

高等学校教学用书

# 矿石学

冶金工业出版社

高等学校教学用书

# 矿石学

张志雄等 编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

**矿 石 学**

张志雄等 编

\*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

787×1092 1/16 印张 19 3/4 字数 467 千字

1981年9月第一版 1981年9月第一次印刷

印数00,001~4,600册

统一书号: 15062·3736 定价 2.05 元

## 前 言

矿石学是冶金高等院校选矿专业的一门技术基础课程，它的主要任务是：（1）学习有关矿石组成的基本知识；（2）掌握矿石的主要物理和化学性质特点，为研究选矿工艺打下坚实基础；（3）对岩矿鉴定资料，能进行初步的工艺性质分析。这门课在过去是由《矿物学》、《岩石学》、《矿床学》、《岩相学与矿相学》四门课程合并组成的。为了密切结合专业需要同时又照顾内容上的联系，现将其合并为统一课程——矿石学。

本教材，在内容上共分三大部分，即矿物及其鉴定部分，矿石及其成矿作用部分和矿石工艺矿相考查部分。编写时充分注意了矿物岩石的科学系统性，同时也密切结合了选矿专业的实际需要。

本书由五所冶金院校合编而成。第一篇矿物通论和透明矿物在偏光显微镜下鉴定特征，由西安冶金建筑学院周国华编写；第二篇矿物各论和油浸法，由江西冶金学院胡张福编写；第三篇矿石及其成矿作用，由东北工学院周乐光编写；第四篇中不透明矿物在反光显微镜下的鉴定特征，由武汉钢铁学院刘守武编写；第五篇矿石工艺矿相考查和松散矿物颗粒鉴定，由中南矿冶学院张志雄编写。

由于我们的水平不高，各校的实践和条件也不相同，对国内外新的成果反映还不够，对有的问题认识也不完全一致，因此在内容和章节编排方面难免存在错误和不够恰当的地方，我们衷心欢迎广大师生提出批评指正。

编 者

一九七九年二月

# 目 录

## 第一篇 矿物学总论

|                   |    |
|-------------------|----|
| 第一章 矿物的内部构造及形态    | 1  |
| 第一节 晶体的内部构造       | 1  |
| 第二节 晶体的对称及分类      | 15 |
| 第三节 晶体的理想形态       | 17 |
| 第四节 晶体的定向和晶面符号    | 20 |
| 第五节 矿物的形态         | 22 |
| 第二章 矿物的物理性质       | 29 |
| 第一节 矿物的光学性质       | 30 |
| 第二节 矿物的力学性质       | 34 |
| 第三节 矿物的比重         | 39 |
| 第四节 矿物的电学性质       | 41 |
| 第五节 矿物的磁性         | 42 |
| 第六节 矿物的其他物理性质     | 44 |
| 第三章 矿物的化学成分及化学性质  | 48 |
| 第一节 矿物化学元素结合的一般规律 | 48 |
| 第二节 矿物的化学成分类型     | 49 |
| 第三节 矿物化学成分的变化     | 50 |
| 第四节 矿物的化学式        | 57 |
| 第五节 矿物的化学性质       | 59 |

## 第二篇 矿物各论

|                |    |
|----------------|----|
| 第一章 矿物的分类      | 65 |
| 第一节 矿物的工业分类    | 65 |
| 第二节 矿物的成因分类    | 68 |
| 第三节 矿物的晶体化学分类  | 69 |
| 第四节 矿物的肉眼鉴定法   | 70 |
| 第二章 自然元素矿物     | 71 |
| 第一节 概述         | 71 |
| 第二节 分述         | 72 |
| 第三章 硫化物及其类似化合物 | 76 |
| 第一节 概述         | 76 |
| 第二节 简单硫化物      | 77 |
| 第三节 复硫化物       | 87 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 第四节 含硫盐·····      | 89  |
| 第四章 氧化物与氢氧化物····· | 91  |
| 第一节 概述·····       | 91  |
| 第二节 简单氧化物·····    | 93  |
| 第三节 复杂氧化物·····    | 100 |
| 第四节 氢氧化物·····     | 103 |
| 第五章 含氧盐矿物·····    | 105 |
| 第一节 概述·····       | 105 |
| 第二节 硅酸盐矿物·····    | 106 |
| 第三节 碳酸盐矿物·····    | 122 |
| 第四节 硫酸盐矿物·····    | 127 |
| 第五节 其他含氧盐矿物·····  | 130 |
| 第六章 卤化物·····      | 134 |
| 第一节 概述·····       | 134 |
| 第二节 分述·····       | 134 |

