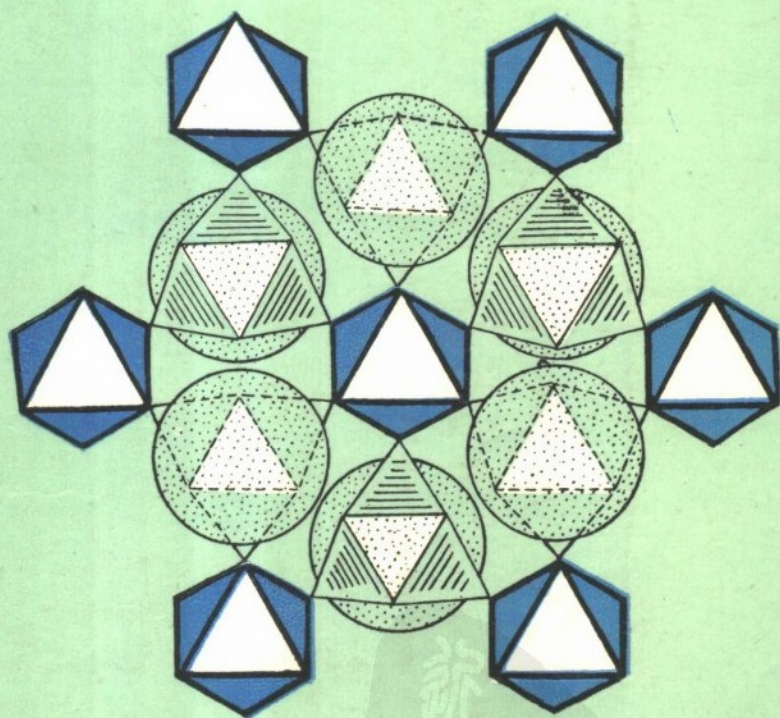
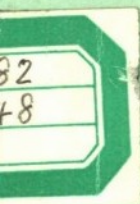


性光结构 矿物学

叶大年 著



地质出版社



结构光性矿物学

叶大年 著

地质出版社



内 容 简 介

结构光性矿物学是研究透明矿物光学性质与其晶体结构之间关系的新分支学科。本书是在作者二十多年来研究成果的基础上完成的。共分七章：第一章晶体化学基础；第二章折射率与成份和密度的关系；第三章折射率与原子结构的关系；第四章折射率与晶体结构的关系；第五章矿物的光学异向性；第六章主要造岩矿物的结构光性矿物学研究和第七章矿物的色散。本书是地质院校师生和科研工作者的参考书，也适用于材料科学工作者。

结 构 光 性 矿 物 学

叶大年 著

责任编辑：王 随

地质出版社出版发行

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

开本：787×1092¹/₁₆印张：15.25字数：345,000

1988年9月北京第一版·1988年9月北京第一次印刷

印数：1—1545册 国内定价：4.00元

ISBN 7-116-00210-3/P·188

地质出版社

PDG

PRINCIPLES OF STRUCTURAL OPTICAL MINERALOGY

BY

YE DANIAN

SUMMARY

Structural optical mineralogy is a new branch of mineralogy which focuses on the investigation of relations between optical properties and crystal structures of nonopaque minerals. The main theme of this book, in addition to an introduction of what has been achieved by Larsen, Bragg, Wooster, Proshina, Leng Hengjin and others, is the results of the author's research in about twenty-five years. The book is composed of the following seven chapters:

- Chapter 1. Some basic knowledge of atomic structure and crystallochemistry
- Chapter 2. Relationship between the mean refractive indices of minerals and their chemical compositions and densities
- Chapter 3. Refractivities of minerals, compounds and ions in relation to the electron configurations
- Chapter 4. Calculations of the mean refractive indices of minerals from the crystal structures and compositions
- Chapter 5. Optical anisotropy and crystal structures of minerals
- Chapter 6. Structural optical mineralogy of the major rock-forming minerals
- Chapter 7. Dispersion reciprocals of minerals.

