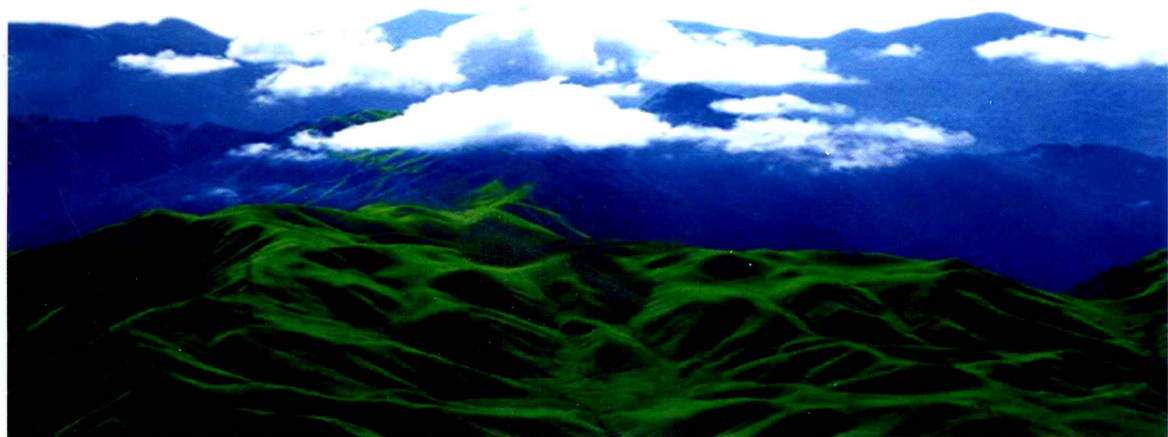




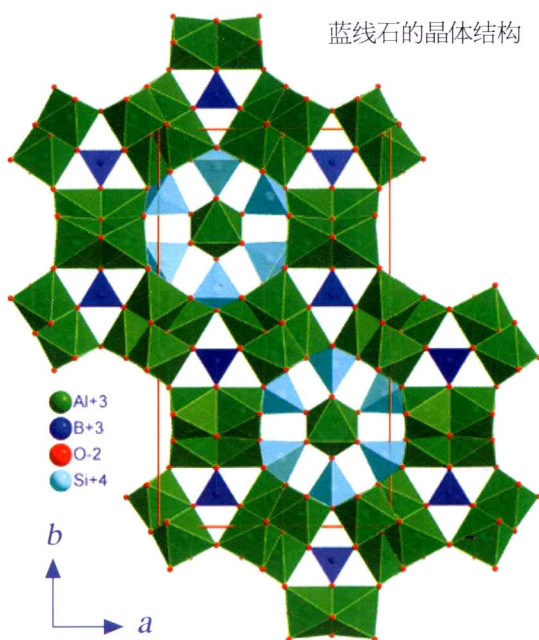
Structural Mineralogy

结构矿物学



秦善 编著

蓝线石的晶体结构



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

结构矿物学

秦 善 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书分为通论和各论两部分。通论部分主要介绍结构矿物学的基本原理,包括晶体结构分类、晶体结构的表达、晶体结构的稳定性、晶体结构与物理性质的关系等;各论部分按照晶体结构分类的顺序,以图示和文字描述结合的形式,对各类矿物中具有代表性的约 200 种典型晶体结构进行详细剖析和描述。

本书可作为高等院校和研究机构地质、材料、冶金、物理和化学等学科的研究生教材和教学参考书,也可供相关学科的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

结构矿物学/秦善编著. —北京:北京大学出版社,2011.1
ISBN 978-7-301-16157-9

I. ①结… II. ①秦… III. ①矿物晶体结构—矿物学 IV. ①P573

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 222780 号

书 名: 结构矿物学

著作责任者: 秦 善 编著

责任编辑: 郑月娥

标准书号: ISBN 978-7-301-16157-9/P·0073

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn>

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347 出版部 62754962

印 刷 者: 河北滦县鑫华书刊印刷厂

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 13.75 印张 350 千字

2011 年 1 月第 1 版 2011 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 36.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: (010)62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

前 言

矿物是自然作用所形成的晶质固体。如果说矿物学是以矿物为研究对象的一门自然科学,那么作为矿物学的一个基础性分支,结构矿物学(structural mineralogy),则侧重于研究矿物的晶体结构及其相关问题,这一点也是广大矿物学家的共识。然而,出乎大多数人意料的是,我们很难在当今矿物学以及相关学科的教科书中找到对结构矿物学概念和基本原理的细致描述。究其深层次的原因,我们认为矿物的结构问题还没有完全引起众多涉及晶体结构的科学家们的关注,其重要性尚没有被深刻认识到。