### 第三篇 矿石及其成矿作用

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 第一章 总论·····             | 137 |
| 第二章 岩浆成矿作用和伟晶岩成矿作用····· | 144 |
| 第一节 岩浆与岩浆岩·····         | 144 |
| 第二节 岩浆成矿作用·····         | 147 |
| 第三节 伟晶岩及其成矿作用·····      | 150 |
| 第三章 气化热液成矿作用·····       | 153 |
| 第一节 气液成矿的几个基本问题·····    | 153 |
| 第二节 矽卡岩矿床·····          | 157 |
| 第三节 热液矿床·····           | 162 |
| 第四章 变质成矿作用和外生成矿作用·····  | 165 |
| 第一节 变质成矿作用·····         | 165 |
| 第二节 外生成矿作用·····         | 168 |
| 第五章 矿石类型和矿产资源综合利用·····  | 175 |
| 第一节 黑色金属矿石·····         | 177 |
| 第二节 有色金属矿石和稀有金属矿石·····  | 182 |
| 第三节 矿产资源综合利用·····       | 188 |

### 第四篇 矿物鉴定

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 第一章 透明矿物在偏光显微镜下的鉴定·····  | 194 |
| 第一节 晶体光学基本知识·····        | 194 |
| 第二节 偏光显微镜的构造和使用·····     | 199 |
| 第三节 透明矿物在单偏光镜下的光学性质····· | 203 |

|     |                   |     |
|-----|-------------------|-----|
| 第四节 | 透明矿物在正交偏光镜下的光学性质  | 208 |
| 第五节 | 透明矿物在锥光下的光学性质     | 216 |
| 第六节 | 油浸法               | 220 |
| 第二章 | 不透明矿物在反光显微镜下的鉴定   | 226 |
| 第一节 | 反光显微镜的构造及使用       | 226 |
| 第二节 | 不透明矿物的光学特征        | 232 |
| 第三节 | 不透明矿物的其他物理性质      | 239 |
| 第三章 | 松散矿物颗粒鉴定及其他鉴定方法简介 | 242 |
| 第一节 | 松散矿物颗粒鉴定的方法与步骤    | 242 |
| 第二节 | 其他鉴定方法简介          | 251 |

## 第五篇 矿石工艺矿相考查

|     |                  |     |
|-----|------------------|-----|
| 第一章 | 矿石组成矿物的定量测定      | 256 |
| 第一节 | 矿物定量测量的基本方法      | 256 |
| 第二节 | 体积含量几何测定法的基本原理   | 258 |
| 第三节 | 体积含量的测量方法        | 260 |
| 第四节 | 测量误差及代表性样品的选取    | 262 |
| 第五节 | 自动显微图象分析仪简介      | 263 |
| 第六节 | 矿石元素含量的计算        | 265 |
| 第二章 | 元素在矿石中存在状态的考查    | 266 |
| 第一节 | 元素在矿石中的存在状态      | 266 |
| 第二节 | 考查元素存在形式的基本方法    | 267 |
| 第三节 | 考查微细矿物颗粒中元素含量的方法 | 270 |
| 第三章 | 矿石组成矿物的解离性       | 271 |
| 第一节 | 影响矿物解离性的因素       | 272 |
| 第二节 | 矿物嵌布粒度的测定        | 277 |
| 第三节 | 矿物单体解离度及其测定      | 289 |
| 第四章 | 矿石工艺性的分析         | 296 |
| 第一节 | 矿石组成矿物的工艺物性差     | 296 |
| 第二节 | 矿石工艺性考查          | 302 |



# 第一篇 矿物学总论

矿物学是以研究矿物为对象的一门科学。矿物是化学元素在自然界中经过一定的物理与化学作用而形成的自然产物。通常所说的矿物是指存在地球表层中的自然产物；在地球内部的产物，称为地幔矿物；在宇宙空间中形成的矿物称为宇宙矿物。近几十年来，随着科学技术的不断进步，除来自自然界的矿物之外，还可用人工合成方法制造出与自然矿物性质相同或相似的化合物，则称为人造矿物，如人造金刚石、人造水晶、人造刚玉、合成云母等。

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。

矿物具有一定的化学组成，并可用化学式来表示。从已发现的三千多种矿物来看，绝大多数为自然化合物，如方铅矿 $\text{PbS}$ 、黄铜矿 $\text{CuFeS}_2$ 、石英 $\text{SiO}_2$ 等，少数为自然元素（单质），如自然金 $\text{Au}$ 、金刚石 $\text{C}$ 等。大部分呈固体，极少数呈液体（自然汞、石油等）和气体（硫化氢等），也有呈胶体状态，如蛋白石 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。固体矿物因具有一定的内部构造和化学成分，在适宜的条件下生长时，可形成有规律的几何外形，但在自然条件下，绝大多数矿物呈不规则外形的晶粒产出。气体矿物和液体矿物，因没有结晶构造，故没有一定的外形。

地壳中已形成的矿物，当外界条件变化到一定程度时，就会发生变化，形成与新的条件相适应的新矿物。如黄铁矿 $\text{FeS}_2$ ，在缺氧的还原条件下可以保持稳定，如果暴露在地球表面，受到氧化作用，便被分解形成与氧化环境相适应的另一种矿物——褐铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