In chapter 2, after a presentation of Newton's, Lorenz-Lorentz's and Allen's refractivities, the Gladstone-Dale equation is explained in detail. Chapter 3 introduces the concept of Gladstone-Dale's ionic refractivity (GDIR) and puts forward a set of GDIR values for all ions present in minerals. Quantitatively shown are relations between GDIR values and electron configurations. For the IA, IIA, IIIA, IVA, VA and VIA groups of elements in Mendeleev's periodic table, the GDIR value increases linearly with the atomic number within each group. In the periods the variation patterns of the ionic refractivities of the noble gas type ions are different from those of 18 electron type ions. In each period the GDIR value of noble gas type ions increases linearly with the atomic number except for the abnormal peaks at N^{5+} , N^{6+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} and W^{6+} which have valence electrons of $2s^2 2p^3$, $2s^2 2p^4$, $3d^2 4s^2$, $4d^3 5s^2$ and $5d^4 6s^6$, respectively. For the 18 electron type ions in

each period, the curves of GDIR values are of "V"-shape or "J"-shape. Two-humped curves of GDIR vs. the number of 3d electrons occur with the bivalent and trivalent cations of the first period of transition elements. Because of the lanthanide contraction, the ionic refractivities of rare earth elements decrease with increasing atomic number.

In chapter 4, besides a description of Proshina's theory on the calculation of mean refractive indices of minerals from crystal structures and Leng Hengjin's work on the determination of crystal structures of borates from the calculations of refractivities, the author's research results are given in detail. The mean refractive indices of minerals with closest packing of oxygen can be calculated from the following equation,

$$n = 1.710 - 0.0141(V_0 - 13.9) + 0.0860C_0 + 0.0260C_T - AC_A + \sum P_i I_i - \sum q_i D_i$$

where 1.710 is Fajans' constant; V_0 is the volume shared by each oxygen ion; C_0 and C_T are the occupancies of octahedral and tetrahedral sites respectively; A and C_A are, respectively, the correction factors for complex anions and the occupancy of central cations in tetrahedral sites; and $\sum P_i I_i$ and $\sum q_i D_i$ stand for the increments of heavy cations and the decrements of additional anions, respectively.

The refractive indices calculated by using the above equation are in good agreement with the measured ones. This equation is very useful in the determination of crystal structures and the identification of minerals.

The refractive indices of framework silicates can be calculated from an equation as follows,

$$n = 1.595 - 0.0120(V_T - 33.4) + \sum I/m$$

where 1.595 and 33.4 are, respectively, the refractive index and the tetrahedron-shared volume of coesite, V_T is the volume shared by each tetrahedron, I is the increment of refractive index owing to the isomorphic replacement of ions, and m is the number of tetrahedra in each molecule.

In chapter 5, after a description of Wooster's principles on optical anisotropy in relation to crystal structures of minerals, the author supplements three new principles in order to explain the optical anisotropy of all minerals more satisfactorily. The refractivity indicatrix (RI) and the optical anisotropy index (OAI value) are introduced in the investigation of structural optical mineralogy apart from simple indicatrix and birefringence. The refractivity indicatrix is defined by the following ellipsoid equation,

$$\frac{X^2}{(N_p - 1)^2} + \frac{Y^2}{(N_m - 1)^2} + \frac{Z^2}{(N_r - 1)^2} = 1$$

The OAI value of a mineral in a given direction is equal to the ratio of the radius of the RI in this direction to the mean radius of the perpendicular

ular ellipsoidal section. For example,

$$N_g - \text{OAI} = \frac{2(N_g - 1)}{(N_m - 1) + (N_p - 1)}, \quad \epsilon - \text{OAI} = \frac{\epsilon - 1}{\omega - 1} \text{ and}$$

$$\omega - \text{OAI} = \frac{2(\omega - 1)}{(\omega - 1) + (\epsilon - 1)}.$$

In discussing the relations between optical anisotropy and crystal structures of minerals, OAI is more useful than birefringence. In this chapter the optical anisotropy of carbonates, nitrates and borates are explained in detail.

The method in calculating the principal refractive indices of carbonates is given on the basis of the OAI theory. It is more explicit than Bragg's point-dipole method which is quoted in detail in chapter 5.

In chapter 6 are discussed the structural optical mineralogy of silicate rock-forming minerals in the order of ortho-, ring, chain, sheet and framework silicates.

In chapter 7, the reciprocals of dispersion of some compounds of alkali metals as well as Tutton's salts are presented and the additivity of dispersion reciprocals of silicate glasses is discussed. The reciprocal of dispersion (ν value) of a silicate glass can be calculated in the following way:

$$\nu = \sum \omega_i \nu_i$$

where ω_i is the weight percentage and ν_i is the intercept for the i component present in the glass. The values of the intercepts for some components of glasses are given.



