普通高等教育地质矿产类规划教材

# 结晶学及矿物学

上册（第三版）

潘兆橹　主编

地质出版社

124386
P57
017(3)

普通高等教育地质矿产类规划教材

(SY31/36) SY31/06

# 结晶学及矿物学

## 上 册

（第 三 版）

中国地质大学 潘兆橹主编

潘兆橹 赵爱醒 潘铁虹 编

石油0117261

地质出版社

·北 京·

## 内 容 提 要

本教材在1984版第二版规划教材的基础上进行了必要的删简、补充和调整，在上册删简了矿物简易化学试验等内容，调整了X射线分析等章节，增加了准晶和配位场、分子轨道、能带等理论知识及晶格缺陷等内容；在下册加强了某些重点矿物近年来研究的新进展和矿物的开发应用；使之更适用于当前教学并正确地反映了矿物学发展的现状。

本教材分上、下两册：上册包括结晶学基础和矿物通论；下册包括矿物各论和矿物的共生组合。

本教材供地质矿产勘查、地质学等专业教学用，约120学时。

*　　*　　*

本书由地质矿产部结晶学及矿物学课程教学指导委员会副主任戈定夷主审，同意作为普通高等教育地质矿产类规划教材出版。

*　　*　　*

**图书在版编目(CIP)数据**

结晶学及矿物学　上册/潘兆橹编．-3版．-北京：地质出版社，1998.8 重印普通高等教育地质矿产类规划教材

ISBN 7-116 01333-4

Ⅰ．结…　Ⅱ．潘…　Ⅲ．①结晶-高等教育-教材②矿物学-高等教育-教材　Ⅳ．P57

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第16214号

**地质出版社出版**

(100083 北京海淀区学院路29号)

责任编辑：杨洪钧

*

河北香河印刷厂印刷　新华书店总店科技发行所发行

开本：787×1092 1/16　印张：15.125　插页：2页　字数：354000

1993年10月北京第3版·1998年8月河北第二次印刷

印数：4001—9000册　定价：11.60元

ISBN 7-116-01333-4

P·1103

(凡购买地质出版社的图书，如有缺页、倒页、脱页者，本社发行处负责调换)

# 前　言

本书第一版出版于 1979 年。第二版上下册分别于 1984 年 11 月和 1985 年 5 月出版，距今已有八年之久。为了适应学科发展和教学改革的进程，编写新的第三版势在必行。

本版以 1988 年地质矿产部矿物学课程教学指导委员会制定的“教学基本要求”为主要依据，并参考了近年教学实践经验进行编写。

为了适应国内各校多年来固有的教学安排，本版在体系上与上版比较未做大的变动，但对章节进行了增删和调整。

在编写内容上注意到与当前学科的发展和教学新要求相适应。如在上册中增加了准晶的概念；加强了晶体结构微观研究内容和矿物物理基础。在下册的矿物各论中，对某些重点矿物种增补了当前研究新进展的介绍；加强了标型特征和矿物开发应用的阐述，使之与现代矿物学分支成因矿物学和应用矿物学更好地接轨。

为适应在教学计划中学时的减少，在字数方面适当作了缩减，并注意了文图的易读性。

本书上册第一部分第一章至第七章；下册第二部分的第七章和第十一章的硅酸盐概述、第三亚类层状结构硅酸盐；由潘兆橹执笔。上册第二部分第一章至第六章；下册第八章、第九章、第十一章第四亚类架状结构硅酸盐、第十二章第三类和第四类、第十三章；由赵爱醒执笔。上册第一部分第八、九章；下册第十章，第十一章第一、二亚类岛状、链状结构硅酸盐，第十二章第二、五、六、七类；由潘铁虹执笔。全书由潘兆橹统稿，赵爱醒负责编写的组织工作并整理了全书的图件。中国地质大学（武汉）绘图室方敏等同志清绘了部分图件，矿物教研室、教材科给予了热情的支持，地质出版社教材室主任杨洪钧同志给予了深切的关怀与帮助，成都理工学院戈定夷教授审阅了书稿，于此一并致谢。