由上可知，矿物是地壳中化学元素经过各种物理—化学作用所形成的，并在一定条件下相对稳定的自然产物。它们是具有一定的化学成分和内部构造，并有一定的物理性质和化学性质，呈各种物态出现的自然物体。矿物是矿石和岩石的组成部分。

具体地说，矿物学是研究矿物的外表特征、内部构造、物理性质和化学成分，并阐明在自然界中矿物的形成和变化及其用途的科学。

## 第一章 矿物的内部构造及形态

自然界的矿物，绝大多数是晶体。晶体矿物的外部形态和物理性质，则主要是由晶体的内部构造所决定的。所以在研究矿物的形态和物理性质时，应先了解矿物晶体的内部构造。

### 第一节 晶体的内部构造

#### 一、晶体的概念

在自然界或实验室里，以及日常生活中我们可以看到很多晶体：如砂糖和盐、化学药



品、工厂的许多原料和绝大多数的天然矿物。我们在矿山常见的、呈立方体的方铅矿、黄铁矿（图1-1a）、呈八面体的磁铁矿、铬铁矿（图1-1b）、呈菱形十二面体的石榴石（图1-1c）等都是晶体。所以说，人们是生活在晶体的世界里。

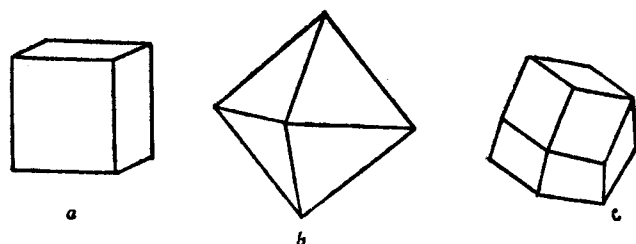


图 1-1 常见晶体

a—立方体；b—八面体；c—菱形十二面体

这些矿物晶体都具有一定的、规则的几何形态。这种规则形态不是人工磨制的，而是在自然界或实验室里自然生长的。从前人们把凡具有规则多面体形态的物质称为晶体。用X射线研究晶体成功以后，加深了对晶体的认识，证实了晶体之所以具有多面体外形，是由于组成物质的质

点（原子、离子、分子或原子团、离子团、分子团）呈有规律排列的结果。如图1-2为方铅矿的晶体及质点排列。因此，从本质上说，晶体与非晶体的区别在于组成物质的质点是否有规律排列，而不在于有无多面体的外形。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，以及形体的大小如何，都称为晶体。凡是质点不呈规律排列的物质，即使用人工磨成多面体外形者，仍属非晶体。可见，非晶体没有一定的内部构造和几何形态。液体矿物、气体矿物以及某些固体物质如玻璃、琥珀、蛋白石、树胶等都属于非晶体。

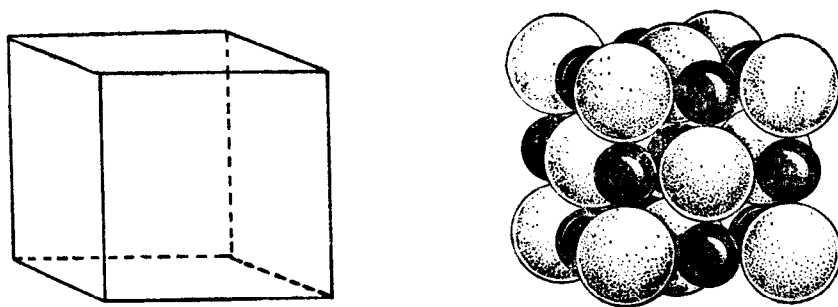


图 1-2 方铅矿的晶形及质点排列

有些晶体矿物由于生长环境的限制或因机械破坏而不具多面体形态时，若把这些矿物置于合适的环境里使它继续生长，即会转变成多面体形态。例如把磨圆的石盐颗粒放在石盐的过饱和溶液里，在合适的条件下，经过一段时间后，我们就可发现磨圆的石盐成了体积较大的立方体。如将玻璃碎块放到玻璃熔体中，它永远不会生长成多面体形态，因为玻璃是非晶体。

晶体与非晶体（也称晶质与非晶质）在一定条件下可以互相转化。晶体具有一定的稳定性，但由于温度、压力等变化，可使内部构造遭到破坏，变成非晶体，其物理性质和化学性质也随之发生变化，这种现象称为非晶质化。如铁氢氧镁石异种  $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{OH})_2$  中，含  $\text{FeO}$  为36%，它新鲜时无色、透明、玻璃光泽。但从矿井中提出后，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。据化学分析，其中的 $\text{Fe}^{2+}$ 已转变为 $\text{Fe}^{3+}$ 。又如，某些稀土元素和放射性元素矿物的晶体，甚至在外外部条件没有改变的情况下，由于放射性元素在蜕变过程中所放出的核能，破坏了晶体的内部构造，也产生了非晶质化现象，这种非晶质化现象称为变生<sup>①</sup>。