序 言 (一)

本世纪二十年代初,著名学者尼格里就曾预言:不久的将来,人们可以依据化学成份和晶体结构计算出晶体的光学性质。并且号召物理学家、化学家和矿物学家来个竞赛,看谁先解决这个问题。此后,物理学家,化学家和矿物学家都作了努力,发表过一些著名的论文,如布拉格关于方解石和文石的计算,法扬斯学派关于折射度的研究,拉尔森把格拉斯顿定律引入到矿物学中的工作等都是有意義的。但是在很长的一段时间里,光学性质和晶体结构之间关系的问题被人们忽视了,缺乏系统的和定量的研究。

叶大年同志经过二十多年的研究,发表了一系列论文来讨论这个问题。其中最紧密堆积构造和折射率的定量关系;电子壳层结构的影响;折射度指示体和光性异向指数新概念的引入等等,都是很有意思的。尤其是关于碳酸盐光学异向性的研究,计算法比布拉格的方法简便得多,光学异向性与碳酸根定向关系一目了然。现在,他写出这部专著,我想会对矿物学的理论研究和教学工作有所促进。

作为作者的老师和朋友,我为此书的出版而感到高兴,欣然命笔为它作序。

彭志忠

于武汉地质学院北京研究生部

1984年8月1日



序 言 (二)

从叶大年教授寄给我的论文英文单行本和本书的英文目录以及苏树春先生为我口译的论文中,知道了《结构光性矿物学原理》一书的内容。就我所知,它是世界上第一本这方面的专著。显然,这是很有用的一本书,至少对于中国的读者来说是这样。我相信叶教授的这本书将会重新唤起人们注意矿物光学性质和晶体结构之间关系的问题。从布拉格的研究以后,相当长的一段时间里,这个问题被忽视了。本书的出版,必定会给读者许多有益的知识。

要认识一种现象,首先是仔细的观察和精确的测量。虽说光性矿物学有百年历史,但是,对于一个矿物颗粒同时有光性数据、化学成分和结构分析数据的情况是不多的。何况,折射率的测量精度常常只有 ± 0.003 。最近,我和我的同事们建立起一种新的旋转针台研究方法,用同一矿物颗粒完成光性测量(折射率测量精度达 ± 0.0002)、晶格常数测定和电子探针分析。我相信若是用新的数据,肯定还会揭示出一些新的规律来。这样,叶大年教授的这本书就会更有价值。

我被告知,我和同事们关于堇青石歪曲指数的研究结果被详细地引入书中,很高兴。叶教授请我为其书作序,我欣然同意了。我希望这本书取得成功。

F. D. Bloss 于

美国弗吉尼亚理工学院

1983年4月



作 者 的 话

二十多年来，作者一直渴望着能出版一本关于结构光性矿物学的专著，今天这个愿望终于实现了。借这个机会向指导过自己工作和关心过自己业务上进展的前辈，何作霖、尹赞勋、张文佑、叶连俊、李朴、池际尚、涂光炽、赵宗溥和吴利仁诸教授表示衷心的感谢。易善锋副教授和从柏林副教授一直鼓励作者撰写此书。作者的良师益友彭志忠教授和美国矿物学会前主席、弗吉尼亚理工学院布罗斯教授为本书作序。在出版过程中王传英同志付出了辛勤的劳动。作者对上述朋友致以深切的谢意。

这本书能得以出版，我还要感谢自己的妻子杨燕敏。她自己虽有繁忙的技术和行政管理工

理工作，但仍分担了家庭的重担，充分理解和支持我的研究工作。如果说，这本书是我的，那么应有她的一半。

叶大年

于中国科学院地质研究所

1984年8月5日



目 录

第一章 原子结构和晶体结构的基本知识	1
第一节 原子结构	1
一、原子的壳层结构	1
二、电子的能级	2
三、元素的基态和激发态	2
四、电子轨道的形态	3
五、轨道的杂化	3
第二节 晶体场理论	7
一、晶体场理论的概念	7
二、晶体场的分裂	7
三、配位多面体畸变对晶体场分裂的影响	9
第三节 晶体结构的基本知识	11
一、晶体内部结构的对称要素	11
二、等效点系和坐标参数	12
三、对称要素和空间群的图示法	13
四、配位数和配位多面体	13
五、鲍林法则	13
六、类质同像和同质多像	15
第二章 折射率与矿物成分和密度的关系	16
第一节 折射度概念	16
一、折射率和折射度的概念	16
二、格拉斯顿—代尔折射度	17
三、洛伦茨—洛伦兹折射度	17
四、分子折射度、原子折射度和离子折射度	17
第二节 格拉斯顿—代尔定律	18
一、拉尔森的贡献	18
二、已知密度和成份计算矿物的折射率	18
三、尤格和芬恩的原子折射度	23
四、格拉斯顿—代尔离子折射度 (GDIR值)	23
五、格拉斯顿—代尔公式的应用	24
第三节 洛伦茨—洛伦兹定律	27
一、分子折射度的计算方法	27
二、原子折射度	27
三、离子折射度	27
四、洛伦茨—洛伦兹定律的应用	29
第四节 阿伦折射度定律	33
一、阿伦折射度定律的原理	33