1912年德国学者劳厄(1879—1960)成功地进行矿物晶体的X射线衍射实验,从而开启了矿物晶体结构测定的先河。自那时起,大量矿物的结构被揭示出来,矿物结构的研究从宏观进入到微观的新阶段。经过近百年的积累,几乎所有的矿物种都具有了实验测定的结构数据。如何对这4000余个矿物结构进行分类整理并探索和发现其中的规律,是结构矿物学的研究内容,也是一项带有探索性的艰巨任务。而实际上,这样的内容或多或少也被相关学科和矿物学家所涉及。如我们耳熟能详的学科“晶体化学”,就是研究晶体的化学组成以及晶体结构之间内在联系的学科,虽然其更强调结构中的化学键、原子或离子或分子之间的成键方式,以及其对质点排布和配位形式的制约等(事实上,这些内容也是传统晶体化学或结晶化学教科书的基本内容),但这种类似的结构方面的工作为结构矿物学的发展奠定了基础。在结构矿物学领域,J. Lima-de-Faria的工作是里程碑性质的,主要体现在他的专著 *Structural Mineralogy* (1994)和三卷本的 *Structural Classification of Minerals* (2001—2004)中。其主要贡献是依据化学键将结构划分为5个基本类型,即配位状、岛状、链状、层状和架状。此外,Lima-de-Faria还详细区分了各种无机物的化学组成,从而构筑了一个“结构基本单元—化学组成”的二维空间,在一张表格上清楚表达了各种化学组成的化合物及其对应的基本结构特征。遗憾的是,此表格可能过于繁琐,故并没有广泛流传开来。

“结构矿物学”是北京大学的研究生必修课。作者讲授此课多年,深感缺乏一本具有系统基础知识和典型实例的教学参考书,于是以数年授课资料为基础,再补充和更新部分内容,经系统化整理后编撰成本书。书中明确给出了“结构矿物学”的含义,不仅对“结构矿物学”的研究内容和矿物结构分类的相关问题进行了厘定,而且系统阐述了矿物结构的相关问题(如结构的稳定性、结构的相似性、结构与物理性质的关系等),并剖析了近200种典型矿物结构,涉及等结构的矿物种超过700个。书中既有基础知识的系统阐述,又有各类具体矿物实例的结构剖析。书中描述的近200种典型矿物结构,大多是常见的典型矿物结构,如石英、长石、方铅矿等,但也包含了一些特殊结构的矿物,如固态冰、大孔道结构矿物、含水最多的矿物(钙铝矾)、

高压结构矿物等。另外,书中还描述了9种常见的有机矿物。书中近400幅晶体结构图都是按结构数据以计算机绘图得来,具有高度的准确性和可靠性,也具有相当的参考价值。附录还提供了本书涉及的结构数据来源、矿物中文和英文名称索引等,以方便读者查阅。实际上,本书涉及的约200种典型矿物结构,也都制作了彩色图片以及三维动画格式的WRML文件,但限于条件只能以本书这样的平面灰阶方式印刷。作者非常希望将来能把它们集中起来,建立一个专门的网站或网页,以便有需要的读者参考和研究。

本书的编撰历经数载,其间作者曾多次请教于王濮教授和曹正民教授,他们给予了很大的鼓励和帮助。鲁安怀、王汝成、李胜荣和赵珊茸等诸位矿物学专业教授,也对书稿中相关内容提出了中肯的建议。本书的编写和出版是在北京大学教务部和教材建设委员会的资助下立项完成的,同时也得到了北京大学出版社以及本书编辑的理解和支持。对上述个人和单位表示衷心的感谢。

由于作者能力所限,书中难免出现缺点和错误,恳望读者批评指正。

秦 善

2010-07-18 于北京大学

目 录

1 结构矿物学与矿物的结构分类	(1)
1.1 矿物结构与结构矿物学	(1)
1.2 矿物晶体化学分类	(2)
1.3 矿物的结构分类	(2)
1.4 本书采用的矿物分类体系	(4)
2 矿物结构中的化学键和配位多面体	(6)
2.1 化学键和晶格类型	(6)
2.1.1 离子键和离子晶体	(6)
2.1.2 共价键和共价晶体	(7)
2.1.3 金属键和金属晶体	(7)
2.1.4 范德华键和分子晶体	(8)
2.1.5 氢键和氢键型晶体	(8)
2.2 密堆积原理	(9)
2.2.1 等大球的密堆积	(9)
2.2.2 等大球密堆积的空隙	(11)
2.2.3 等大球密堆积的空间利用率	(12)
2.2.4 密堆积结构的对称性	(13)
2.2.5 不等大球体的密堆积	(13)
2.3 配位数和配位多面体	(14)
3 晶体结构的表达	(17)
3.1 晶体结构参数	(17)
3.2 晶体结构的基型	(19)
3.2.1 配位基型	(19)
3.2.2 岛状基型	(19)
3.2.3 链状基型	(20)
3.2.4 层状基型	(21)
3.2.5 架状基型	(21)
3.3 晶体结构的相似性	(22)
3.3.1 等型结构	(22)
3.3.2 反结构	(22)
3.3.3 衍生结构	(23)

