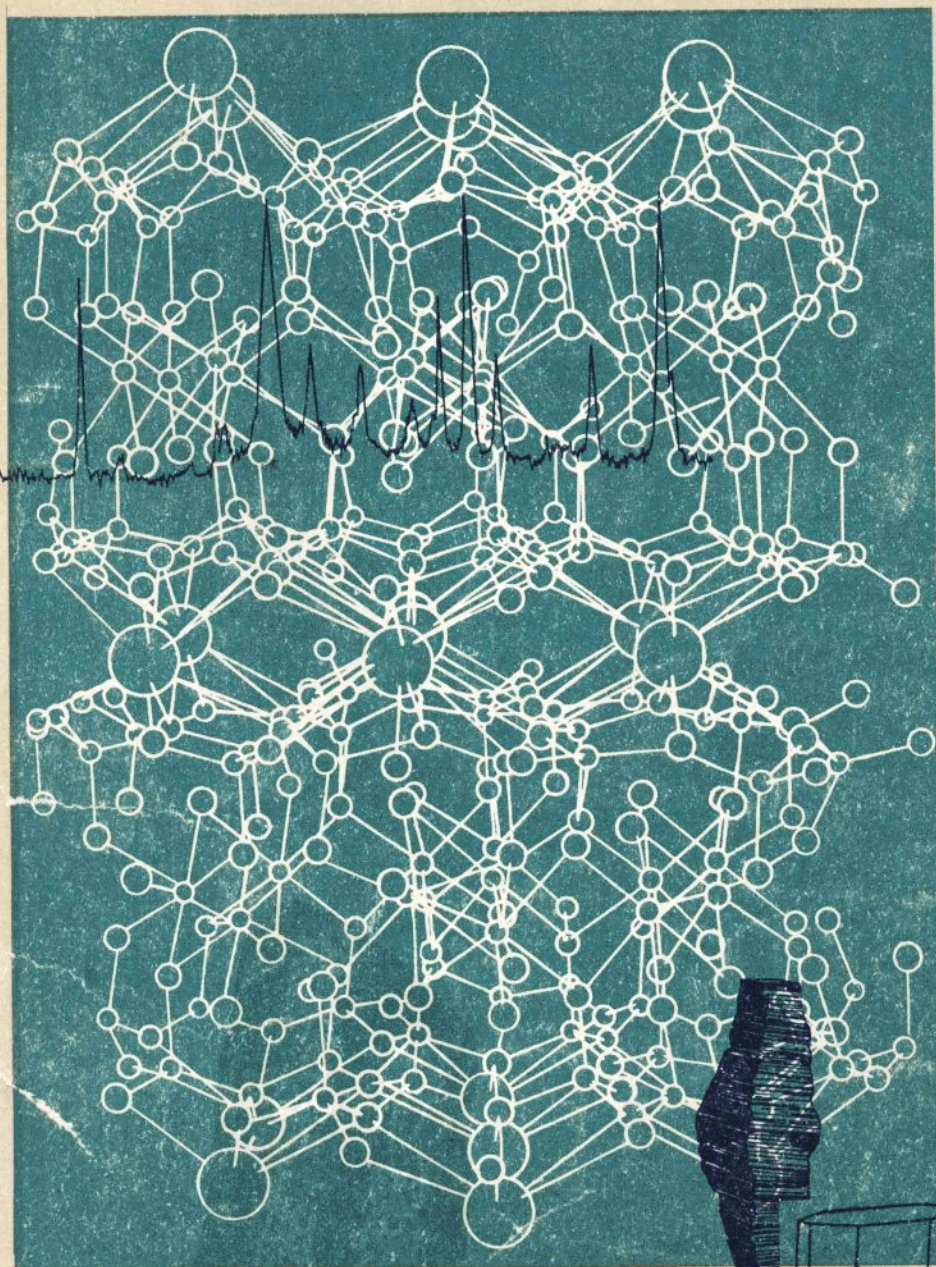


中国地质大学出版社

矿物晶体化学

矿物粉末X射线衍射法的研究及其应用

赵爱醒 潘铁虹 编



矿物晶体化学

矿物粉末 X 射线衍射法 的研究及其应用

赵爱醒 潘铁虹 编

中国地质大学出版社

内容简介

本书是在多年教学、科研实践的基础上,吸收了大量国内、外研究成果,并结合当前实际应用的需编写而成的。

全书共十章,内容分两部分。第 1—4 章主要介绍矿物晶体化学及 X 射线分析的基本概念、基本知识和研究方法;第 5—10 章主要阐述了两大类矿物 20 个重要矿物族的晶体化学基本理论,并着重介绍了矿物粉末 X 射线衍射法在其中的应用。该书内容丰富,图文并茂。

本书适合于地质类专业高年级大学生和研究生使用,也可供有关地质专业的生产、科研人员参考。

矿物晶体化学

矿物粉末 X 射线衍射法的研究及其应用

赵爱醒 潘铁虹 编

出版发行 中国地质大学出版社(武汉市·喻家山·邮政编码 430074)

责任编辑 张华瑛 责任校对 徐润英

印 刷 湖北农垦学校印刷厂

开本 787×1092 1/16 印张 10 字数 256 千字

1993 年 11 月第 1 版 1993 年 11 月第 1 次印刷 印数 1—500 册

ISBN 7-5625-0916-6/P·311 定价: 4.75 元

前 言

矿物晶体化学是现代矿物学的重要基础理论，也是现代矿物学的一个重要分支学科。它不仅在现代矿物学理论研究中是一个重要的发展方向，而且与成因矿物学、找矿矿物学、材料科学、岩石学、地球化学等学科密切结合，在解决实际问题中，显示出重要的理论意义和实际意义。因此，20世纪以来，矿物晶体化学发展非常迅速。目前，在矿物晶体化学领域的研究中，内容十分丰富，有很多新领域、新内容。在研究方法上，主要采用X射线分析方法，但在研究中，有的侧重单晶分析，有的则侧重粉末衍射方法，后者的应用已相当普及。