反之，非晶质在一定的温度、压力作用下，也可慢慢转变成晶体，这种现象称为晶质化。例如蛋白石转化为石髓及石英，褐铁矿转化为针铁矿等，都是晶质化的结果。

## 二、晶体的内部构造——空间格子

空间格子是表示晶体中质点呈规律排列的几何图形。

对于众多的化学成分不同、物质质点的排列方法各异的晶体构造，如果不考虑其质点的种类特点，只考虑质点重复出现的规律性，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（为了观察方便，一般选在某种物质构造的中心），然后在其构造中找到与它相当的各个点，即是指质点的种类、环境、方位都相同的点。这种点在结晶

学上称为相当点。相当点在三维空间内呈周期性的重复就形成了空间格子。无论晶体的内部质点排列如何复杂，都共同具有空间格子构造的特性。

图1-3是CsCl的晶体构造。在其构造中可选取 $\text{Cl}^{1-}$ 或 $\text{Cs}^{1+}$ 离子作相当点，然后再把相当点从CsCl的晶体中抽出来，就得到如图1-3右边的空间格子。不论选取 $\text{Cl}^{1-}$ 或是选取 $\text{Cs}^{1+}$ 离子作相当点，抽象出来的空间格子都是一样的。图1-3 左边为氯化铯晶体构造的极小部分，两个最靠近的铯离子之间的距离为 $4.110 \text{ \AA}$ （ $\text{\AA}$ 读作埃， $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ 厘米），这样小的

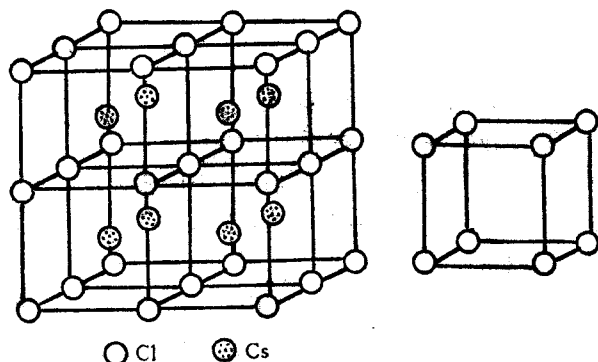


图 1-3 CsCl 晶体构造中质点的分布（左）  
和空间格子（右）

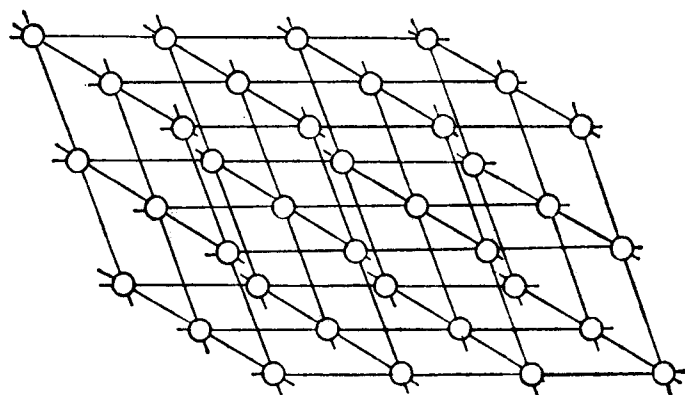


图 1-4 空间格子

距离只有用 X 射线才能测量。因此，观察晶体构造时，必须把图上绘出的这部分（一般称为单位晶胞）看成是在空间有无数个、平行排列、无限延伸的构造，这是晶体构造最明显的特征，即相当点在三维空间作周期性的重复出现。无论是 $\text{Cs}^{1+}$ 还是 $\text{Cl}^{1-}$ ，都在三度空间隔一定距离后重复出现。这种抽象出来的、在三度空间按严

①变生矿物的折光率、比重，都比未变生矿物小，加热后又可增高。

格规律分布的结点群，尤如格架一样，所以称为空间格子。显然，空间格子只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1-4所示。

空间格子有以下几种要素：

1. 结点 空间格子中的点，它代表晶体构造中的相当点。在实际晶体构造中占据结点位置的可能是相同的离子，也可能是相同的原子或分子。

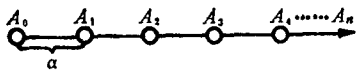


图 1-5 行列

2. 行列 结点在直线上作等距离的排列如图1-5。行列中相邻结点之间的距离称为列距（图1-5中之 $a$ ）。同一行列的列距相等，互相平行的行列中其列距也相等；互不平行的行列，其列距可以不等。空间格子中任二结点的连线都是行列。在空间格子中行列的数目是无限的。

