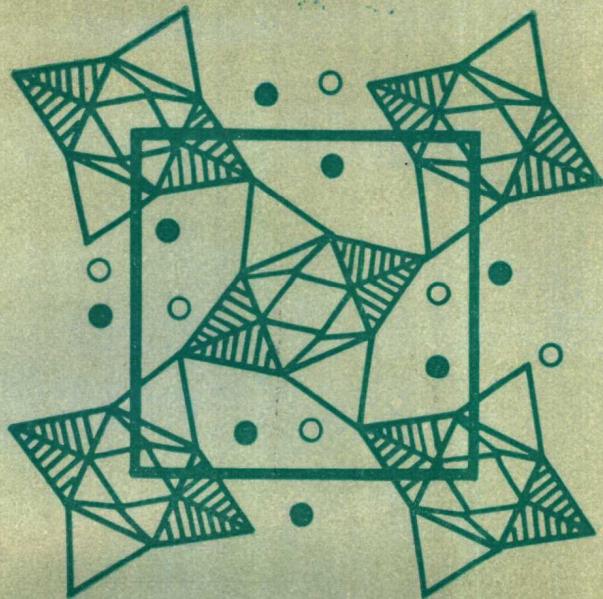


655978



矿物研究及应用

〔美〕张立豫 著

东北工学院出版社

矿物研究及应用

〔美〕张立豫 著

东北工学院出版社

矿物研究及应用

〔美〕张立豫 著

东北工学院出版社出版 辽宁省新华书店发行

(沈阳·南湖) 东北工学院印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 4.75 字数 121 千字

1987 年 10 月 第 1 版 1987 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1~1100 册

责任编辑: 车荫昌

责任校对: 张德喜

ISBN 7-81006-038-4/TD·2

统一书号: 13476·8 定价: 1.21 元

内 容 简 介

本书是美国马里兰大学地质系主任张立豫教授 1986 年来华讲学集。介绍了矿物-材料科学的新进展。内容包括：最紧密堆积的概念；人工矿物合成及晶体生长；硫盐矿物的晶体化学；Pb、Fe、Sb 的硫化物和 Ag、Cu、Pb、Bi 的硫化物系的研究成果；粘土矿物及其成岩作用；沸石和无机颜料矿物学及其应用等。其特点是：在研究天然矿物结构和性能的基础上，生成某些具有特殊性能的新型材料，使矿物科学与材料科学相结合，理论与应用相结合。

前 言

美国马里兰大学地质系主任张立豫教授应邀于 1986 年初夏来我院讲学和访问,受到院内外听者的热情欢迎。大家反映讲学内容颇多新意,将矿物学理论与应用结合,使矿物科学与材料科学结合,深入浅出,旁征博引,引起人们的极大兴趣。为了使更多的读者能看到讲学材料,征得张教授的同意,整理、编辑成册。

张立豫教授是著名矿物学家,在硫盐矿物研究上颇多建树,曾多次回国探亲、讲学和合作研究,使我们高兴的是张教授已受聘为东北工学院应用地球科学系名誉教授,今后将会有更多的交往。目前矿物-材料学科已经引起广大矿物学家和材料科学家的共同关注,在研究天然矿物结构和性能的基础上,改变某些阳离子类型,在内部结构不变的情况下,生成某些具有特殊性能的新型材料。张立豫教授在这方面的的工作使我们受到不少启发。

张教授讲学内容相当广泛,大致可以划分为三个单元:(1)矿物-材料学科的基础知识,包括球体的紧密堆积、矿物内部结构和人工矿物合成;(2)硫盐矿物的晶体化学、 $\text{PbS-Fe}_{1-x}\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ 系和 $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ 系的研究成果;(3)粘土矿物、沸石和无机颜料矿物学及其应用。