编　者

1993 年 5 月

# 第一版（试用教材）前言

本教材系根据国家地质总局1977年9月召开的地质教材会议的决定编写的，供高等院校地质、勘探专业结晶学及矿物学课程使用；总学时数为150学时。

由于目前尚无统一的教学大纲，在编写前我们草拟了编写提纲函寄有关兄弟院校，征求了宝贵的意见。

本教材以北京地质学院（现武汉地质学院）矿物教研室历年编写的结晶学及矿物学为主要蓝本，其中矿物各论部分系根据我室所编“系统矿物学”一书的初稿缩编而成。在编写过程中还参阅了部分兄弟院校的教材和近年来出版的有关图书资料。

本教材共分上、下两册。上册包括第一部分结晶学基础和第二部分矿物学：第一篇矿物通论；下册为第二部分第二篇矿物各论。

本教材由我室结晶学及矿物学教材编写小组负责编写。结晶学基础、矿物的分类及命名及硅酸盐概述由潘兆橹执笔；矿物学绪论、矿物的化学成分、矿物的物理性质、矿物的鉴定法和研究法、矿物鉴定简表、矿物名称索引和架状硅酸盐由邵洁涟执笔；矿物的形态、矿物的成因和链状硅酸盐由陈升平执笔；其余全部矿物各论由赵爱醒执笔。陈代璋负责拍摄照片；周春荣、唐远清负责图件的清绘；刘淑贞、朱宝华参加了图件的植字工作；在编写过程中教研室的同志们特别是“系统矿物学”编写小组给予了大力支持和协助。初稿完成后由潘兆橹、邵洁涟进行了统一修改定稿。但由于交稿时间十分仓促，且限于编者水平，内容错误不当之处在所难免，希望使用本教材的同志们提出宝贵的意见，以便修订时改正。

武汉地质学院矿物教研室

1978年8月

# 第二版前言

本教材系根据1980年地质部地质基础课教材编审委员会会议的决定而修编的，供高等院校地质、勘探等专业结晶学及矿物学课程使用；总学时数为140—150学时。

本教材是在1979年版的基础上修编的。在修编前曾草拟修编大纲征求有关兄弟院校的意见。初稿完成后送成都地院戈定一主审，并在地质矿产部矿物学教材编审委员会1982年12月第三次会议上进行了认真的审阅和讨论。又于1983年8月在北京由成都地院戈定一、河北地院邵克忠、匡瑞亭、桂林地院邓经石等同志组成的复审小组作了细致的审定。

本教材共分上、下两册。上册包括第一部分结晶学基础和第二部分矿物学第一篇矿物通论。下册为第二部分矿物学第二篇矿物各论。

本教材由我室潘兆橹教授主编。在修编过程中，邵洁涟副教授曾做了部分组织工作。结晶学基础（晶体的形成一章除外）、矿物的分类及命名、硅酸盐通论由潘兆橹执笔；晶体的形成、石英族、似长石由王文魁执笔；矿物学绪论由王根元执笔；矿物的形态、矿物的物理性质、矿物的鉴定法和研究法由邵洁涟执笔；矿物的化学成分、岛状及层状结构硅酸盐、长石族、硼酸盐、磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐、硫酸盐、硝酸盐、卤化物由叶振寰执笔；矿物的成因、氧化物和氢氧化物、辉石族、碳酸盐、钨酸盐、钼酸盐、矿物的共生组合由王顺金执笔；角闪石族由陈升平执笔；自然元素、硫化物及其类似化合物由赵爱醒执笔。图件清绘由我院绘图室王润斋、彭泥泥、吴继红、林露西、方敏及我院研究生部绘图室的同志们承担。邵郊居、陈代璋担负了个别照相工作。在修编过程中教研室的同志们曾大力支持，做了不少工作。修编稿完成后由主编潘兆橹统一修改定稿，赵爱醒担任了图件的统一整理工作。由于时间紧迫，且限于编者水平，内容错误或不当之处在所难免，衷心希望使用本教材的同志们提出宝贵的意见，以便修订时改正。