为了适应教学的需要，在历年教学实践的基础上，并考虑当前实际应用的需要，本书编写强调基础知识和基本理论，力求内容简明和理论联系实际。因此，本书在选材时，除在《结晶学及矿物学》课程基础上适当深化晶体化学的基础知识、基本理论外，着重介绍了矿物粉末X射线衍射法的研究及其应用。

全书共分十章，内容分为两部分。前四章主要介绍了研究矿物晶体化学及X射线分析的基本知识和方法，之后各章主要阐述了各大类矿物中一些重要矿物族晶体化学的基本理论及X射线粉末法在其中的应用。本书适用于地质类专业高年级学生和研究生，也可供地质工作者参考。

本教材第一章—第四章由潘铁虹执笔，第五章—第十章由赵爱醒执笔。图件由中国地质大学绘图室林露西、王香莲、徐晓玲等同志清绘。

潘兆禧教授审阅了全部书稿，提出了宝贵的修改意见。中国地质大学(武汉)矿物教研室许多老师对本教材出版给予了大力的支持和帮助。责任编辑张华璞同志为编辑加工本书付出了辛勤劳动。编者谨此机会致以衷心的感谢。

由于编者学识水平所限，又属新编教材，目前尚没有成熟的《矿物晶体化学》教科书可供借鉴。因此，本教材还需要在教学中不断修改和完善。热忱希望读者对书中的错误和不当之处予以批评指正。

编 者

1993.5.

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 晶体化学的概念及其研究内容	(1)
第二节 晶体化学的发展概况	(1)
第三节 晶体化学的基本理论	(6)
第四节 研究晶体化学的主要意义	(7)
一、对矿物进行科学的分类	(7)
二、解释矿物形态、物理性质的机制	(7)
三、探讨岩石、矿床的成因产状、指导找矿	(8)
四、材料科学中的广泛应用	(8)
第二章 X射线物理学概要及X射线在晶体中的衍射	(10)
第一节 X射线物理学	(10)
一、X射线的本性	(10)
二、X射线的产生	(10)
三、X射线谱	(11)
四、X射线的探测与防护	(13)
第二节 X射线在晶体中的衍射方向	(14)
一、劳埃方程式	(14)
二、布拉格方程式	(16)
第三章 X射线粉晶衍射实验方法及衍射数据的获取	(18)
第一节 X射线粉晶衍射实验方法	(18)
一、德拜-谢乐照相法	(18)
二、聚焦照相法	(20)
三、X射线粉晶衍射仪	(24)
四、甘多菲照相机	(27)
第二节 衍射数据的获取	(27)
一、德拜图上获取衍射数据的方法	(27)
二、纪尼叶照片上获得衍射数据的方法	(29)
三、衍射图上获取衍射数据的方法	(30)
第三节 粉末衍射线的指标化	(30)
一、面网的符号	(30)
二、指标化的概念及其意义	(31)
三、等轴晶系矿物的指标化	(32)
四、用指纹法指标化	(34)

第四章 X 射线粉末法在矿物学中的应用	(35)
第一节 用 X 射线粉末法鉴定矿物	(35)
一、JCPDS 卡片	(35)
二、米赫耶夫的《矿物伦琴射线鉴定手册》	(38)
三、《矿物 X 射线鉴定表》	(38)
四、《矿物 X 射线粉晶鉴定手册》	(38)
五、电子计算机检索	(38)
第二节 粉末法测定晶胞参数	(40)
一、面网间距及晶胞体积的计算方法	(40)
二、晶胞参数的计算	(41)
三、晶胞参数的精确测定	(43)
第三节 用 X 射线粉末法研究矿物的晶体化学	(47)
一、类质同像	(47)
二、同质多像	(47)
三、多型	(48)
四、有序-无序	(48)
第五章 硫化物的晶体化学	(49)
第一节 方铅矿族	(49)
第二节 闪锌矿族	(49)
第三节 磁黄铁矿族	(51)
第四节 辉钼矿族	(55)
第五节 黄铁矿族	(58)
第六节 毒砂族	(58)
第六章 氧化物的晶体化学	(60)
第一节 尖晶石族	(61)
一、尖晶石亚族	(63)
二、铁钛矿亚族	(65)
第二节 黑钨矿族	(66)
第七章 岛状结构硅酸盐的晶体化学	(72)
第一节 橄榄石族	(72)
第二节 绿帘石族	(77)
第八章 链状结构硅酸盐的晶体化学	(81)
第一节 辉石族	(81)
一、辉石族矿物的成分及其分类	(81)
二、辉石族矿物的晶体结构特征	(84)
三、斜方辉石亚族	(86)

四、单斜辉石亚族	(88)
第二节 角闪石族	(91)
第九章 层状结构硅酸盐的晶体化学	(94)
第一节 层状结构硅酸盐的晶体化学特征	(94)
一、层状结构硅酸盐的晶体结构特征	(94)
二、层状结构硅酸盐的结构类型	(95)
三、层状结构硅酸盐的分类	(97)
第二节 层状结构硅酸盐的 X 射线粉末法鉴定	(98)
一、用 $d_{(00L)}$ 鉴别各种层状结构硅酸盐	(98)
二、用 $d_{(040)}$ 鉴别二八面体型和三八面体型结构	(98)
三、常见层状结构硅酸盐经各种处理后 $d_{(001)}$ 的变化	(98)
第三节 高岭石—蛇纹石族	(99)
一、高岭石亚族	(99)
二、蛇纹石亚族	(100)
第四节 蒙脱石族	(102)
第五节 蛭石族	(103)
第六节 云母族	(103)
一、云母族矿物的晶体化学特征	(103)
二、云母族矿物的 X 射线粉末法鉴定	(105)
第七节 绿泥石族	(109)
第八节 坡缕石族	(111)
第九节 混合层粘土矿物	(115)
一、混合层粘土矿物的结构类型	(115)
二、混合层粘土矿物的 X 射线衍射特征及其鉴定方法	(116)
三、混合层粘土矿物的命名	(119)
第十章 架状结构硅酸盐的晶体化学	(120)
第一节 架状结构硅酸盐的晶体化学特征	(120)
第二节 长石族	(120)
一、长石族矿物的化学成分和分类	(120)
二、长石族矿物的晶体结构特征	(122)
三、长石成分和结构状态的测定	(126)
四、影响长石成分和结构状态的主要因素及其研究意义	(139)
附表	(142)
主要参考文献	(150)