我们认为,这个集子字数不多,内容相当丰富,对广大矿物岩石工作者颇有参考价值,而且是高等学校学生颇为有益的参考书。为了使本书尽快与读者见面,我系黄大威、吴兴华、林夏萍三同志根据讲学材料和录音翻译整理成文,并由黄大威同志统编成书,全文已经张立豫教授审阅修改,在这里我除对张教授讲学表示谢意外,还应感谢黄大威等同志的辛勤劳动。东北工学院出版社同意接受这本书,对此深表感激之情。

东北工学院应用地球科学系
教 授 关 广 岳

1987 年 4 月 于沈阳

目 录

第一讲	最紧密堆积的概念——一种矿物学家的游戏	(1)
第二讲	矿物合成及晶体生长	(18)
第三讲	硫盐矿物的晶体化学	(37)
第四讲	$\text{PbS}-\text{Fe}_{1-x}\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ 系统中相的关系	(57)
第五讲	$\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$ 系统中相的关系 及固溶体	(65)
第六讲	粘土矿物及其成岩作用	(96)
第七讲	沸石的应用矿物学	(116)
第八讲	无机颜料的应用矿物学研究	(132)

第一讲 最紧密堆积的概念——一种 矿物学家的游戏

最紧密堆积是在空间排列等轴物体的一种方式，它使有用空间非常有效地被填充。这样完成的排列使每一物体实际上会接触到最大个数的同样物体。蜂窝是自然界中最紧密堆积的一个例子。蜜蜂构造出六边形的格子来贮存它们的蜂蜜，其目的就是最有效地利用空间。与之相仿，松鼠采取最紧密堆积方式来堆积坚果也是出于同样道理。在原子世界里，同种原子也喜欢以最紧密堆积的方式排列，这是为了产生高级别的对称，以便获得高度的稳定性。

球体的最紧密堆积，是要求每个球体都与其相邻的球体成最大数目的紧密接触，从而最有效地占据可利用空间的一种排列。对于等大球体来讲，这就意味着每个球体在一最紧密堆积层上有六个与之最近邻；而在三维紧密堆积中有 12 个与之最近邻。如此，我们来考虑图 1-1 中的两种球体的紧密堆积层。图 1-1 A 表示

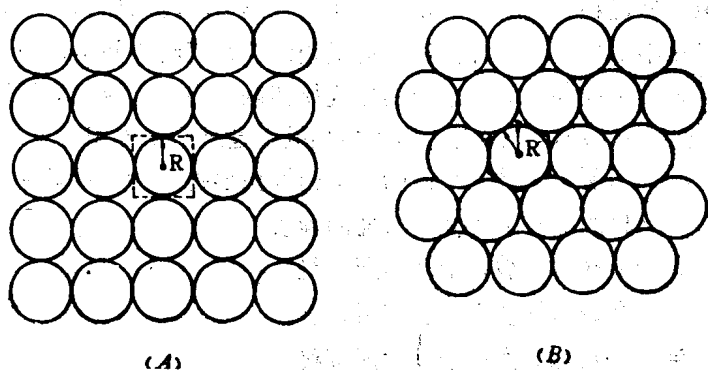


图 1-1 球体的紧密堆积层

的是以一正方格子点阵排列的一层球体。在两块面积中，球体都显示成圆形。这里每个圆占据的面积是一个方形，以 $4R^2$ 计算。当然圆本身的面积是 πR^2 。这样占有有用空间的效率可以通过这两个面积之比来计算：

$$\text{圆的面积/方形的面积} = \pi R^2 / 4R^2 = \pi/4$$

$$\text{效率} = 78.5\%$$

图 1-1 B 表示的是以三角形格子点阵排列的一层球体。每一圆环所占的面积是含有 12 个直角三角形的六边形。每个直角三角形的面积等于 $(1/2)R(1/3)^{\frac{1}{2}}R = R^2/[2(3)^{\frac{1}{2}}]$ 。六边形面积是这个三角形面积的 12 倍，即 $2(3)^{\frac{1}{2}}R^2$ 。那么，这一层中所占有有用空间的有效率可由下式给出：

