NaCl 中, Cl^{1-} 为等轴最紧密堆积, Na^{1+} 充填于 Cl^{1-} 离子组成的八面体空隙中。

并非每一种矿物阳离子在阴离子围成的空隙中都合适, 过大或过小的情况是广泛存在的。这样一来, 引力与斥力不能全面平衡, 构造不能稳定, 而会形成另一种能适应的构造形式。

(三) 配位数和配位多面体

在晶体构造中, 每个原子或离子周围最邻近的原子或异号离子的数目称为该原子或离子的配位数。以一个原子或离子的中心, 将其周围与之成配位关系的原子或离子的中心联结起来所获得的多面体称为配位多面体。如居于四面体空隙或八面体空隙中心的阳离子的配位多面体分别为四面体和八面体。

在等大球的最紧密堆积中, 每个球周围有12个球, 配位数是12。在离子晶体中, 存在着半径不同的阴、阳离子, 形成了非等大球的堆积。此时, 只有当异号离子相互接触时才是稳定的, 这种情况如图1-12(a); 如果阳离子变小, 直到阴离子相互接触 (图1-12(b)) 结构仍是稳定的, 但已达到稳定的极限; 如果阳离子更小, 则使阴、阳离子脱离接触, 这样的结构是不稳定的, 将引起配位数的改变 (图1-12(c)、(d)、(e))。

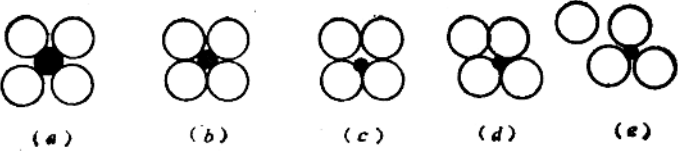


图 1-12 阳离子配位稳定性图解

从几何观点看, 离子配位数的大小取决于离子的相对大小, 阴阳离子大小相差悬殊, 配位数愈小, 大小愈接近, 配位数愈大。在通常的温度和压力下, 若离子不发生变形或变形很小时, 配位数主要取决于阴、阳离子半径的比值 (表1-2)。

下面以NaCl为例说明表1-2的用法。

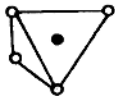
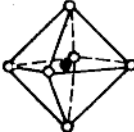
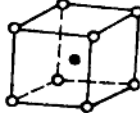
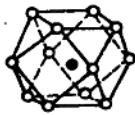
$R_{Na^+}/R_{Cl^-} = 0.98/1.84 = 0.54$, 比值介于0.414与0.732之间, 故 Na^{1+} 的配位数为6。

但在计算ZnS时, $R_{Zn^{2+}}/R_{S^{2-}} = 0.83/1.82 = 0.45$, 比值介于0.414与0.732之间, Zn的配位数应该为6, 但在ZnS的晶体构造中, 实际的配位数是4, 与表所列情况不符。这是由于离子极化作用使配位数降低了。

(四) 离子极化

在晶体构造中, 我们把离子看成为一个具有确定半径的圆球, 但实际上离子是一个周围一定范围内具有电磁场的带电体。在外电场的作用下, 电子云就可发生变形, 使正负电

表 1-2 阳、阴离子半径比值与阳离子配位数的关系

阳离子半径 R_K /阴离子半径 R_A	配位数	配位多面体形状		实 例
0~0.155	2	哑铃状		CO_2
0.155~0.255	3	三角形		$Ca [CO_3]$
0.255~0.414	4	四面体		ZnS $[SiO_4]$
0.414~0.732	6	八面体		$NaCl$
0.732~1	8	立方体		$CsCl$
1	12	立方八面体		Cu

荷的重心发生相对位移, 从而产生偶极, 此时整个离子的形状不再是球形, 大小也有所改变。所以离子极化就是指: 离子在外电场的作用下改变其形状和大小的现象。

在离子化合物的晶体中, 一方面离子受到周围离子形成的外电场作用而被极化; 另一