二、阿仑的基本氧化物比折射度(k_A 值)	35
三、阿仑折射度定律的特点	35
第五节 用折射度法研究硼酸盐的结构	38
一、硼酸盐的晶体化学特征	38
二、折射度法研究硼酸盐结构的原理	38
三、硼酸盐中常用的离子折射度	39
四、硼氧骨架的离子折射度	39
五、硼氧络阴离子折射度的计算方法	42
六、硼酸盐结构的折射测定法	43
第六节 折射率加和性条件	43
一、折射率加和性必要条件的分析	43
二、明矾类化合物折射率的加和性	47
三、石榴石族矿物折射率的加和性问题	49
第三章 折射率与原子结构的关系	51
第一节 离子的电子壳层结构对矿物折射性质的影响	51
一、氛型离子化合物的 k 值	51
二、周期表中主族元素的GDIR值	56
三、同一周期中惰性气体型离子和18电子型离子的GDIR值	56
四、第一过渡族元素的GDIR值—3d电子数的双驼峰曲线	58
五、4f电子对折射率的影响	61
第二节 化学键和配位数对折射率的影响	65
一、化学键与负电性	65
二、化学键与矿物折射率的关系	67
三、配位数对矿物折射率的影响	67
第四章 折射率与晶体结构的关系	69
第一节 普洛申娜公式	69
一、普洛申娜公式的表达形式	69
二、普洛申娜公式的说明	69
第二节 氧离子最紧密堆积构造与矿物折射率之间的关系	74
一、最紧密堆积构造的特征	74
二、氧离子最紧密堆积构造和矿物平均折射率的定性关系	77
三、基本关系式的推导	78
四、重元素的折射率增量	80
五、阳离子配位数对折射率的影响	82
六、附加阴离子的作用	83
七、各种硅氧骨干的作用	86
八、其他络阴离子的作用	88
九、氧离子最紧密堆积构造中阳离子配位数及硅氧骨干类型的折射测定法	89
十、“硅酸盐尖晶石”问题	92
十一、预测高压新物相的折射率	94
十二、氧离子最紧密堆积构造的折射定律	94
第三节 架状硅酸盐折射率和四面体平均占有体积间的线性关系	96

一、架状硅酸盐的晶体化学特征	96
二、折射率与每个四面体平均占有体积之间的关系	97
三、无水架状硅酸盐折射定律的应用	100
第五章 矿物的光学异向性	102
第一节 伍斯特原则	102
一、层状结构原则	102
二、链状结构原则	102
三、非等轴对称离子团原则	103
四、等轴对称离子团原则	104
五、架状结构原则	104
六、铁钛影响原则	104
第二节 晶体光学异向性的补充法则	104
一、一维性与二维性的共存	104
二、多种配位多面体的组合形式对光学异向性的影响	105
三、类比分析法	106
第三节 某些新概念	110
一、重折射度	110
二、折射度指示体	110
三、折射度指示体的性质	111
四、光性异向指数	111
第四节 碳酸盐的光学异向性 (一)、布拉格理论	113
一、碳酸根产生光学异向性原因的定性解释	113
二、晶体内部电场与极化和折射度关系	113
三、方解石和文石折射率的计算	115
四、方解石和文石折射率的精确计算	118
第五节 碳酸盐的光学异向性 (二)	120
一、碳酸盐折射度分量的计算	120
二、碳酸盐的重折射度 (BR值)	122
第六节 碳酸盐的光学异向性 (三)	123
一、光性异向指数与 CO_3 定向的关系	123
二、光性异向指数与 CO_3 的极化强度	124
三、碳酸盐的光性异向指数与 $2V$ 的关系	127
四、重碳酸盐的光性异向指数	127
五、铀酰碳酸盐的光性异向指数	128
六、几个稀土碳酸盐矿物晶体结构的讨论	129
第七节 含(XO_3)离子团化合物的光性异向指数	130
一、硝酸盐的光性异向指数	130
二、含 BO_3 的硼酸盐的光性异向指数	133
三、含三角扁锥状酸根的盐类的光性异向指数	135
第八节 含其他平面性或线性原子团的化合物的光性异向指数	137
一、具有平面四边形的原子团的化合物	137
二、含有线性原子团的化合物	138