3.4	特殊类型的晶体结构	(24)
3.4.1	有序-无序结构	(24)
3.4.2	多型结构	(26)
3.4.3	多体结构	(27)
3.4.4	调制结构	(28)
3.5	晶体结构的图示表达	(31)
4	晶体结构的稳定性	(33)
4.1	晶体结构稳定性规则	(33)
4.1.1	吉布斯自由能	(33)
4.1.2	戈尔德施密特定律	(34)
4.1.3	鲍林规则	(34)
4.2	温度和压力对结构稳定性的影响	(35)
4.2.1	晶体相变及其类型	(35)
4.2.2	温度对结构稳定性的影响	(36)
4.2.3	压力对结构稳定性的影响	(37)
4.3	化学组成对结构稳定性的影响	(39)
4.3.1	固溶体的概念	(39)
4.3.2	类质同像	(39)
4.3.3	晶体的型变	(40)
5	晶体结构和物理性质	(41)
5.1	晶体对称性与物理性质	(41)
5.2	结构类型与物理性质	(42)
5.2.1	结构类型与光性	(42)
5.2.2	结构与力学性质	(44)
5.2.3	晶格类型与物理性质	(45)
6	自然元素及类似物	(46)
6.1	单质	(46)
6.1.1	配位基型	(46)
	自然铜 自然钹 自然铁 自然镧	
6.1.2	环状基型	(49)
	自然硫	
6.1.3	链状基型	(49)
	自然碲	
6.1.4	层状基型	(50)
	石墨 自然砷	
6.1.5	架状基型	(51)
	金刚石	
6.2	碳化物、硅化物、磷化物	(52)
6.2.1	配位基型	(52)

硅铁矿 磷铁矿	
6.2.2 层状基型	(53)
陨碳铁矿 陨磷铁矿	
7 硫化物及其类似化合物	(55)
7.1 配位基型	(55)
红砷镍矿 闪锌矿 黄铜矿 黄锡矿 纤锌矿 镍黄铁矿	
7.2 岛状基型	(59)
黄铁矿 白铁矿 毒砂	
7.3 环状基型	(61)
雄黄	
7.4 链状基型	(62)
辉锑矿 辰砂 脆硫锑铅矿	
7.5 层状基型	(64)
辉钼矿 雌黄 铜蓝 碲镍矿	
7.6 架状基型	(67)
黝铜矿	
8 氧化物和氢氧化物	(69)
8.1 氧化物	(69)
8.1.1 配位基型	(69)
刚玉 钛铁矿 尖晶石	
8.1.2 岛状基型	(73)
砷华	
8.1.3 链状基型	(73)
金红石 锑华 钨锰铁矿 锰钒矿	
8.1.4 层状基型	(77)
板钛矿 白砷石 黑稀金矿	
8.1.5 架状基型	(79)
冰 石英 方石英 鳞石英 柯石英 赤铜矿 锐钛矿 钙钛矿	
8.2 氢氧化物和含水氧化物氢氧化物	(87)
8.2.1 链状基型	(87)
针铁矿 硬锰矿	
8.2.2 层状基型	(88)
三水铝石 锂硬锰矿	
8.2.3 架状基型	(90)
羟锆铁石	
9 硅酸盐	(92)
9.1 岛状基型	(92)
锆石 石榴子石 镁铝榴石 橄榄石 红柱石 蓝晶石 黄玉	
十字石 榍石 蓝线石 钽钇石 黑柱石 异极矿 符山石 绿帘石	