第一章 绪 论

第一节 晶体化学的概念及其研究内容

晶体化学是矿物学的重要基础理论之一。晶体的化学组成和晶体结构是决定晶体各种性质的两个最基本的因素，而它们之间又是紧密联系和相互制约的，有其内在的规律性。矿物晶体化学主要研究矿物的化学组成与晶体结构间的关系，研究矿物化学成分、晶体结构与矿物的形态、物理性质及其形成和变化条件之间的关系。

在晶体化学中，对化学组成的研究主要包括两个方面的内容：①各种元素在矿物晶体中的相对含量，查明哪些是主要元素，哪些是次要元素或者是微量、痕量元素；②各种元素在矿物晶体中的赋存状态，即它们是化学组成中的固有组分还是混入元素，在晶体结构中是否占据一定的结构位置。混入元素除呈类质同像混入物外，还可呈机械混入物，以吸附状态或显微、超显微包裹体的独立矿物相形式存在。

对矿物晶体结构的研究内容主要是：研究晶体内部结构中质点（原子、离子或分子）排布及相互结合和作用的规律性、晶体结构的不完善性。如对晶体结构中的点、线、面、体的各种几何特征及空间方位进行全面系统的研究，提供有关空间群、晶胞参数、晶胞体积、面网间距、质点排布及质点的堆积与配位、离子的价态和质点间结合的化学键类型、键长、键角等，以及类质同像替代、同质多像、多型、混层结构、质点分布的有序—无序等内容；也涉及晶体结构中的填隙、空位、位错、晶界等晶体结构缺陷等内容及数据。这些内容及数据可为系统研究晶体的化学组成、内部结构与晶体性能及形成条件的关系提供充实的依据。

矿物晶体的化学成分与内部结构是互相制约的。即一定的成分决定了一定的晶体结构，而一定的成分只能以一定的结构形式稳定下来。成分和结构是晶体的内在本质，形态和性能是晶体的外在表现；但晶体形态和性能的研究能为成分、结构的研究提供重要的线索，而成分、结构的深入研究则为形态及性能研究的根本依据。因此，矿物的晶体化学研究，能揭示矿物的现象与本质以及它们的相互关系和其内在规律性。此外，晶体的形成和变化与其形成条件（如温度、压力、介质条件等）有关，且在一定的物理化学条件下呈相对稳定状态，其成分和结构以及形态和性能随形成条件的变化而产生程度不同的变化；因此，对矿物晶体的成分和结构及形态和性能的研究，还能为矿物形成和变化条件的研究提供重要的线索和依据。

第二节 晶体化学的发展概况

很久以前，绚丽多彩和具规则几何多面体外形的天然矿物晶体就为人们所关注。远在史前期人类就已利用天然晶体（如水晶（ SiO_2 ））作为饰物或工具。埃及人早在公元前 600 年开采矿物时就已注意到了许多矿物的美丽色彩和规则的几何多面体形态。希腊人提奥多弗拉斯特（Theophrastus，公元前 372—286 年）在被西方人称为“第一本矿物学书”的《石头论》

(On Stone) 中就已描述了一定数量的天然矿物晶体, 如石榴石晶体的多角形状和规则外形。我国为世界上最早比较系统描述矿物晶体的国家之一。在春秋战国时期(公元前 475 年前后)所著的《山海经》中, 就曾对八十多种矿物、岩石及矿石有所记述; 北京沈括(公元 1031—1095 年)著的《梦溪笔谈》中, 对石盐、胆矾、钙芒硝等矿物晶体的形态和成因等有相当确切的描述; 明代李时珍(公元 1518—1593 年)所著的《本草纲目》中较全面地描述了几十种矿物晶体的形态、性质和识别特征等。总之, 人类注意晶体虽很早, 但在相当长的一段时期内却仅限于对晶体的外形及表现性质的一般的观察和描述。

在我国经历了漫长的封建社会。虽春秋战国时期的自然科学曾一度蓬勃发展, 但后来, 特别是当秦汉中央集权封建统治确立之后, 树立了唯心主义的统治, 使生产力长期得不到发展, 各种自然科学的发展受到严重限制。在西方, 从古罗马衰亡至文艺复兴(公元 395—1453 年)也经历了中世纪宗教的黑暗统治, 对自然科学进行摧残, 以致在漫长的一千多年里未留下多少结晶学、矿物学文献。而从文艺复兴(1453 年)以后, 由于资本主义的孕育、发展和生产力的解放, 社会分工日益细致, 生产规模日益扩大, 要求科学的理论指导日益迫切, 对自然科学的发展起了推动作用, 关于研究矿物和晶体的科学自然也得到了发展。

1669 年, 丹麦学者斯丹诺(Steno, N.)通过对石英等晶体的研究发现, 无论石英晶体的产地、大小、晶形如何变化, 但其对应的晶面间面角(晶面法线间的夹角)恒等; 从而总结出晶体面角守恒定律。这一定律的发现, 使人们在千姿百态的晶体外形中找到了其固有的规律性, 并为晶体外形的几何规律的进一步研究以及探索这些规律的内在原因提供了十分有益的启示。

1801 年, 法国学者阿羽依(Haüy, R. J.)受方解石晶体沿解理面破裂的现象启发, 提出了整数定律, 对晶体几何外形和内部结构的关系作了初步的解释, 并为晶体定向奠定了理论基础, 促使探索晶体内部结构规律性的理论进一步发展。