$$\text{圆的面积/六边形的面积} = \pi R^2 / [2(3)^{\frac{1}{2}}R^2] = \pi/[2(3)^{\frac{1}{2}}]$$

$$\text{效率} = 90.7\%$$

很明显，在这两个图中不可能再出现一种更有效地占据空间的方式，因为一个圆不可能与同样尺寸的六个以上的圆直接接触。所以，在这两个图中，图 1-1 B 所表示的球体排列是唯一的最紧密堆积。因为这一层的对称是 6mm，我们称其为“六方最紧密堆积”。与上图描述的情况相似，在三维空间中，一个中心球体不可能与 12 个以上的球直接接触。当然，我们可以放置 12 个以下的球体。然而这样的排列就不是最紧密堆积了。

如上图所示，唯一可能的最紧密堆积层是“六方最紧密堆积层”。这样的层有下列几种有趣的性质：

- 每一个球体都被六个球体所环绕；
- 每一个球体都被六个孔隙所包围；
- 每一个孔隙又由三个球体所围绕；
- 每一个球在这一层的对称都是 6mm；

每一个孔隙在这一层的对称都是 $3m$ 。

总的来说，前三种性质的意义在于 $6 \times \frac{1}{3} = 2$ 个孔隙 归属 于一个球体。这些叙述可以用图 1-2 来说明。图中表示了在该

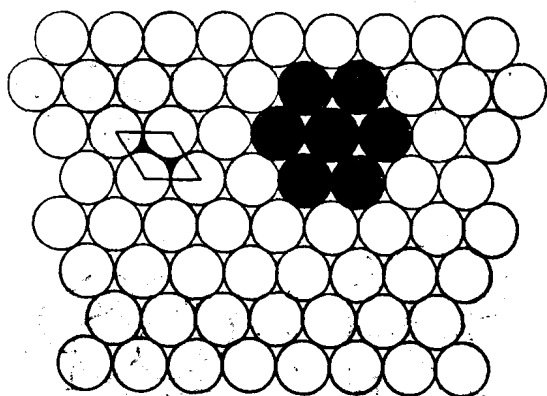


图 1-2 六方最紧密堆积层

层里六边形单位格子包括有一个球体和两个孔隙。这两个三角形孔隙是不相同的，一个顶端上指，另一个顶端向下。

如果在一个六方最紧密堆积层中，当所有的球都从它们原始位置“ A ”移到新的位置“ B ”时，我们就会得到另一个六方最紧密堆积层。同样道理，若所有的“ C ”位置都被同样的球占据，我们将再次获得一个六方最紧密堆积层。显然，在造成最紧密堆积方式的层堆置中，一个六方最紧密堆积层只能占据“ A ”、“ B ”、“ C ”三种位置中的一种。

在我们考虑上述六方最紧密堆积时，还有一重要之点需要讨论。如果按这些球体在该层占据的“ A ”、“ B ”或“ C ”种位置而将某一层命名为“ A ”、“ B ”或“ C ”，那么，我们把一个六方最紧密堆积层置于另一个之上时就会面临两种选择：若令这第一层为

“*A*”层，第二层或是“*B*”层或是“*C*”层。假设它是“*B*”层，第三层不是“*A*”层就是“*C*”层。第四层也是如此选择排列。其结果排列的顺序必然是 $ABCABC\cdots$ 和 $ABABAB\cdots$ (图 1-3)。