3. 面网 由结点在平面上排列而成（图1-6）。面网中单位面积的结点数目，称为面网密度。互相平行的面网，其面网密度相等；互不平行的面网，其面网密度可以不等。空间格子中任意三个不在同一直线上的结点，都可联成一个面网。因此，空间格子的面网数目也是无限的。

4. 平行六面体 由三对平行且相等的面网组成。是空间格子的最小单位，结点就分布在它的顶角上（对简单晶胞而言）（图1-7）。

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。

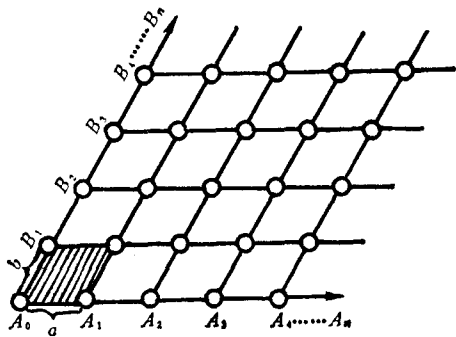


图 1-6 面网

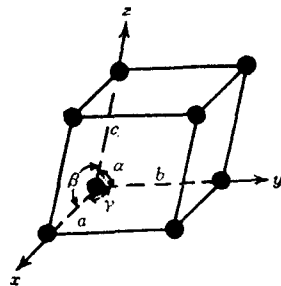


图 1-7 平行六面体（晶胞）

复杂的空间格子，除了在平行六面体的顶角分布有结点外，其结点分布有下述四种类型：

1. 原始格子 结点仅分布在平行六面体的顶角上（图1-8a）。
2. 底心格子 结点除分布在平行六面体的顶角外，上、下底或任意两个平行面的中心也各有结点分布（图1-8b）。
3. 体心格子 结点分布于平行六面体的角顶和体中心（图1-8c）。
4. 面心格子 结点分布在平行六面体的角顶和每一个面的中心（图1-8d）。

空间格子的最小单位是平行六面体，这是专对抽象的空间格子而言的。如果在具体的结晶构造中引入相应的划分单位时，则这个单位称为晶胞。因此，晶胞是能够充分反映晶体对称的最小构造单位。抽象的空间格子中的单位平行六面体，与具体的结晶构造中的晶胞是相当的，但后者包含实在的内容，而前者只具有抽象的几何意义。

一个晶胞可以用晶胞常数来确定。晶胞常数的定义与单位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  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  来确定（图1-7）。 $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  称为晶胞常数或晶体常数。晶胞常数可用X射线方法测定。

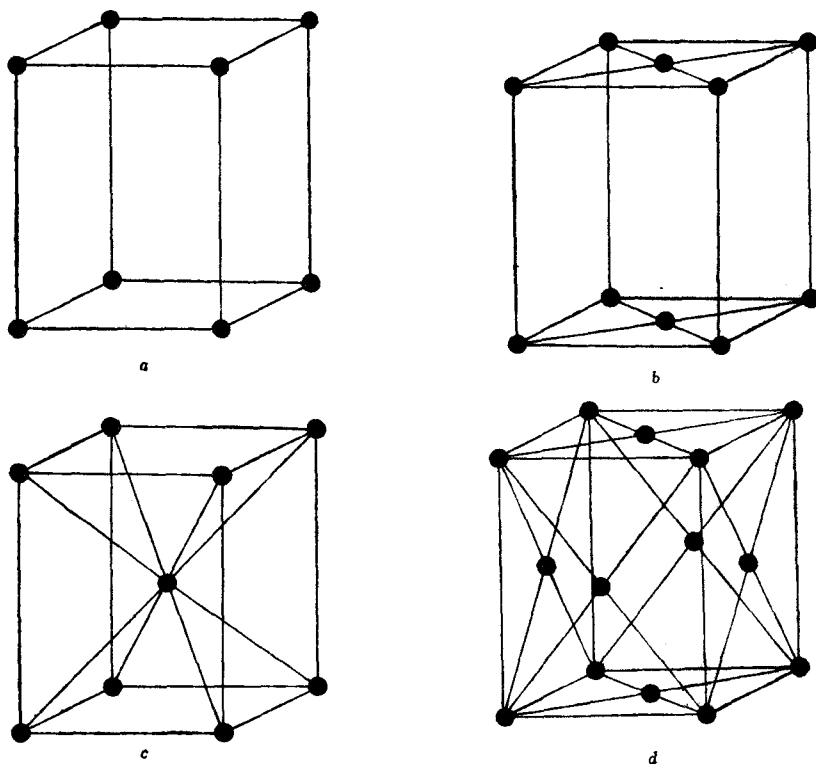


图 1-8 空间格子中结点的分布

$a$ —原始格子； $b$ —底心格子； $c$ —体心格子； $d$ —面心格子

晶胞的形状只有七种，按晶胞的形状不同，可将种类繁多的晶体分为七个晶系。各晶系的名称、晶胞形状、晶胞常数特征及相应晶形列于表1-1。

综上所述，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、无间隙的排列而成，所以晶体的构造往往被称为格子构造或结晶格子。把具有格子构造的物质称为结晶质或晶质。晶体的现代定义是：晶体是具有空间格状构造的固体。