1805—1809 年间, 德国学者魏斯(Weiss, C. S.)总结出了晶体对称定律。随后, 在 1813 年, 他将晶体依对称特点进行归并, 将晶体划分出六个晶系, 并在 1814—1815 年提出了晶带定律, 阐明了晶面与晶棱(晶带轴)间的关系。

1818—1839 年, 魏斯和英国学者米勒(Miller, W. H.)先后分别创立了表示晶面空间相对方位的魏氏符号和米氏符号。直至今日, 米氏符号仍在国际上通用。

1830 年和 1867 年, 德国学者赫塞尔(Hessel, J. F. Ch.)和俄国学者加多林(Гадолмн, А. В.)分别推导出了宏观晶体的 32 种对称型和 47 种几何单形, 完善了晶体的宏观分类。

总之, 从 17 世纪中叶—19 世纪中叶, 在发现了上述的一些重要理论和定律的基础上, 结晶学中最经典的和基础的部分——几何结晶学的体系已基本建立起来了。随着晶体外形的几何规律的揭示和确立, 更促使人们进一步地去思考和揭示反映晶体外形几何规律的内在本质原因。

1781 年, 法国学者阿羽依在提出整数定律的前夕, 基于方解石晶体沿解理面破裂的现象, 发表了关于晶体内部结构的理论。他指出, 晶体是由许多具有多面体形状的原始“组成单位”在三维空间毫无间隙地平行堆砌而成的。而这种“组成单位”即相当于由解理所解析出来的原始多面体。如方解石为菱面体解理, 其“组成单位”即为菱面体。尽管这一理论有一些不正确的地方(如萤石等一些具八面体解理的晶体, 若视其“组成单位”为八面体是不合适的, 因这种形状的“组成单位”不可能平行地毫无间隙地充满堆砌空间), 但这一思想对晶体内部构造理论曾起了重大的启示作用, 今天的晶体格子构造理论就是由他这一思想演化而

得出的。

德国学者弗兰肯海姆 (Frenkenheim, M. L.) 屏弃了多面体的原始“组成单位”，而代之以着眼于“点”在三维空间有规律地重复排列，从而成为首先提出关于晶体结构的空点阵理论的学者之一。他认为晶体结构应是以点为单位在三维空间呈周期性的重复排列而成的，并于 1842 年首先推导出了 15 种空间点阵（空间格子）的可能型式。

1848 年法国学者布拉维 (Bravais, A.) 修正了弗兰肯海姆的成果，指出其 15 种空间点阵型式中有两种实际上为同一种，从而于 1855 年最终确定了空间点阵的 14 种型式，即被后人所称的“14 种布拉维格子”。

1889 年，俄国学者费德罗夫 (Фёдоров, Е. С.) 正确地引入了反映及反映滑移等对称操作，从所划分出的空间格子的对称性出发，首先推导出了晶体结构的一切可能的型式——230 种空间群。其后，德国学者圣夫利斯 (Schönflies, A.) 和英国人巴罗 (Barlow, W.) 从点在空间排列的方式这一角度出发，分别于 1891 和 1894 年用不同的方法得出了同样的结果。14 种空间格子和 230 种空间群完全为以后的 X 射线晶体结构分析的实验结果所证实。因此，到 19 世纪末，晶体结构的几何理论已基本成熟，从而为以后的晶体结构分析奠定了理论基础，这些理论迄今仍为指导人们进行晶体结构探索和分析的重要理论基础。

1895 年，德国学者伦琴 (Röntgen, W. K.) 发现了一种性质不明的射线称为 X 射线。随后在 1912 年德国人劳厄 (Laue, M. V.) 首次完成了利用晶体作光栅使 X 射线产生衍射的实验。这一实验的成功，一方面使 X 射线波长的测定成为可能和解决了 X 射线的本质问题 (X 射线为一波长在 $10-0.1 \text{ \AA}$ ① 的电磁波)；另一方面它第一次具体地证实了结晶学家们关于晶体结构的几何理论，并使人们掌握了具体分析晶体结构的锐利武器。它一方面开创了结晶学、矿物学中的晶体化学研究方向，同时兴起了一门新的学科——X 射线结晶学，开辟了结晶学的新纪元！随后不久，英国学者布拉格父子 (Bragg, W. H. 和 Bragg, W. L.) 等在此方面做了卓有成效的工作。他们首次成功地用 X 射线衍射方法测定了第一个晶体结构——NaCl 结构。在此基础上，劳厄 (Laue, M. V.) 和 W. H. 布拉格及俄国学者吴里夫 (Вульф, Г. В.) 分别提出了 X 射线衍射条件的基本公式——劳厄方程式和布拉格方程式。从此以后，利用 X 射线测定晶体结构的方法和技术得到了空前迅速的发展，成功地测定了大量的晶体结构。

在测定大量的晶体结构中，人们对晶体的化学成分与内部结构的关系、成分和结构与晶体性能和形成条件的关系的认识日益深入，取得了一些极为重要的进展和成就。如 1927 年，挪威学者哥尔德斯密特 (Goldschmidt, V. M.)，提出了“晶体结构取决于其结构单位的种类、数量比例、相对大小以及极化性质”，并被后人称之为哥尔德斯密特晶体化学定律。1928 年，美国学者鲍林 (Pauling, L.) 对离子化合物晶体作了系统的归纳和总结，提出了关于离子化合物晶体结构的五条法则——鲍林法则。1947 年，苏联学者别洛夫 (Белов, Н. В.) 发表了《离子晶体和金属相结构》，提出和发展了最紧密堆积理论。等……。总之，从本世纪初一本世纪中叶，X 射线衍射实验技术在晶体结构分析中的应用和对晶体结构本身及晶体结构与晶体性质之间的关系的巨大进展，使晶体化学逐渐脱离结晶学和化学的范畴而独立出来，成为一门新的学科，并得到极为迅速地发展。