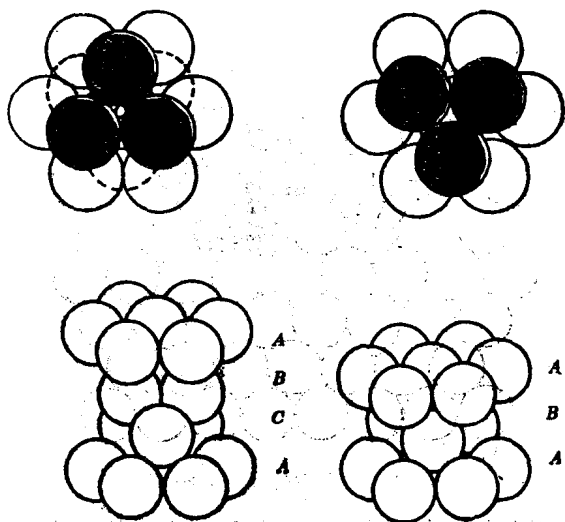
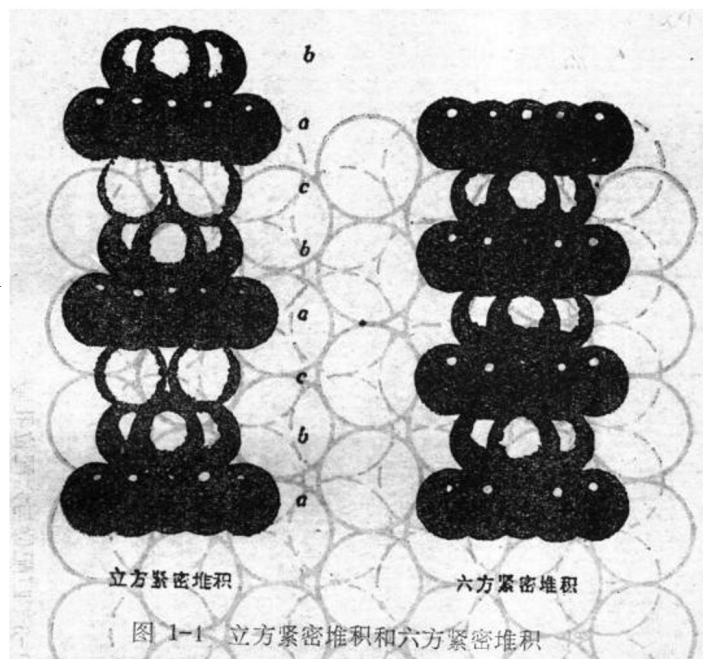


图 1-3 两种选择排列的层序

现在我们要问，什么是重复产生这种对称系统的几何单元呢？这种选择常常是按照这样一种原则：所设计的单元必须是尽可能的小并且具有最高的对称性。在最简单的单元堆置 $ABAB\cdots$ 的情况中，具有我们已见过的六方对称。以这种方式堆积的球体称之为六方最紧密堆积 ($h\cdot c\cdot p$)。如前所述，一种类似的六方格子还可能选择以 $ABCABC\cdots$ 方式来堆置。这种交替的单元格子是一立方体，其对角线恰好与六方格子的垂直轴相一致。因此，这种 $ABCABC\cdots$ 方式的堆置称为立方最紧密堆积 ($c\cdot c\cdot p$) (图 1-4)。

若将两层球体象图 1-4 那样堆置在一起，就能看到在两层

之间有许多孔隙。这些孔隙，某些被四个，另一些被六个呈紧密



堆积的球所围绕。这正表示出大致的配位数。配位数是由鲍林定律来定义的，按照鲍林(Pauling)定律，可用金属离子半径(r_m)与氧离子半径(r_o)的比值来确定配位数(图 1-5)。

r_m/r_o :

1.0~0.732 八次配位(VIII)

0.732~0.414 六次配位(VI)

0.414~0.225 四次配位(IV)

这些孔隙象最紧密堆积的球体一样也是排成列的。对底层中每一列最紧密堆积的球体，都有相应的一列四配位的孔隙。这样每一个作最紧密堆积的球体就有一个四配位的孔隙。但是，六配