9.2	环状基型	(103)
	异性石 斧石 铁斧石 绿柱石 堇青石 电气石 钠铝电气石 硅钙铀钍矿 整柱石	
9.3	链状基型	(110)
	辉石 顽火辉石 易变辉石 透辉石 硅灰石 蔷薇辉石 角闪石 透闪石 直闪石 硬硅钙石 夕线石	
9.4	层状基型	(119)
	硅铁铈矿 高岭石(含珍珠石和迪开石) 蛇纹石 利蛇纹石 滑石 叶蜡石 鱼眼石 羟鱼眼石 坡缕石 海泡石 葡萄石 云母 白云母 金云母 绿泥石 斜绿泥石 蒙脱石 蛭石 板晶石 硅钛钡石	
9.5	架状基型	(134)
	赛黄晶 长石 透长石 正长石 钡长石 霞石 白榴石 方柱石 方钠石 沸石 菱沸石 钙十字沸石 八面沸石 片沸石 水钙沸石 钠沸石 浊沸石 香花石 蓝锥矿 硅钡钛石	
10	其他含氧盐	(147)
10.1	硼酸盐	(147)
10.1.1	岛状基型	(147)
	硼镁铁矿 硼镁石 硼砂	
10.1.2	链状基型	(149)
	钙硼石-II 硬硼钙石	
10.1.3	层状基型	(150)
	天然硼酸	
10.1.4	架状基型	(150)
	β -方硼石	
10.2	磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐	(151)
10.2.1	岛状基型	(151)
	磷灰石 氟磷灰石 独居石 铈独居石	
10.2.2	链状基型	(153)
	板磷铁矿 钒铋矿	
10.2.3	层状基型	(155)
	蓝铁矿 铜铀云母	
10.2.4	架状基型	(156)
	绿松石 臭葱石	
10.3	钨酸盐、钼酸盐和铬酸盐	(157)
10.3.1	岛状基型	(157)
	白钨矿	
10.3.2	层状基型	(158)
	红铬铅矿 钼铜矿	

10.4	硫酸盐	(159)
10.4.1	岛状基型	(159)
	硬石膏 重晶石 黄钾铁矾 胆矾 芒硝 钙铝矾	
10.4.2	环状基型	(164)
	四水泻盐	
10.4.3	链状基型	(164)
	钾铁矾	
10.4.4	层状基型	(165)
	石膏	
10.5	碳酸盐	(166)
10.5.1	岛状基型	(166)
	方解石 文石 白云石 孔雀石 蓝铜矿	
10.5.2	链状基型	(169)
	苏打石	
10.5.3	层状基型	(170)
	天然碱 泡铋矿	
10.6	硝酸盐	(171)
	岛状基型	(171)
	镁硝石	
11	卤化物	(173)
11.1	配位基型	(173)
	石盐 光卤石 萤石	
11.2	岛状基型	(175)
	钾铁盐	
11.3	链状基型	(176)
	氯钙石	
11.4	层状基型	(177)
	铁盐 氟铈矿	
11.5	架状基型	(178)
	氟镁钠石	
12	有机矿物	(179)
	水草酸钙石 草酸钙石 草酸铁矿 草酸铜钠石 草酸钠石 蜜腊石	
	硫氰钠钻石 烟晶石 尿素石	
	附录	(184)
	矿物结构数据文献索引	(184)
	矿物中文名称索引	(189)
	矿物英文名称索引	(199)
	主要参考文献	(209)

结构矿物学与矿物的结构分类

1.1 矿物结构与结构矿物学

矿物的结构是确定和描述矿物的最基本内容。无论是矿物的定义(现代矿物的定义是：自然作用形成的具有相对固定化学组成以及确定晶体结构的均匀固体)，或是矿物种的规定(矿物种：指具有一定化学组成和晶体结构的一种矿物)，都离不开矿物结构这个基本要素。那么，矿物结构指的是什么呢？从根本上来讲，矿物结构就是矿物内部原子(离子或分子)在三维空间排列的规律性。关于矿物晶体结构及其相关的问题，诸如结构的基本类型、结构的表达、结构的稳定性、结构与性质的关系等，我们将在后面章节进行系统描述。

显然，矿物结构及其相关问题，也是结构矿物学的主要研究内容。作为传统矿物学的一个基础性的分支学科，结构矿物学是随着矿物学的发展、尤其是矿物结构研究方法和技术的发展而发展的。尽管在历史文献中很少见到对结构矿物学学科性质及其研究内容的系统描述，但实际上人们已经接受了“结构矿物学就是研究矿物结构及其相关问题的学科”这样的事实。我们可以这样来定义和描述结构矿物学：结构矿物学是探索矿物晶体结构及其分类和表达，研究矿物结构与化学组成的关系，进而探讨矿物成分和晶体结构与矿物形态、物理化学性能、生成条件、应用等关系的一门学科。