武汉地质学院矿物教研室

1984年2月

# 目 录

## 第一部分 结晶学基础


**第一章 绪论**……（3）
一、晶体、非晶质体与准晶体……（3）
二、空间格子……（4）
三、晶体的基本性质……（6）
四、结晶学的主要研究内容……（8）
**第二章 晶体的形成**……（10）
一、晶体形成的方式……（10）
二、晶核的形成……（11）
三、晶体的生长……（11）
四、晶面的发育……（13）
五、影响晶体生长的外部因素……（15）
六、晶体的溶解与再生……（16）
七、人工合成晶体……（17）
**第三章 晶体的测量与投影**……（19）
一、面角守恒定律……（19）
二、晶体测量……（19）
三、晶体的投影……（22）
**第四章 晶体的对称**……（27）
一、对称的概念……（27）
二、晶体对称的特点……（27）
三、对称操作和对称要素……（28）
四、对称要素的组合……（34）
五、对称型及其推导……（35）
六、晶体的分类……（38）
七、五次对称轴、二十面体与准晶……（51）
**第五章 晶体定向、晶面符号与晶带**……（54）
一、晶体定向……（54）
二、晶面符号……（56）
三、晶棱符号、晶带与晶带定律……（58）
**第六章 单形和聚形**……（61）
一、单形……（61）
二、聚形……（73）

三、各晶系晶体定向及单形分述……(74)
**第七章　晶体的规则连生**……(84)
一、平行连生……(84)
二、双晶……(85)
三、浮生……(93)
四、晶体规则连生的微观研究……(94)
**第八章　晶体结构的几何理论及晶格缺陷**……(95)
一、十四种空间格子……(95)
二、空间格子中行列和面网的符号和点的坐标……(99)
三、晶体内部结构的对称要素……(101)
四、空间群……(102)
五、等效点系……(105)
六、晶格缺陷……(112)
**第九章　晶体化学**……(120)
一、原子和离子半径……(120)
二、紧密堆积原理……(121)
三、配位数和配位多面体……(125)
四、键型与晶格类型……(128)
五、晶体场理论……(133)
六、配位场理论及分子轨道理论……(141)
七、能带理论简介……(147)
八、晶体结构类型及典型结构……(150)
九、类质同像……(152)
十、型变（晶变）现象……(156)
十一、同质多像……(156)
十二、多型……(158)
十三、晶体结构的有序—无序……(160)

## 第二部分　矿　物　学

### 第一篇　矿物通论

**第一章　绪论**……(165)
一、矿物和矿物学的概念……(165)
二、矿物学发展简史……(166)
三、矿物学与其它学科的关系……(167)
**第二章　矿物的化学成分**……(169)
一、地壳的化学成分……(169)
二、元素的离子类型……(171)
三、矿物化学成分的变化……(172)
四、胶体矿物的成分……(173)

五、矿物中的水……(175)
六、矿物的化学式及其计算……(176)
七、矿物组分在三角图上的表示方法……(179)
**第三章　矿物的形态**……(181)
一、矿物的单体形态……(181)
二、矿物的集合体形态……(187)
**第四章　矿物的物理性质**……(191)
一、矿物的光学性质……(191)
二、矿物的力学性质……(198)
三、矿物的密度和相对密度……(204)
四、矿物的磁性……(206)
五、矿物的电学性质……(207)
六、矿物的放射性……(208)
**第五章　矿物的成因**……(210)
一、形成矿物的地质作用……(210)
二、矿物的标型特征和标型矿物……(215)
三、矿物的生成顺序和世代；矿物的组合、共生和伴生……(216)
四、矿物的变化……(218)
**第六章　矿物的分析测试方法**……(219)
一、矿物样品的采集及分选……(219)
二、化学分析……(220)
三、光谱类分析……(220)
四、电子探针分析……(222)
五、电子显微镜观测……(224)
六、X射线分析……(225)
七、穆斯堡尔谱……(230)
八、相衬显微镜观测……(230)
九、热分析法……(232)