晶体构造与晶形的关系，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。

### 三、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。但各种矿物的晶体中质点排列的具体规律是有差别的，这主要决定于以下因素。

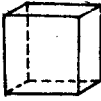
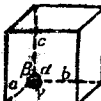
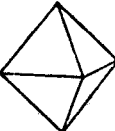
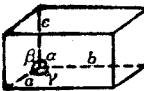
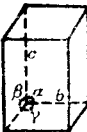
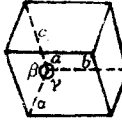
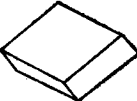
#### 1. 原子半径与离子半径

对于大多数无机化合物来说，作为构造单位的质点主要是离子和原子，只有少数是分子。

在晶体构造中，离子(或原子)因质点间的引力而互相靠近，到一定距离之后，由于电

各晶系晶胞形状、晶体常数特征

表 1-1

| 晶 胞 形 状                                                                             | 晶系名称 | 晶 胞 常 数                                                                    | 晶 形 举 例                                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|    | 等轴晶系 | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                        |    |
|    | 四方晶系 | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                     |    |
|    | 斜方晶系 | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                  |    |
|  | 单斜晶系 | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \gamma = 90^\circ$<br>$\beta \neq 90^\circ$ |   |
|  | 三斜晶系 | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$         |  |
|  | 六方晶系 | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 120^\circ$      |  |
|  | 三方晶系 | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$                     |  |

子层穿插又产生斥力。当引力与斥力平衡时，离子不再靠近，离子（或原子）之中心保持一定的距离。这时可以设想离子（或原子）具有一定的作用范围，也就是有一个其它离子（或原子）不得侵入的作用圈。这个作用圈是近乎球形的，其半径称为离子（原子）半径。

各种元素的原子半径相差很大，其变化规律在门氏元素周期表中看得很清楚。原子半径的变化规律为：

（1）同一周期中（横的方向上）从左往右原子半径递减。如Li的原子半径为 $1.50 \text{ \AA}$ ，Be为 $1.112 \text{ \AA}$ ，B为 $0.97 \text{ \AA}$ 等；

（2）同一族中（纵的方向）从上到下原子半径递增。如Li的原子半径为 $1.50 \text{ \AA}$ ，Na为 $1.88 \text{ \AA}$ ，K为 $2.36 \text{ \AA}$ ；

（3）在周期表的对角线方向上（从左上方到右下方）原子半径是近乎相等的。

同一元素不同价次的离子，其半径也有所不同。构成晶体的正负离子的相对大小，对晶体构造有很大影响。晶体中各成分的相互替换，亦与离子的相对大小有关。离子半径的大小及其变化规律如下：

（1）一种原子失去电子成为阳离子时，半径变小，失去电子愈多，即正电价越高，半径愈小。如Fe原子半径为 $1.26 \text{ \AA}$ ， $\text{Fe}^{2+}$ 半径为 $0.80 \text{ \AA}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ 半径为 $0.67 \text{ \AA}$ 。

（2）一种原子获得电子成为阴离子时，半径增大。如S原子半径为 $1.04 \text{ \AA}$ ， $\text{S}^{2-}$ 的半径为 $1.82 \text{ \AA}$ 。

总的说来，阴离子半径比阳离子半径大。阴离子半径自 $1.33 \text{ \AA} \sim 2.20 \text{ \AA}$ ；阳离子半径自 $0.15 \text{ \AA} \sim 1.80 \text{ \AA}$ （其中以 $0.39 \sim 1.33 \text{ \AA}$ 为主）。

（3）周期表中各元素自上到下，半径逐渐加大。如 $\text{Li}^{1+}$ 到 $\text{Cs}^{1+}$ 半径由 $0.68 \text{ \AA}$ 增至 $1.65 \text{ \AA}$ 。

（4）镧系元素（TR）自57号La到71号Lu，由于电子在内层充填，因而随核电荷加大，半径逐渐变小。如 $\text{La}^{3+}$ 为 $1.04 \text{ \AA}$ ， $\text{Lu}^{3+}$ 为 $0.80 \text{ \AA}$ 。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 $\text{Zr}^{4+}$ 和 $\text{Hf}^{4+}$ 都是 $0.82 \text{ \AA}$ ， $\text{Nb}^{5+}$ 和 $\text{Ta}^{5+}$ 都是 $0.66 \text{ \AA}$ 。故使五、六周期的这些成对的同族元素，性质非常相似。