从研究内容方面，我们认为结构矿物学所涉及的研究内容至少包括以下这些方面：(1) 矿物结构的表达，包括如何从方法学和实验技术手段等方面来确定矿物的晶体结构，以及如何更好地表达矿物的结构等；(2) 矿物的结构分类及其描述，如何从矿物结构角度对矿物进行有特色的分类并描述矿物的结构；(3) 矿物结构的稳定性，诸如哪些因素能影响矿物结构的稳定性，它们是如何影响结构稳定性的等；(4) 矿物结构与形态的关系，矿物结构是如何影响矿物的外观形态的，它们的内在本质是什么等；(5) 矿物结构与其物理化学性质的关系，结构性质；(6) 矿物结构的应用，沸石分子筛或八面体分子筛等都是经典的矿物结构的应用实例，如何更深入地将矿物结构特性与应用结合起来，是结构矿物学长远的任务。

1.2 矿物晶体化学分类

全世界已发现的矿物有 4000 多种。这些矿物各自均有自己特定的化学组成和晶体结构，从而表现出一定的形态及物理化学性质；同时，矿物之间经常由于化学组成和晶体结构上存在某些相似之处，也会表现出某些相似的特征。因此，要掌握矿物之间的共性与个性，揭示 4000 余种矿物之间的相互联系及其内在的规律性，必须对矿物进行合理的科学分类。这也是矿物学研究的基础课题之一。

虽然不少矿物学家从不同角度出發，提出了多种不同的矿物分类方案，如单纯以化学成分为依据的分类方案、以元素地球化学特征为依据的分类方案、以矿物成因为依据的分类方案等，但目前矿物学中广泛采用的是以矿物成分、晶体结构为依据的晶体化学分类方案，它既考虑了矿物化学组成的特点，也考虑了晶体结构的特点，在一定程度上也反映了自然界元素结合的规律，因此，也是目前的一种比较合理的分类方案。

按照晶体化学体系对矿物进行分类只是一个原则性的标准。不同的划分者在一些细节上会有一些差异。表 1-1 列出几种国内外广泛接受的经典晶体化学分类，其中王濮等仅划分出 4 大类，Strunz 则分为 10 大类，而 Dana 的划分则为 12 大类。

表 1-1 几种经典的矿物晶体化学分类

王濮等(1982)	Strunz(2001)	Dana(2002)
I. 单质及其类似物	I. 元素	I. 自然元素
II. 硫化物及其类似化合物	II. 硫化物和硫盐	II. 硫化物
III. 氧的化合物，含 氧化物 氢氧化物 硅酸盐 其他含氧盐等 12 类	III. 卤化物 IV. 氧化物、氢氧化物 V. 碳酸盐、硝酸盐 VI. 硼酸盐 VII. 硫酸盐(含钨酸盐、钼酸盐等) VIII. 磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐 IX. 硅酸盐 X. 有机化合物	III. 硫盐 IV. 氧化物、氢氧化物 V. 卤化物 VI. 碳酸盐 VII. 硝酸盐 VIII. 硼酸盐 IX. 磷酸盐 X. 硫酸盐 XI. 钨酸盐 XII. 硅酸盐
IV. 卤化物		

1.3 矿物的结构分类

矿物的分类随着历史的发展一直在变化，分类的标准也随着矿物科学的发展而不断变化。从根据实际用途到物理性质、到物理与化学相结合的方法、到化学方法，以及化学和结构相结合，每一种方法都向内部结构的方向更近一步。从结构角度对矿物进行分类实际上是个渐进的过程，在 1912 年第一个矿物的结构被实验测定之后，以矿物结构作为分类标准才开始被逐渐接受。结构的分类标准起初应用于一个有限的范围并取得了圆满成功，这就是硅酸盐矿物。

20 世纪 30 年代的硅酸盐的结构分类法与旧的化学分类法相比是一个更好的体系,并且很快被广泛采用。这种化学和结构相结合的分类方法也逐渐推广到矿物学的其他范围内,如卤化物、磷酸盐等其他含氧盐矿物。到 20 世纪 70 年代,由 Povarennykh(1972)系统地将这种化学和结构相结合的方法应用于全部矿物。王濮等人(1982)的《系统矿物学》也是基本沿用了这种矿物分类体系。