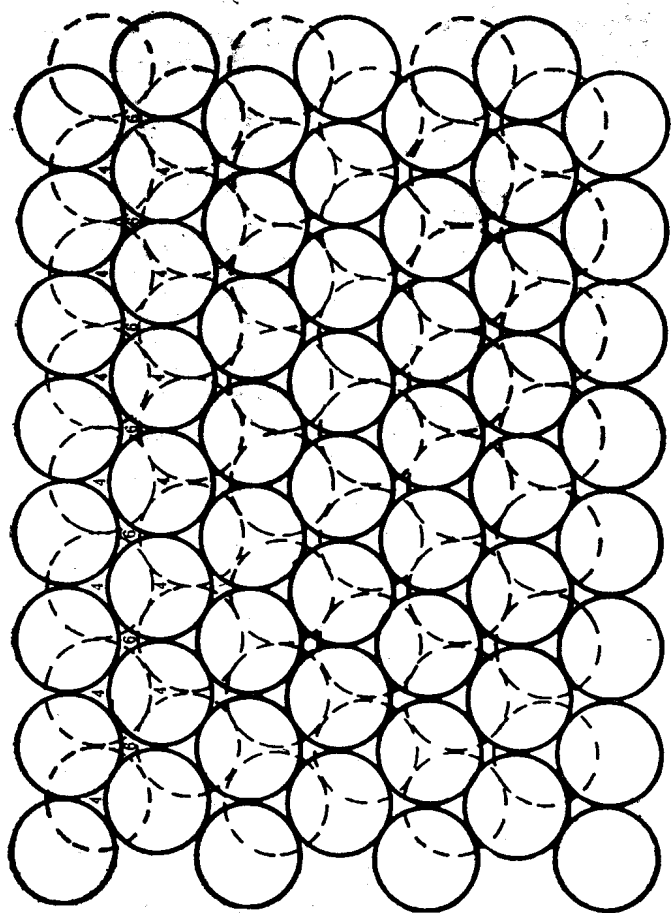


图 1-5 四配位与六配位孔隙

位孔隙与四配位孔隙的情况不同，对于最紧密堆积层中的每个球，都有两个六配位孔隙。因此，六配位孔隙的数目是四配位孔隙数目的二倍。

氧 化 物

方镁石(MgO)的晶体结构可以作为最紧密堆积的典型例子。在其结构中，氧原子以立方紧密堆积方式排列，镁原子占据着全部六配位的孔隙，在四配位的孔隙中没有阳离子存在(图 1-6)。许多单氧化物都具有方镁石型的结构。

更多的矿物是具有与方镁石晶体结构有关的结构。象刚玉(Al_2O_3)具有六方紧密堆积型的氧离子结构，由于铝离子只有氧离子的 $2/3$ ，所以只有 $2/3$ 的六配位孔隙被填充。它们按照下面的方式排列(图 1-7)：

$\text{Al} - \text{Al} - \text{空} - \text{Al} - \text{Al} - \text{空} - \text{Al} \dots$

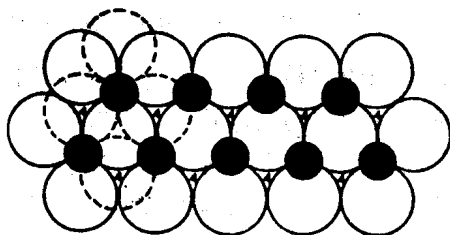


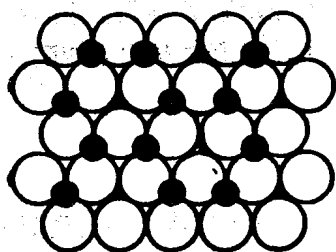
图 1-6 方镁石型晶体结构

方铁矿 FeO 绿镍矿 NiO 方锰矿 MnO 方镉矿 CdO 方钙石 CaO

赤铁矿也具同样类型的结构。

钛铁矿、镁钛矿和红钛锰矿都非常近似于刚玉的结构。在这些矿物中，当 Fe^{+2} (Mn^{+2} , Mg^{+2}) 离子占据了相当于 Al^{+3} 在刚玉中所占位置的一半时， Ti^{+4} 则占据了另一半位置。