但一个离子（原子）的半径并非完全固定，随着晶体所处的环境（温度和压力）的不同而有所变化。一般来说，温度升高、压力减小时，离子半径增大。在不同的晶体构造中，原子（离子）大小亦有所改变。

## 2. 最紧密排列原理

在晶体构造中，各质点是以最紧密的方式排列的。这是因为质点之间的作用力，使质点尽可能地相互靠近，使晶体占有最小的体积。这样，晶体中质点间的位能才能最小（晶体的内能也就最小），晶体也就处于最稳定的状态。用球体最紧密排列的观点来看晶体的内部构造是合适的。尽管质点的排列方式随质点的性质不同而不同，但归纳起来，不外两种：

（1）单一质点（等大球体）的排列方式 等大球体A紧密排列成一层的形式如图1-9所示。这时每个球周围有六个球，每三个球组成一种三角形空隙。这些三角形空隙按其顶点所指的方向可以分成两种：三角形空隙的顶点指向上方的叫C型空隙；另一种顶点指向下方的叫B型空隙。

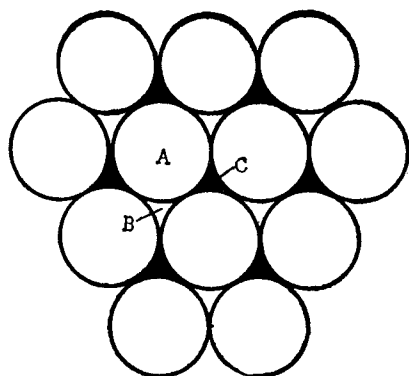


图 1-9 第一层球的排列方式

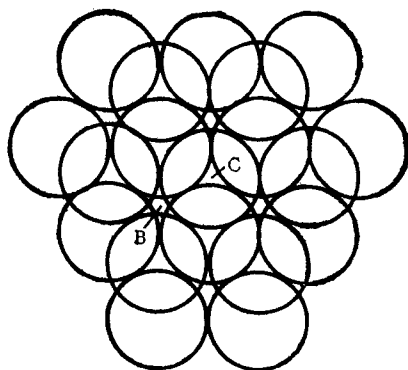


图 1-10 第二层球堆积在C型空隙上

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，不能同时盖住两种空隙。不论盖住那种空隙，实际上没有什么不同，只不过相互旋转了 $180^\circ$ 。所以，第二层球也只有一种堆法（图1-10）。

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，可以得到六方格子，故称为六方最紧密堆积，如图1-11所示。

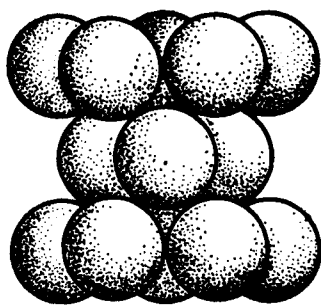


图 1-11 六方最紧密堆积

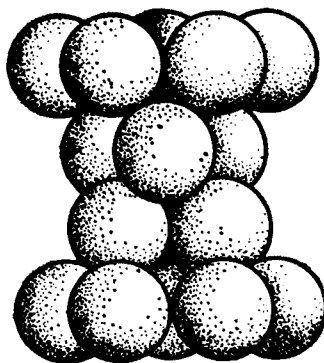


图 1-12 等轴最紧密堆积

第二种堆法，球落在第二层球没有盖住的第一层球的C型空隙上（图1-10），即一、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（图1-12）。

从数学上排列组合的观点看，球体的堆积方式可以多到无穷，但在矿物中，以六方和等轴两种堆积最为常见。

尽管是最紧密堆积，仍有25.95%的空间是空隙。这些空隙一种是由四个球围成的，称四面体空隙（图1-13）；另一种由六个球围成，称八面体空隙（图1-14）。

研究等大球体的最紧密堆积及其中的空隙，对了解离子化合物、金属与合金的构造有很大的助益。在离子化合物的晶体构造中，阴离子远大于阳离子，所以，一般是阴离子组成某种紧密堆积，阳离子填充在其空隙中。