第九节 配位多面体结合形式对光学异向性的影响	142
一、六方 ZnS 型结构矿物的光学异向性	142
二、金红石型结构的晶体的光学异向性	144
三、磷灰石型结构矿物的光性异向指数	146
四、重晶石型矿物	147
五、铜铀云母型的矿物	148
第十节 等结构矿物的光学异向性特征	149
一、等结构矿物(或化合物)	149
二、某些等结构类型矿物的光性异向指数保持恒定	149
三、类质同像系列矿物的光性异向指数恒定	149
四、光性异向指数呈有规律的变化	150
第十一节 重折射率和光性符号的分布	151
一、重折射率分布与阴离子配位多面体性质的关系	151
二、光性符号的分布	153
第六章 主要造岩矿物的结构光性矿物学概论	155
第一节 橄榄石—硅镁石型矿物的光学异向性	155
一、晶体定向和光性方位	155
二、光轴角、重折射率及光性异向指数	158
三、橄榄石的 Fe/Mg 有序化对光轴角的影响	158
第二节 环状硅酸盐	159
一、环状硅酸盐的晶体化学	159
二、具三元环 Si_3O_9 的硅酸盐	160
三、具有四元环 Si_4O_{12} 的硅酸盐	163
四、具有六元环 Si_6O_{18} 的硅酸盐	165
五、具有双层四面体环的硅酸盐	168
六、具有八元环、九元环和十二元环的硅酸盐	169
第三节 其他岛状硅酸盐	171
一、楣石	171
二、矽线石—蓝晶石—红柱石—十字石	173
三、硅铍石和异极矿	177
第四节 单斜辉石	178
一、单斜辉石的光轴面方向	178
二、单斜辉石的消光角	179
三、辉石、角闪石和云母的光性对比	180
第五节 云母状层状硅酸盐	182
一、云母状层状硅酸盐的晶体化学分类	182
二、云母状层状硅酸盐的重折射率	183
三、层状硅酸盐的光性定向和光轴角	183
四、其他的有关结构	187
第六节 有序—无序对长石光性的影响	188
一、长石的有序—无序结构	188
二、长石结构状态对光性的影响	189

第七节 堇青石的歪曲指数问题	201
一、堇青石的歪曲指数	201
二、堇青石的含铁性	202
三、水含量的估计	202
四、2V的变化	202
五、歪曲指数 Δ	202
六、堇青石中 CO_2 和 H_2O 的作用	203
第八节 矿物中水的分子折射度和分子体积	204
一、矿物中水的结构形式	204
二、结晶水	204
三、结构水	206
四、沸石水	206
五、层间水	212
六、矿物中各种形式的水的对比	212
七、蛋白石中的水	213
第七章 矿物的色散	215
一、矿物色散研究的现状	215
二、碱金属矿物（或化合物）的折射率色散倒数	215
三、过渡族元素离子对折射率色散的影响	215
四、硅酸盐玻璃的色散倒数	217
五、矿物的色散倒数	221
参考文献	222
附录	
洛伦茨-洛伦兹函数 $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$	229



第一章 原子结构和晶体结构的基本知识

第一节 原子结构

一、原子的壳层结构

研究矿物的光性与内部结构的关系也如同研究物质的其他性质一样，必须从原子的结构入手，在后面的六章里我们多次从原子结构的角度来讨论问题。故此处作扼要的介绍。

(1) 原子核和电子

由玻尔 (Bohr) 最初提出的原子结构模型是，原子核外电子在固定的圆形或椭圆形轨道上运动，如同行星围绕太阳运动一样。然而，近代原子结构的理论认为，电子并不是在一个固定的轨道上运动，而是在空间中高速地运动着，不可能准确地测定电子的位置和速度 (海森堡测不准原理)。在空间的不同区域，电子出现的几率不一样，就好像在核外笼罩着一层电子的“云雾”，所以把它形象地称为“电子云”。

(2) 原子的壳层结构

能量较高的电子在离核较远的地方运动，能量较低电子在离核较近的地方运动，所以原子中的电子是分层排布的，形成不同的电子壳层 (或称电子云“层”)，每层代表一定的能量。由内向外，分别称为K、L、M、N…，或用数字 n (等于1, 2, 3, 4…) 来表示。这些数字称为主量子数 n 。