更进一步地,Lima-de-Faria 等人将上述的这种矿物分类思路推广到了整个无机物。他们认为,硅酸盐按结构分类的分类原则被证明是很有成效的,应该在整个矿物的分类中延续下来。因此,矿物的结构分类法必须在更普遍的范围内适用于整个无机物的结构分类,并且不与已被广泛接受的硅酸盐的结构分类法相矛盾。从 20 世纪 70 年代开始,他们便致力于这种分类方法的研究与实践,到 1994 年出版了专著 *Structural Mineralogy*,并且在 2004 年还出版了三卷本的 *Structural Classification of Minerals*。其主要贡献是:依据化学键的分布将矿物的结构划分为 5 个基本单元,即配位状(atomic)、岛状(group)、链状(chain)、层状(sheet)和架状(framework)。在每一基本单元中,都非常详尽地给出了各种典型结构的特征,包括图示和符号形式的表达。另一方面,作者详细区分了各种无机物的化学组成,从而构筑了一个“结构基本单元—化学组成”的二维空间,在一张表格上清楚表达了各种化学组成的化合物及其对应的基本结构特征。Lima-de-Faria 和 Figueiredo(1976)将提出的无机物晶体结构的结构分类法系统应用于 782 种典型的矿物,适用于大约 5000 种无机物的结构。

下面我们举例来说明这种分类及其表达。例如 TiO_2 包含了 3 个同质多像变体,分别是金红石、板钛矿和锐钛矿。传统的理解是,金红石为链状基型矿物,其结构中稍有畸变的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共棱沿 c 轴延伸;板钛矿是层状基型,可视为平行于 c 轴的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体锯齿形链在(100)面上连接成层;而锐钛矿则是架状基型的结构。而在 Lima-de-Faria 的分类系统中,其化学组成属于 $A_m B_n$ 型之 AX_2 ,其结构基本单元属于配位状。在表达形式上,金红石、板钛矿和锐钛矿分别表达为 $\text{Ti}^\circ[\text{O}_2]^h$ 、 $\text{Ti}^\circ[\text{O}_2]^{ch}$ 和 $\text{Ti}^\circ[\text{O}_2]^c$ 。其中的 Ti° ,代表的是 Ti 充填八面体(octahedron)空隙,中括号括起来的内容是阴离子或结构单元,上标 c , h 和 ch 分别表示立方最紧密堆积、六方最紧密堆积和四层式(如 ABAC...)的密堆积。从这种表达中我们可以很清楚地看到, TiO_2 的这 3 个同质多像变体,尽管 Ti 都是充填八面体空隙,但 O 的密堆积形式却有明显的差异。显然,Lima-de-Faria 的分类和描述比人们传统的理解更直观和更简洁。

但是,对于那些化学组成和结构单元较为复杂的矿物,则需要发明很多种符号来描述它们。例如,透辉石、硅灰石和蔷薇辉石均是传统理解的单链状硅酸盐矿物,但三种链的形式有区别。透辉石式单链重复周期约为 $5.2\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{ nm}=10^{-10}\text{ m}$),为两个四面体长度;硅灰石式单链则是 3 个四面体长度,周期约 $7.3\text{\AA}$,而蔷薇辉石式单链的周期更长,为 $12.5\text{\AA}$,相当于 5 个四面体长度才能重复。在表达形式上,Lima-de-Faria 给出的结构表达为: $\text{Ca}^{[8]}\text{Mg}^\circ \frac{1}{\infty} [\text{Si}_2^{\text{IV}}\text{O}_6]^{11}_{\text{IX}}$ (透辉石), $\text{Ca}^\circ \frac{1}{\infty} [\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_3]^{61}_{\text{III}}$ (硅灰石)和 $(\text{Mn},\text{Ca})^{[7]} (\text{Mn},\text{Ca})^\circ \frac{1}{4\infty} [\text{Si}_5^{\text{IV}}\text{O}_{15}]^{11}_{\text{V}}$ (蔷薇辉石)。如果初步了解了上述式子中字符的含义,那么我们就能从它们的结构化学式中了解到诸如阳离子配位数、占位情况、络阴离子重复方式、在三维空间的连续性等特征。

再来观察一个例子,那就是绿泥石。传统的描述是绿泥石 TOT·O 型的层状硅酸盐矿物,而按照 Lima-de-Faria 的描述,其结构化学式为:



上述的绿泥石结构的表述多少显得有点复杂了。更关键的问题在于,对上面几例链状和层状硅酸盐而言,它们的化学组成和结构还不算十分复杂。倘若是组成和结构更复杂的矿物,那么恐怕需要更复杂的表达式了。这也许就是 Lima-de-Faria 倡导的“纯”结构分类法没有普及开来的根本原因。

从发展的眼光看,人们描述矿物结构,从早期的原子(离子)堆积,到稍后的基本结构单元(如 $[\text{SiO}_4]$ 配位多面体及其组成的各种硅氧骨干),乃至后来的辉石和闪石矿物结构中的“束”(既包含硅氧四面体单元,也包括阳离子八面体单元作为结构基元)以及以“云辉闪石”结构为代表的“多体”,这实际上反映人们认识矿物结构的视角在变化。人们认识矿物结构正趋向于更综合、更直观、更简洁的方向前进。