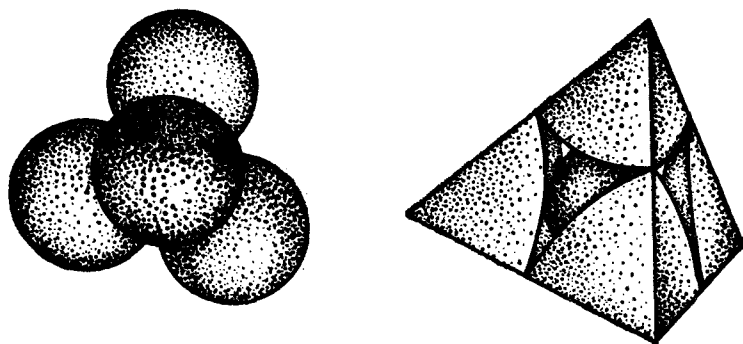


图 1-13 四面体空隙

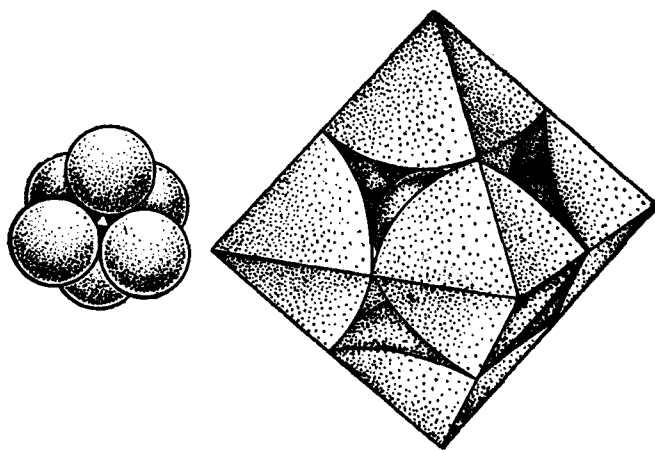


图 1-14 八面体空隙

(2) 多种质点(非等大球体)排列 各质点为实现引力与斥力全面平衡而达到内能最小, 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)填充于空隙中。例如NaCl中,  $\text{Cl}^{1-}$ 为等轴最紧密堆积,  $\text{Na}^{1+}$ 充填于Cl离子组成的八面体空隙中。

并非每种矿物其阴离子围成的空隙, 阳离子在其中都合适, 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。如图1-15 a 及 c 是不稳定的, 尽管 d 不是紧密堆积, 但能达到该条件下斥力与引力的全面平衡。再看CsCl的构造(图1-3), 若 $\text{Cl}^{1-}$ 离子作最紧密堆积, 其最大的八面体空隙也容纳不了 $\text{Cs}^{1+}$ 离子(半径为 $1.65\text{\AA}$ ), 故 $\text{Cl}^{1-}$ 离子只能作紧密程度较差的堆积,  $\text{Cs}^{1+}$ 离子充填在八个 $\text{Cl}^{1-}$ 离子围成的六面体空隙中。由此可知, 晶体虽有最紧密堆积的趋向, 但有时也难以实现。

### 3. 配位数

在晶体构造中, 一个质点周围直接联系的质点数目, 称为此质点的配位数。

原子的配位数是指某一原子周围直接接触的原子数目。离子的配位数是指某一离子周围最接近的异号离子数目。如石盐NaCl中,  $\text{Na}^{1+}$ 充填于氯的八面体空隙中, 为六个 $\text{Cl}^{1-}$ 离

子包围，配位数为6；CsCl和CaF<sub>2</sub>中，Cs<sup>1+</sup>与Ca<sup>2+</sup>充填于六面体空隙中，配位数为8；在金属晶体中，金属原子作最紧密堆积，配位数为12。

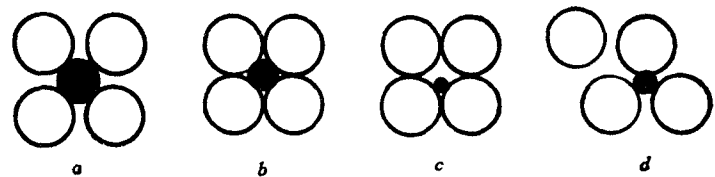


图 1-15 说明构造稳定性的图解

配位数的大小，从几何的观点看，取决于阴、阳离子大小的对比。当阴离子相同时，阳离子越小，其配位数亦越小。换句话说，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。

在通常温度和压力的情况下，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，如表1-2。

阴、阳离子半径比与配位数 表 1-2

| 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 <sub>2</sub>          |
| 3   | 0.155~0.225              | 平面三角形   |  | Ca[CO <sub>3</sub> ]     |
| 4   | 0.225~0.414              | 四面体     |  | ZnS, [SiO <sub>4</sub> ] |
| 6   | 0.414~0.732              | 八面体     |  | NaCl                     |
| 8   | 0.732~1                  | 立方体     |  | CaF <sub>2</sub> , CsCl  |
| 12  | 1<br>(实际上是等大球体紧密堆积)      | 立方八面体   |  | Cu                       |

下面举例说明表1-2的用法：

NaCl： $R_{Na^+}/R_{Cl^-}=0.98/1.84=0.54$ ，比值介于0.414与0.732之间，故Na<sup>+</sup>的配位数为6；

CaF<sub>2</sub>： $R_{Ca^{2+}}/R_{F^-}=1.04/1.33=0.78$ ，比值介于0.732与1之间，故Ca<sup>2+</sup>的配位数为8。

以上两例均与表1-2所列情况相符。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的配位数应该是6，而在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。