在红锌矿(ZnO)和铍石(BeO)的晶体结构中，只是锌和铍



刚玉 Al_2O_3 , 赤铁矿 Fe_2O_3 ,
 绿铬矿 Cr_2O_3 , 钛铁矿 FeTiO_3 ,
 红钛锰矿 MnTiO_3 ,
 镁钛矿 MgTiO_3 ,

图 1-7 与方镁石型有关的晶体结构

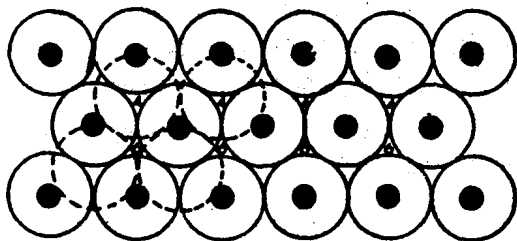


图 1-3 红锌石和铍石中阳离子占据着全部四配位孔隙

离子占据了四配位孔隙的交替排列中的全部位置(图 1-8)。氧离子呈六方紧密堆积, 使最终的晶体具有六方对称。

在方镁石、刚玉和红锌矿型结构中, 阳离子的交代是非常普遍的。虽然在自然界中固溶体的范围有限, 但人们却已合成了各氧化物间每种结构类型的完整系列。

尖晶石(MgAl_2O_4)是一种重要的矿物, 它是用来说明最紧密堆积这一概念的最好例子。它的氧离子是以立方最紧密堆积方式排列的, 或者至少是以接近于最紧密堆积方式排列的。镁和铝离子分布在氧格架中出现的四配位和六配位孔隙中。我们已知道, 对于每个做最紧密堆积的氧离子来说都有两个六配位的孔隙和一个四配位的孔隙。由于阳离子数对阴离子数的比率在尖晶石中只有 $3/4$, 所以只有 $1/4$ 的孔隙实际上被铝和镁离子充填。

$r_{\text{Mg}}/r_{\text{O}}$ 与 $r_{\text{Al}}/r_{\text{O}}$ 的比值分别为 0.47 和 0.30，那么仅仅根据离子半径的因素，镁离子应该在八面体配位的孔隙中出现，而铝离子应该在四面体配位的孔隙中出现。然而这样一种排列方式会导致电荷补偿的问题出现。如果在尖晶石中，镁是六配位的，按照鲍林 (Pauling) 定律，在这样一配位多面体中每个氧离子补偿一个 Mg^{+2} 的 $1/6$ 电荷。也就是说，每个氧原子提供一个电荷的 $1/3$ 给和它最相邻的一个镁原子。同样的情况，每一氧原子还要提供一个电荷的 $3/4$ 与每一个四面体配位的铝原子平衡电价。我们知道，一个阴离子上的全部电荷等于它提供给相邻阳离子的总电荷。但是在这里多倍的 $1/3$ 和 $3/4$ 相加要得出 2 是不可能的。而一个氧原子可能给出的电荷数只能是 2。因此，最终的配位必然导致电价的不平衡和在尖晶石结构中的不稳定性。

另一方面，如果我们把镁原子置于四面体配位的孔隙中而把铝原子放在八面体的孔隙中，上述问题便迎刃而解了。这样，每一氧原子给出一个电子的 $2/4$ 到每一最相邻的镁原子，而一个电荷的 $3/6$ 给每个最相邻的铝原子。通过一个氧原子与三个铝原子和一个镁原子的结合，便可以精确地分配两个电子的总量。

从某种意义上讲，这一结果似乎是相当随意的。可是半径比率的问题多少还可以通过尖晶石中氧格架的微弱畸变而减小。也就是说，四面体配位孔隙的尺寸增大，相应地八面体配位孔隙的尺寸减小。这也正是被实验验证了的结果。

尖晶石结构要比方镁石和红锌矿的晶体结构复杂得多。在连续的层之间离子的排列是不一致的。假如我们从氧离子的基础层着手。便会看到镁离子所占据的是四配位孔隙 $1/2$ 列中的一半位置 (图 1-9A)，剩余的列是完全空着的。也就是说，在上面说的这一层中，四配位孔隙的 $1/4$ 被填充了。氧离子的第二层如