在一个壳层内，又分为不同的亚层，它们的电子云伸展的方向不同，能量也略有差异。亚层的数目 (取决于主量子数 n) 用 l 表示，称为角量子数，其取值为0, 1, 2…, ($n-1$)。当 $l=0, 1, 2, 3$ 时，分别用 s, p, d 和 f 的符号来表示。

主量子数 (n) 角量子数 l 的取值

$n=1 \leftrightarrow K$	$l=0$ s
$n=2 \leftrightarrow L$	$l=0, 1$ $s \quad p$
$n=3 \leftrightarrow M$	$l=0, 1, 2$ $s \quad p \quad d$
$n=4 \leftrightarrow N$	$l=0, 1, 2, 3$ $s \quad p \quad d \quad f$

例如3p电子是 $n=3, l=1$ 的电子，是在M壳层内的。

每一个亚层又按电子云伸展方向的不同，分为若干“轨道”。轨道的数目由磁量子数确定。磁量子数 (m) 的取值又由角量子数 l 导出， m 的取值为， $-l, \dots, 0, \dots, l$ ，共 $2l+1$ ，即每层的轨道数等于 n^2 。例如， s 亚层， $l=0$ ，轨道数为1； d 亚层， $l=2$ ，轨道数为5

(3) 电子的自旋

表 1-1 核外电子云的结构

壳 层	主量子数 n	角量子数 $L \leq n-1$	亚壳层类型	壳层中的轨道数总和 $Z_n = n^2$
K	1	0	s	1
L	2	0, 1	s, p	$1 + 3 = 4$
M	3	0, 1, 2	s, p, d	$1 + 3 + 5 = 9$
N	4	0, 1, 2, 3	s, p, d, f	$1 + 3 + 5 + 7 = 16$

电子除在一定的亚壳中运动外，还绕自身轴在旋转，称之为自旋。每一个电子轨道最多只能容纳两个电子，并且它们的旋转方向是相反的，称为反自旋，这就是著名的保利排斥原理。

二、电子的能级

核外的电子壳层中的电子，相对于核都有一定的势能，同一个亚壳层的电子，有着同样的势能，不同亚壳层的电子势能则不一样，也就是说各亚壳层的能量差不是连续的，而是跳跃式的，因此称为能级。

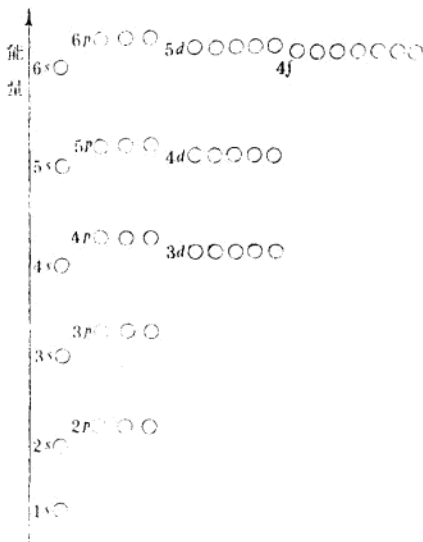


图 1-1 电子能级图

在自由的原子状态下，同一壳层内，同一亚层的每一轨道内的电子，都有相同的能级，这个能级称为简并的。 p 亚层有 3 个轨道， d 亚层有 5 个轨道，在上述情况下分别称为三重简并、五重简并。但在外场作用下，就不再是简并的了。

在一个原子中，电子的能级顺序取决于量子数 $n+l$ ，如果 $n+l$ 数目一样， n 值低的更稳定。在任何一个壳层中， s 电子的能级低于 p 电子或 d 电子。 $4s$ 电子 ($n+l=4+0=4$) 比 $3d$ 电子 ($n+l=3+2=5$) 的能级低。确定电子能级的这种方法叫做原子构造原理 (Aufbau Principle)。图 1-1 是电子的能级图。

三、元素的基态和激发态

如果原子的每个电子轨道都是按照正规的顺序，即优先被两个电子所占有，此时原子的能量状态最低、最稳定，称之为基态。所谓正规顺序，就是每一亚层的一个轨道被反自旋的一对电子充满，直至能量最高的亚层，在这个亚层里，电子第一步以同自旋的单个电子优先占有所有的轨道（即简并态），而后多余的电子才以反自旋的方式成对地占有部分轨道或全部轨道。如果原子不是与基态相对应的电子结构，就称为激发态。

表示原子或离子的电子结构有两种方法。一种是图示法，另一种是数字法。例如图示