本世纪中叶以来，特别是近一二十年来，晶体化学研究正以空前的速度向更为广阔和纵

① $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ 。

深的领域发展。其原因可归结为下列几个主要方面：

(1) 一些新的现代测试方法、手段的出现及其应用和逐渐普及，促进了晶体化学向更深的领域发展。如各种衍射（X射线衍射、中子衍射、电子衍射等）方法和技术的改进，更新和实现电子计算机控制，大大提高了衍射分析的速度和精度。各种谱学研究方法（如红外吸收光谱、穆斯堡尔谱、激光拉曼谱等）广泛应用，它们在晶体结构分析中各自起到独特的作用并与衍射方法起互补作用，因此，可以研究晶体的精细和超精细结构，如元素的价态、原子或离子外层电子的填充情况等。特别是电子探针、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等的应用，使对晶体的研究得以向微量、微区方向发展，把晶体的平均化学成分、平均结构的研究向微区成分和微区的具体结构、精细结构，如小至数Å级范围的晶格缺陷、双晶、出溶相变、调制结构等研究方向深入。现在透射电子显微镜的放大倍数已达 3×10^9 倍，其分辨率已优于 2Å ，从而使人们能直接地观察晶格像和原子像。

(2) 当代一些作为晶体化学的理论基础的学科，如化学、固体物理、固体热力学、量子化学、结构化学等的重要进展及一些新的理论出现，对晶体化学的发展起了很大的推动作用，且使晶体化学日益由定性研究向定量研究方向发展。

(3) 随着社会生产力的发展，人们在矿物资源的利用和材料科学方面提出了更高的要求。由于无论是天然矿物材料，还是人工合成材料，都存在着化学成分与其内部结构以及成分、结构与其性能和形成条件之间的关系，而这些正是晶体化学所研究的内容，因此，对矿物资源的利用和材料科学的更高要求是促进晶体化学进一步发展的动力。此外，晶体化学是成因矿物学、找矿矿物学等学科的主要理论基础之一。因此，为满足人们对矿物资源的要求，扩大地质找矿思路，提高地质找矿能力和资源预测能力，对矿物晶体化学的研究必须进一步深入发展。

我国著名的结晶学家彭志忠（1983）曾对当前的晶体化学研究，特别是结构矿物学研究的方向概括出下列几个方面。

1. 矿物晶体结构的精确测定

近年来，几乎对所有的已经测定的结构重新进行了精测，其偏离因子（ R ）最好的可达到 $R=0.02$ ；键长精度可达 $\pm 0.001\text{Å}$ 。对类质同像系列矿物，已不再满足于仅弄清其结构形式，而是对全系列进行研究，甚至发展到对所研究的矿物个体进行结构研究，而不仅仅是测定矿物种的结构。在高精度测量的基础上，人们发现和总结出了一些新的晶体化学规律；对离子晶体的鲍林法则进行了补充和修正；对配位化合物的精确测定使有关晶体场的理论得以发展； d 电子轨道已可通过X射线分析方法进行研究；孤对电子理论在研究硫酸盐和氧的化合物中得到广泛应用；在复杂矿物结构中氢原子的位置已可准确测定；类质同像代替元素在各种结构位置中的分配情况已可以定量测定；等等。

2. 发现新的结构类型

近年来，随着研究领域的扩大，发现了许多新的结构类型。如硅酸盐矿物中，新发现的硅氧骨干形式大为增加。如介于岛状—链状之间的具有有限长度的链；介于链状—层状之间的三链、四链、五链；介于层状和架状之间的架状层；等等。同时发现了更多呈混合骨干的情况；更有意义的是发现了许多Si具有六次配位的结构，极大地丰富了硅酸盐的结构矿物学。其他各类矿物的情况也类似。

3. 研究矿物的有序—无序问题

矿物中的有序—无序问题是一个十分广泛的问题，如层状矿物的堆垛有序—无序问题以

及结构中彼此类质同像代换的原子分布的有序—无序问题的研究等,近年来,发展十分迅速,成果颇多。综合利用 X 射线衍射、中子衍射、电子衍射以及其他各种手段,研究矿物中的 Si-Al 及其他原子有序—无序问题,成了一个热门,此外,现在已进行了矿物晶体结构中同位素有序分布等问题的研究。

4. 用各种谱学方法研究矿物的精细结构是目前矿物结构研究的一个主要课题

红外光谱、穆斯堡尔谱、顺磁共振、核磁共振等方法已获得广泛的应用。用红外光谱方法研究矿物中水的存在形式、氢键体系、酸根类型、阳离子配位情况以及有序、无序问题等很有成效。穆斯堡尔谱研究 Fe 和 Sn 在矿物结构中的价态和占位情况能提供很多信息,各种造岩矿物都已在晶体场理论的基础上用此法作了深入研究,取得了许多成果。

5. 高压透射电子显微镜下晶格像的观察是近年来快速发展的一个领域

由于晶体对电子的衍射能保持衍射的强度的相角,因而可通过光学傅里叶合成获得矿物的晶格像。目前的分辨率已达到 1—2 Å。与用 X 射线方法求得的晶体结构相比,已可清楚地“看到”原子在晶体中的分布,甚至可以解析未知结构。由于电子衍射不受弗瑞德耳定律的限制,有可能区别有无对称中心和左、右形,区分一些用 X 射线无法区别的空间群。最近发展的“会聚光束透射电子显微镜法”在这方面指出了解析结构的新途径。高压透射电子显微镜已达到研究晶胞级的水平,为研究晶体的复合结构、多型、有序化超结构、晶畴构造、不可约超结构、缺席有序—无序、位错现象、调幅结构,以及各种连生、双晶、出溶现象等等提供了可能性,从而大大地丰富了结构矿物学的内容。