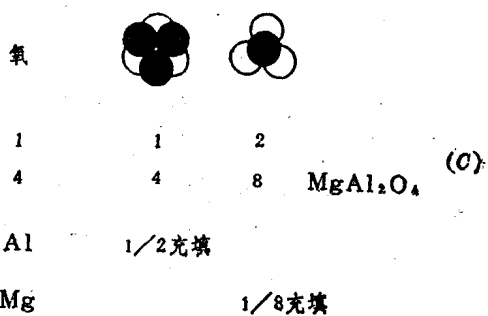
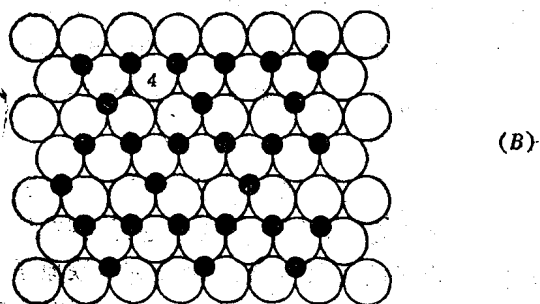
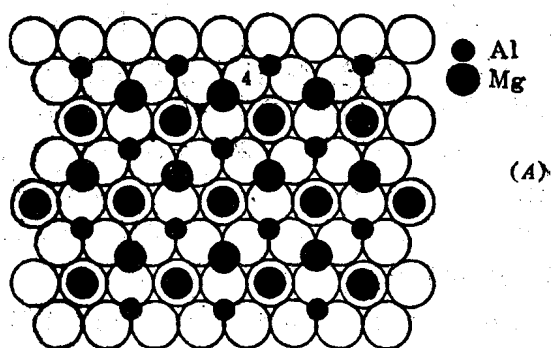


图 1-9 尖晶石结构中各种离子的排列情况

图 1-9B 所示。首先这一层中没有镁离子，这使两层的四配位孔隙的平均填充下降到 $1/8$, $[(1/4 + 0)/2 = 1/8]$ 。另一方面，这一层上八面体配位孔隙的 $3/4$ 被填满，使六次配位孔隙在这两层中的平均填充上升到 $1/2$, $[(1/4 + 3/4)/2 = 1/2]$ (图 1-9C)。

现在我们再看一下尖晶石的分子式 MgAl_2O_4 ，可以看出这两种类型的孔隙的填充程度恰好满足了分子式的要求，而在结构上也确实是由两种类型的阳离子层的一次重复所构成。

对于磁铁矿(Fe_3O_4)来讲，氧离子以立方最紧密堆积的方式排列， Fe^{+2} 离子和半数的 Fe^{+3} 离子充填于六次配位孔隙中，而另外半数的 Fe^{+3} 离子则占据了四面体配位孔隙。

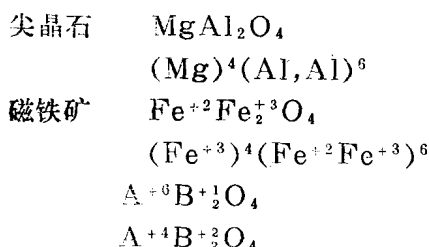


图 1-10 尖晶石与倒尖晶石结构

具有磁铁矿结构的尖晶石结构可以称之为一种倒置的尖晶石结构 (图 1-10)。

卤化物

这一类只有两种重要矿物：石盐和萤石。

石盐(NaCl)具有方镁石的晶体结构，只不过氯离子代替了氧离子，而钠离子换成了镁离子 (图 1-11A)。

萤石(CaF_2)的晶体不是一种完全的最紧密堆积结构。因为钙离子占据了一个八配位孔隙，而这个位置不是最紧密堆积式排列中的一部分。但是，按照氯化钠结构来描述它还是比较容易