1.4 本书采用的矿物分类体系

本书描述了近 200 种矿物的晶体结构。为了更加突出矿物的结构,我们特意强调了矿物的“结构基型”,并将它作为划分亚类的依据。这一点也与王濮等人的《系统矿物学》一致。本书采用的矿物分类原则和体系如下:

(1) 首先根据化学键类型将矿物分为 7 大类:自然元素及其类似物,硫化物及其类似化合物,氧化物和氢氧化物,硅酸盐,其他含氧盐,卤化物,有机矿物。其顺序按照化学键型,从金属键-共价键型、离子键-共价键型、离子键型和分子键型编排。其中硅酸盐大类按照以往的晶体化学分类,应属于含氧盐矿物大类,由于其结构的代表性以及矿物的重要性,在此单独划分成一大类。这与国际上普遍接受的 Strunz 和 Dana 的矿物分类一致。

(2) 在大类中,依据阴离子或络阴离子的不同划分为类。

(3) 在类中,根据最强键的分布和原子或配位多面体连接形式所决定的结构基型(详细描述参见 3.2 节)划分为如下 7 个亚类:配位基型,岛状基型,环状基型,链状基型,层状基型,架状基型,过渡基型。

(4) 在亚类之下划分为族。族是由成分和结构相似的矿物种构成,一般它们的阳离子或原子的配位数相同,配位多面体的连接方式也基本相同;晶体结构相似或等同。

(5) 在族以下是矿物种。矿物种是具有一定的晶体结构和化学组成的。这里的“一定”具有相对意义:对于结构而言,其晶胞参数可以有小的变化,但其空间群不能改变;对于成分而言,可能由于类质同像等因素的影响,化学组成可以在一定范围内有较大的变化。此外,如果一个矿物在其次要化学成分、物理性质或形态等方面出现较明显变异时,可分出亚种或变种。

本书采用的矿物分类体系见表 1-2。

表 1-2 矿物大类、类和亚类的划分

大 类	类	亚 类
1. 自然元素及其类似物	单质 碳化物、硅化物、磷化物	
2. 硫化物及其类似化合物		
3. 氧化物和氢氧化物	氧化物 氢氧化物和含水氧化物氢氧化物	配位基型 岛状基型 环状基型 链状基型 层状基型 架状基型 过渡基型
4. 硅酸盐		
5. 其他含氧盐	硼酸盐 磷酸盐、砷酸盐和钒酸盐 钨酸盐、钼酸盐和铬酸盐 硫酸盐 碳酸盐 硝酸盐	
6. 卤化物		
7. 有机矿物		

矿物结构中的化学键和配位多面体

2.1 化学键和晶格类型

在晶体结构中,原子(离子、离子团、分子)相互之间必须以一定的作用力相维系才能使它们处于平衡位置,从而形成稳定的结构。原子之间的这种维系力,称为键。当原子之间通过化学结合力相维系时,一般就称为形成了化学键。但由于各原子得失电子的能力(电负性)不同,因而在相互作用时可以形成不同的化学键。典型的化学键有三种:离子键、共价键和金属键。另外,在分子之间还普遍存在着范德华键、氢键、盐键等非化学性的且较弱的相互吸引作用,为和上述典型化学键相区别,通常称之为分子间键。值得注意的是,晶体中的化学键往往都或多或少具有过渡性质,即便通常被认为是具典型离子键的 NaCl 晶体中,据测定仍含有少量的共价键成分。

晶体的键性不仅是决定晶体结构的重要因素,而且也直接影响着晶体的物理性质。具有不同化学键的晶体,在晶体结构和物理性质上都有很大的差异。反之,各种晶体,其内部质点间的键性相同时,在结构特征和物理性质方面常常表现出一系列的共同性。因此,通常根据晶体中占主导地位的键的类型,将晶体结构划分为不同的晶格类型。

2.1.1 离子键和离子晶体

由于静电引力(库仑引力)作用,正负离子之间相互吸引,但在足够近的时候产生排斥力,当达平衡状态的时候,便是离子键。离子键无方向性,无饱和性,电负性差值较大。离子键强度是用晶格能这个参数来表征的,定义为 1 摩尔(mol)正负离子从相互分离的气态合成 1 摩尔离子晶体时所释放的能量。图 2-1 示意了 Na^+ 和 Cl^- 键合为 NaCl 晶体时电子转移的情形。