6. 高温、高压条件下研究矿物的结构

现在已有可能在几万巴^①压力下或 600°C 以上的高温下直接进行单晶结构分析。用粉末法分析时的压力和温度可以更高些。在高压高温下研究结构,为解决地幔中矿物结构的转变提供了线索,为此,受到地质界的重视。

我国对晶体结构及晶体化学的研究是新中国成立后才开始的。1957 年唐有祺、彭志忠与周公度测定了葡萄石的晶体结构,发现了葡萄石结构是介于层状与架状硅氧骨干之间的过渡型结构——“架状层”,填补了我国这个领域的空白。此后至 1966 年,我国共完成了 21 种矿物晶体结构的测定,并发现了一些新型的硅氧骨干:如葡萄石架状层 $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]^{5-}$ 、星叶石带状硅氧骨干 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{6-}$ 、四方环状硅氧骨干 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 、三斜闪石枝链状硅氧骨干 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 以及羟硅铍石的特殊双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 等。此外,还发现了塔菲石的八层最紧密堆积、硅钛铈钇矿族的特殊同质多像、星叶石的多型现象等等。这说明我国对晶体结构及晶体化学的研究虽起步较晚,但迅速赶上了国际先进水平。不幸的是,“文化大革命”使正在蓬勃发展的研究工作被迫中断,直到 1973 年才得以逐渐恢复。1973—1980 年我国又测定了 20 种新的晶体结构,发现了纤钽锂石中附加阴离子 (F 和 OH) 的有序化现象及高铁铁橄辉石结构中缺席结构的有序—无序现象。1980 年,由于引进了如四圆单晶衍射仪等一些研究物质成分和结构的先进的实验技术设备,加快了结构分析的速度,提高了研究精度,使我国从 1981 年后的矿物晶体结构和晶体化学的研究进入了迅速发展的阶段。仅 1981—1983 年就测定了 38 种晶体结构(包括结构精测)。如水碳硼石、塔菲石、尼日利亚石、锡硼镁铁矿、黄河矿莱河矿等;特别是我国学者与国外学者合作完成的黄磷铁矿 $[\text{Al}(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Fe}_{21}\text{O}_6](\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})_{24} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的结构分析,发现了磷酸盐骨架的巨大孔洞,取得了矿物学上的新发

^① 1 巴 = 10⁵ 帕 (Pa)

现。此后，我国的晶体结构和晶体化学研究得到了更为迅速的发展，进入了全面发展的新阶段，发现了许多新矿物、新结构，取得了丰硕的成果。

总之，新中国成立以来，我国在晶体化学领域里取得了举世瞩目的成就，在晶体结构测定工作中有了不少重要发现，对晶体化学理论提出了许多新见解，如硅氧骨干的性质问题， Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 在硅酸盐中的双重作用，以及对形成复合结构和超结构提出了一些新理论，为晶体化学领域的研究作出了重要贡献。

第三节 晶体化学的基本理论

哥尔斯密特 (Goldschmidt, V. M., 1927) 曾作如下总结：晶体结构决定于其结构单位的种类、数量比例以及它们的相对大小和极化性质。这一总结，称为哥尔斯密特晶体化学定律。

所谓结构单位是指原子、离子、分子或络离子；结构单位的种类和数量比例，决定了结构的复杂程度，一般来说，成分简单其结构亦比较简单；结构单位的相对大小决定了配位数；极化性质影响到化学键和配位数，并引起复杂结构的产生。

哥尔斯密特定律，对于了解晶体结构是很有益的，但是应当指出，这一定律，只是对于离子化合物才较为适用。另外，晶体结构还决定于生长时的热力学条件，同种成分的化合物，在不同的热力学条件下，可以形成不同的结构（称同质多像），可是这一点在哥尔斯密特晶体化学定律中，没有得到反映。尽管如此，该定律初步概括了晶体结构与成分之间相互制约的关系，仍有指导意义。

决定晶体化学特征最重要的因素是离子的大小和电荷。自从布拉格 (Bragg, W. L., 1920) 第一次推导出一套原子半径，并由此得出各种晶体中原子间距的变化为 $\pm 0.06 \text{ \AA}$ 以来，离子半径的概念一直是晶体化学的一个重要部分。此后，发表了许多关于离子半径的论文，这些数值有的是从实际结构中测出来的，有的是用复杂的变换计算出来的。Shannon 和 Prewitt, C. T. (1968) 总结了前人推导离子半径的各种尝试，根据氧化物和氟化物晶体结构 1000 个实例的原子间距，提出了一个新的有效离子半径表。这是当时最系统最全面的离子半径表，它给出了每个阳离子的半径和价态，同时给出了每个观测到的阳离子的配位数，而且还分别给出有高自旋和低自旋构型的第一周期过渡金属离子的半径值。后来证明这些半径值在各种不同研究中都非常有用，大量事实证明它对研究矿物晶体化学有重要的意义。

离子半径表使人们可以预测配位多面体里离子之间的平均原子间距，并且只要阳离子的种类相同，那么对不同结构中相类似的多面体的平均原子间距应该相等。然而，Shannon 和 Prewitt, C. T. (1968) 发现，还有一些因素会影响多面体离子间的平均距离，如配位多面体间的连接方式；结构中不同阳离子间的相对电负性；多面体的畸变程度和共用多面体之间的金属—金属键。

Shannon 和 Prewitt, C. T. (1970) 发现：晶胞参数 a_0 与阳离子半径 r 或晶胞体积 V_0 与 r^3 之间一般呈线性函数关系，任何明显的线性偏离不是意味着数据有误差就是说明有一个很有意义的晶体化学现象。如橄榄石 (M_2SiO_4) 型结构的化合物 V_0 与 r^3 呈线性关系 (图 1-1)。这些结构基本上是离子晶体，互相代替的阳离子之间没有任何干扰。而钙钛矿型结构的化合物 (ABO_3) 中 V_0 与 r^3 则偏离线性关系，这是由于结构中稀土元素 A 的有效配位数的变化而引起的，就是说，随着 A 离子半径的增加，它的有效配位数将由斜方或三方结构中通常要求

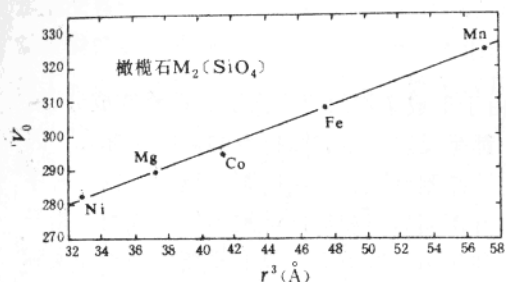


图 1-1 锆石和橄榄石结构中的 r^3 和晶胞体积 (V_0) 的关系

(据 Shannon 和 Prewitt, C. T., 1970)

M 为阳离子 Mg、Fe

的 8 次配位变为立方钙钛矿结构中所见到的 12 次配位。应用上述的函数关系图表，往往可以用来发现错误的结构数据 (Charles, T. P., 1985)。

鲍林 (Pauling, L.) 总结了离子晶格结构的一般原理，提出了五条法则，称为鲍林法则。其内容在结晶学教材中一般多有叙述，在此不再重复。应该注意鲍林法则只是符合大多数离子晶格结构的状况，它对理解上述矿物晶体结构是很有用的。但鲍林法则不完全适用于过渡元素的离子晶体；更不能适用于非离子晶格的晶体。这些

晶体结构还需要用晶体场、配位场等理论来阐明。

彭志忠 (1983) 指出：近年来研究领域的扩大，发现了许多新的结构类型，由于结构类型的增多，特别是一些极为复杂的矿物结构的测定，使有关各种复合结构的理论才得以陆续出现，原来有关晶体化学的基本原理，如哥尔斯密特晶体化学原理、鲍林法则已不够用了，需要有更深入的晶体化学原理来讨论矿物晶体结构的构筑原理，如果说哥尔斯密特晶体化学定律和鲍林法则讨论的是晶体结构的“材料学”，那么讨论矿物的复合结构形成原理则相当于“结构学”，正如建筑学中的“材料力学”与“结构力学”的关系一样。现在已经提出的构筑复合结构的晶体化学原理有：结晶学剪裁、旋转断层、结构双晶化、化学双晶化、游标原理、不对称原理、多型原理等等。为讨论矿物的复合结构，除了一般的群论之外，现在已采用“广群” (Space Groupoid) 来讨论这些问题。

第四节 研究晶体化学的主要意义

通过晶体化学的研究，可以对矿物进行科学的分类、解释矿物形态和物理性质的机制、探讨矿物的成因、产状及在材料科学中的广泛应用。

一、对矿物进行科学的分类

目前自然界已发现 3000 余种矿物，如何把数千种矿物进行科学的分类，这是长期以来矿物学研究的重点课题之一。在矿物学发展过程中，不少的矿物学家从不同的研究目的出发，以不同的观点提出了不同的分类方案，但是目前矿物学中广为采用的是按照晶体化学的分类方案。因为晶体化学能将矿物的成分及其结构联系起来，从而阐明成分、结构与矿物的形态、物理性质之间的关系，并与一定的形成条件有关，在一定程度上也反映了自然界元素结合规律，因此，这种分类方案是非常合理的。

二、解释矿物形态、物理性质的机制

矿物的形态是其成分和结构的外在反映；矿物的物理性质取决于它本身的化学成分和内部结构。同时，形态、物理性质又与形成时的物理化学条件密切相关。它们之间的关系在有关矿物学方面的教材和论著中已有充分的论述，在此不作重复。

三、探讨岩石、矿床的成因产状，指导找矿

矿物的标型性是成因矿物学的重要内容之一，由于形成条件的变化而引起矿物在成分、结构、形态、物理性质上所表现出的种种特征性质，都是反映一定成因特点的矿物学标志。因此，研究矿物的成分、类质同像混入物的含量变化、晶胞参数、面网间距、离子占位、有序—无序、多型性或晶体形态、物理性质等，对探讨并阐明岩石和矿床等地质体的成因，指导找矿与勘探，评价工业矿床，建立矿物地质温度计和压力计等方面，具有重要的理论和实际意义。如磁铁矿中普遍含有 TiO_2 ，且变化范围较大，其含量与形成的温度、压力密切相关，无论在成岩或成矿作用过程中，随着温度、压力的降低，其 TiO_2 含量都是从高到低方向变化，因此，它能有效地反映磁铁矿的形成条件。此外，由于矿物中的微量元素对寄主矿物类质同像代替的含量特征，反映了矿物对母岩成分或岩浆成分的继承性。如沉积-变质岩的变质矿物钛铁矿含镍比花岗岩类岩石的钛铁矿高三倍 (33×10^{-6} 和 12×10^{-6})；褐帘石含铈高于花岗岩类的二倍以上 (96×10^{-6} 和 45×10^{-6})；石榴子石含钪高于花岗岩类的二倍 (160×10^{-6} 和 80×10^{-6}) 等，反映出砂、页岩中这些元素比花岗岩类岩石有较高的含量。因此，它可提供非常重要的信息，以达到找矿的目的。利用矿物作为找矿的目的，是建立在矿物成分对成矿作用的介质地球化学特征的继承基础上的，首先是对稀有元素和矿化元素高含量的继承。例如，可以根据侵入岩中含铬石榴子石、含铬蓝晶石、含铬十字石、含铬绿泥石的出现，指示 Cr-Ni-Co 矿化作用的存在；伟晶岩矿物的成分对成矿介质的继承性是一个很好的实例，根据伟晶岩石英中锂含量的增高，云母和长石中铯含量的增高，可以预测锂辉石和铯榴石产出的可能性；根据电气石中锡石的含量，可以预测伟晶岩型和石英脉型的锡石矿化作用；根据石榴子石中锡的含量，可以预测夕卡岩锡矿床的存在等等。关于矿物的标型性及其实际应用，在国内外各种版本的成因矿物学与找矿矿物学的论著中都有介绍。