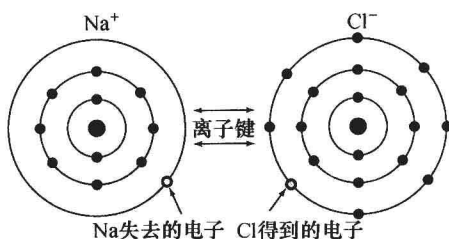


图 2-1 NaCl 晶体中的电子转移

以离子键为主要键性的晶体称为离子晶体。在离子晶体的晶格中,离子间的相互配置方式,一方面取决于阴、阳离子的电价是否相等,另一方面取决于阳、阴离子的半径比值。通常阴离子呈密堆积,阳离子充填于其中的空隙,并具有较高的配位数。鲍林规则(见 4.1 节)是判断离子晶体结构稳定性的规则。

离子晶格中,质点间的电子密度很小,对光的吸收较少,易使光通过,从而导致晶体在物理性质上表

现为低的折射率和反射率,透明或半透明,具非金属光泽和不导电(但熔融或溶解后可以导电)等特征。由于离子键的键强比较大,所以晶体的膨胀系数较小。但因为离子键强度与电价的乘积成正比,与半径之和成反比,因此,晶体的机械稳定性、硬度和熔点等有很大的变化范围。

2.1.2 共价键和共价晶体

共价键的形成是由于原子在相互靠近时,原子轨道相互重叠,组合成分子轨道,原子核之间的电子云密度增加,电子云同时受到两核的吸引,因而使体系的能量降低。这种以共用电子对的方式所成的键叫共价键。典型共价键原子的外层电子构型为 8 或 18 个电子,其电子云是相互交叠的,电负性差值较小。共价键具有方向性和饱和性,其本质远比离子键复杂,需要用量子力学理论、价键理论或分子轨道理论等进行解释。图 2-2 是氧原子共用 2p 电子而形成氧分子的示意图。

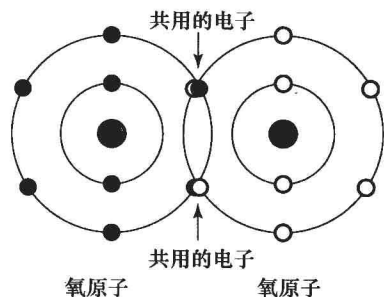


图 2-2 两个氧原子共用电子形成氧分子

在共价晶体中,由于共价键的方向性和饱和性,一般难以呈最紧密堆积,配位数也较低。共价晶体中既无自由电子,又无离子,故一般为绝缘体;共价晶体对光具有较大折射系数及大的吸收系数;由于共价键强度很大,因而共价晶体很坚固,熔点和硬度也比较高;当共价晶体中仅含有成对的电子时,这些晶体即不具有磁力矩,是抗磁性的。金刚石是典型的共价晶体,尽管其中的 C 原子排列并不紧密(空间利用率仅 34.01%),但由于坚固的 C—C 共价键且它们在三维空间均匀分布,使得它是迄今发现的自然界中硬度最高的晶体。

2.1.3 金属键和金属晶体

在金属晶体中,金属原子失去其外层价电子而成为金属阳离子,阳离子如刚性球体排列在晶体中,电离下来的电子可在整个晶体范围内在阳离子堆积的空隙中“自由”地运行,称为自由电子。阳离子之间固然相互排斥,但运动的自由电子能吸引晶体中所有的阳离子,把它们紧紧地“结合”在一起。这种键合力就称为金属键。解释金属晶体和金属键的性质,一般采用经典的“自由电子理论”和建立在量子力学之上的“能带理论”。

金属晶体与离子晶体的不同之处在于:离子晶体中有阴、阳两种离子,而在金属晶体中却只有阳离子,阴离子的作用被自由电子所代替。金属键也不同于共价键,金属中的自由电子并不像共价键那样仅属于某些固定原子所占有,而是属于整个晶体中所有的原子,只不过在一瞬间围绕某一原子运动而已。

根据上面描述可以看出,金属键没有方向性和饱和性,所以,金属离子具有排列方式简单,重复周期短,配位数大和密度高等特征,其格子可看成是等大球密堆积而成(参见 2.2 节)。由于金属键是作用在整个晶体中的,故阳离子堆积层虽然发生错动,但不致断裂。因此,金属一般有较好的延展性和可塑性。还由于自由电子几乎可以吸收所有波长的可见光,随即又发射出来,因而使金属具有通常所说的金属光泽且一般是不透明的。自由电子的弥散,也就导致了金属晶体具有很高的电导率与热导率。