上述说明，晶体化学是成因矿物学，找矿矿物学的主要理论基础之一，体现了矿物基础理论与生产实际应用密切相结合，对扩大地质找矿思路，提高资源预测能力有着积极的推动作用。

四、材料科学中的广泛应用

近数十年来，随着近代科学的发展，尤其是尖端科学技术的发展，结晶学、晶体化学已成为材料科学的基础。因为许多尖端科学（如自动化技术、激光技术、红外遥感技术、电子计算机以及空间技术等）都需要各自的特殊晶体材料。晶体材料本身的质量往往决定了这些技术的水平。因此，要想使这些技术水平有所突破，首先要有优质的合乎这些技术要求的晶体材料。对于各种晶体材料都有成分、结构、性能及其相互关系问题，都有其形成规律。因此，利用晶体化学的观点和知识，研究晶体的性能，并加以应用和改造，不断扩大晶体材料的新功能，不断适应并满足各种尖端技术的需要，故晶体化学在晶体材料的应用中，也有着重要的理论意义和实际意义。

在国民经济中，材料科学有着广泛的应用，不管是金属材料、合金材料、陶瓷材料、高聚物材料还是单晶材料，它们都有上述的晶体化学理论与应用相联系的问题。如化工、石油、冶金、建材、医药等方面广泛应用的分子筛材料，以往一般是指沸石分子筛，随着研究的深入，人们发现，具有分子筛性质的不只是沸石类矿物。首先在硅酸盐矿物中发现某些层状、链层状结构的矿物，如海绿石、坡缕石、海沧石等，其结构中具有巨大孔道，孔道中含有沸石

水和交换性阳离子；近年来又发现一些铝的磷酸盐（如柏林石 AlPO_4 ）具有石英的结构，特别是黄磷铁矿结构被测定以后更开阔了人们的眼界，黄磷铁矿具有十分空旷的大孔洞骨架。目前工业上已开始重视铝磷酸盐分子筛的应用，非硅酸盐分子筛已经出现了。因此研究矿物的大孔洞结构（即一般所称的分子筛结构），有利于探求新的分子筛材料，有利于探索分子筛的新性能。晶体化学在材料科学中的应用具体实例举不胜举，仅据上述已可见一斑。

矿物晶体化学不仅是矿物学、岩石学、成因矿物学、找矿矿物学、地球化学等学科的重要基础理论，也是现代岩矿测试技术——X射线分析、透射电镜、电子探针、红外吸收光谱、穆斯堡尔谱、顺磁共振、核磁共振、原子吸收光谱等的理论依据。矿物晶体化学的研究内容和方法是多方面的，针对X射线粉末法已成为相当重要和相当普及的岩矿测试方法之一，因此本教材除在矿物学课程基础上，对晶体化学基本知识适当深化外，着重介绍X射线粉末法在矿物学中的应用，使之理论联系实际，便于使用。

第二章 X 射线物理学概要及 X 射线 在晶体中的衍射

第一节 X 射线物理学

一、X 射线的本性

X 射线是 1895 年,德国学者伦琴在研究阴极射线时发现的。由于这种射线在一段时间里性质不明,故称 X 射线,后来称伦琴射线。1912 年,德国学者劳埃以晶体作光栅使 X 射线产生了衍射,从而确定了 X 射线的电磁波性质。

进一步的研究证明,X 射线是一种波长很短的电磁波,其波长介于 γ 射线和紫外线之间,为 $0.01-100\text{\AA}$ 。在对晶体进行衍射分析时,常用的 X 射线波长为 $0.5-2.3\text{\AA}$ 。

X 射线有下列一些主要特性:①肉眼看不见,但可使照相底片感光,使萤光物质发光,使气体电离;②能穿透可见光不能透过的物质;③直线行进在电场与磁场中不发生偏转,对普通光栅不产生衍射;④对生物体有较强的损害作用。

按现代物理学的观点,X 射线具有波、粒二象性。即 X 射线除了波动性质外,还呈不连续的“量子流”。这些光量子的能量 (E) 可由下式表示:

$$E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

式中 h 为普朗克常数,且 $h=6.63 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{S}$; ν 为射线的频率; c 为光速, λ 为射线的波长。每个光量子的能量 $h\nu$ 是 X 射线的最小能量单位。当它和物质的组成元素的原子或电子交换能量时,只能一份一份地以最小能量单位被原子或电子吸收。由上式可见,不同频率或波长的 X 射线,其能量是不同的。频率愈高或波长愈短,则 X 射线光量子的能量愈高。

目前所用的 X 射线波长的度量单位主要有 2 种:埃 (\AA) 和纳米 (nm)。

$$1\text{\AA} = 0.1\text{nm} = 10^{-4}\mu\text{m} = 10^{-10}\text{m}$$

二、X 射线的产生

实验表明:高速运动的电子与物质(如金属靶面)撞击而骤然停止其运动,则伴随着电子的动能消失与转化即可产生 X 射线。可见,欲获得 X 射线必须具备下列条件:①产生高速运动电子的电子源,如加热钨丝发射热电子;②设置为自由电子撞击的金属靶,用以产生 X 射线;③在阳、阴极间施以高电压,使电子朝阳极靶方向加速运动,如设置高压发生器;④将阴、阳极封闭于真空状态,保持两极纯洁,使加速电子无阻地撞击到阳极靶上。X 射线管通常是产生 X 射线的源泉,高压发生器及附加设备为产生稳定的 X 射线源提供保证。

封闭式 X 光管如图 2-1 所示。外壳为一玻璃质的圆形管子,管内为真空(真空度优于 $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ (10^{-6}mm 汞柱)),管中有两个金属电极。阴极为钨丝组成,称灯丝,由两根导线通