# 第一部分

# 结晶学基础

https://www.dgxp.com/

# 第一章 绪 论

自然界的矿物一般都是天然晶体。研究矿物将涉及晶体许多固有的特性和结晶学法则与定律。因此，学习矿物学必须具备结晶学的基础。

本章将首先对晶体及结晶学作概略介绍。

## 一、晶体、非晶质体与准晶体

在古代，无论中外，都把具有几何多面体形态的水晶（石英 $SiO_2$ 图 Ⅰ—1—1 *a*）称为晶体。后来，这一名辞推广了，凡是天然具有（非人工琢磨面成）几何多面体形态的固体，例如图Ⅰ—1—1 所示的石盐、方解石和磁铁矿等，都称为晶体。显然，这种认识还并不全面。例如，同样是一种物质石英，它既可以呈多面体形态的水晶而存在，也可以呈外形不规则的颗粒而生成于岩石之中。这两种形态的石英，从本质上来说是一样的。由此可见，自发形成几何多面体形态，只是晶体在一定条件下的一种外在表现。晶体的本质必须从它的内部去寻找。

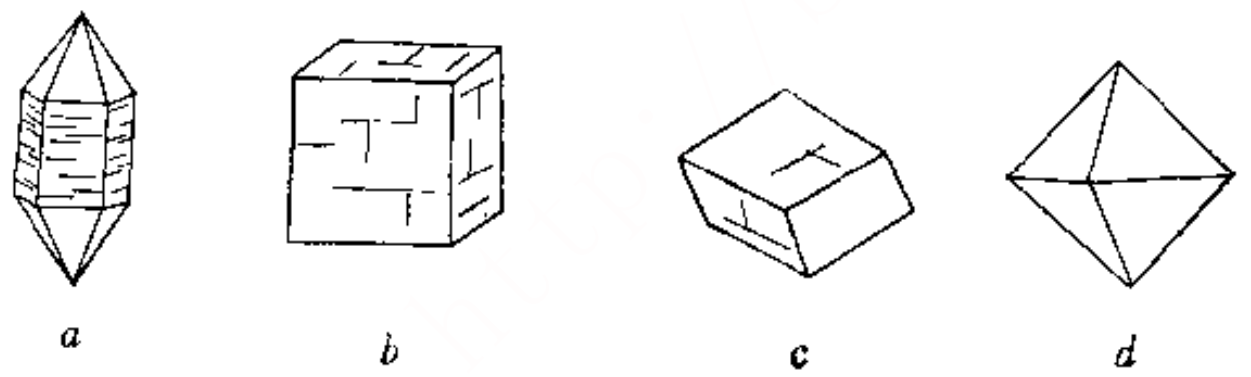



图 Ⅰ—1—1 石英 $SiO_2$(*a*)、石盐 NaCl(*b*)、方解石 $CaCO_3$(*c*)和磁铁矿 $Fe_3O_4$(*d*)晶体

近代应用X射线分析，揭示了大量晶体的内部结构。现已证明，一切晶体，不论其外形如何，它的内部质点（原子、离子或分子）都是作规律排列的。这种规律表现为质点在三维空间作周期性的平移重复，从而构成了所谓的格子构造（这一点将在下节详述）。因此，按照现代的概念，凡是质点作规律排列具有格子构造的物质即称为结晶质，结晶质在空间的有限部分即为晶体。由此，我们可以对晶体作出如下定义：晶体是具有格子构造的固体。

与上述情况相反，有些状似固体的物质如玻璃、琥珀、松香等，它们的内部质点不作规则排列，不具格子构造，称为非晶质或非晶质体。从内部结构的角度来看，非晶质体中质点的分布颇类似于液体。非晶质体与晶体的结构的不同之点，图解式地示意图Ⅰ—1—2。从图中可以看出，在晶体（图Ⅰ—1—2 *a*）中一种质点（黑点）周围的另一种质点（小圆圈）的排列是一样的，即每个黑点都被分布子三角形顶点的三个圆圈所围绕，而每个圆圈均居于以两个黑点为端点的直线的中央，这种规律叫做近程规律或短程有序。不得如此，还可以看出，每种质点（黑点或圆圈）在整个图形中各自都呈现规律的周期性重复。把周期重复的点用直线联结起来，可获得平行四边形网格。可以想像，在三维空间，这种网格

将构成空间格子（参看图Ⅰ—1—4）。这种在图形中贯彻始终的规律称为远程规律或长程有序。但在非晶质体如玻璃体（图Ⅰ—1—2 *b*）中，质点虽然可以是近程有序的（每一黑点为三个圆圈围绕），但不存在长程有序。在气体中则既不存在长程有序，也不存在近程有序。

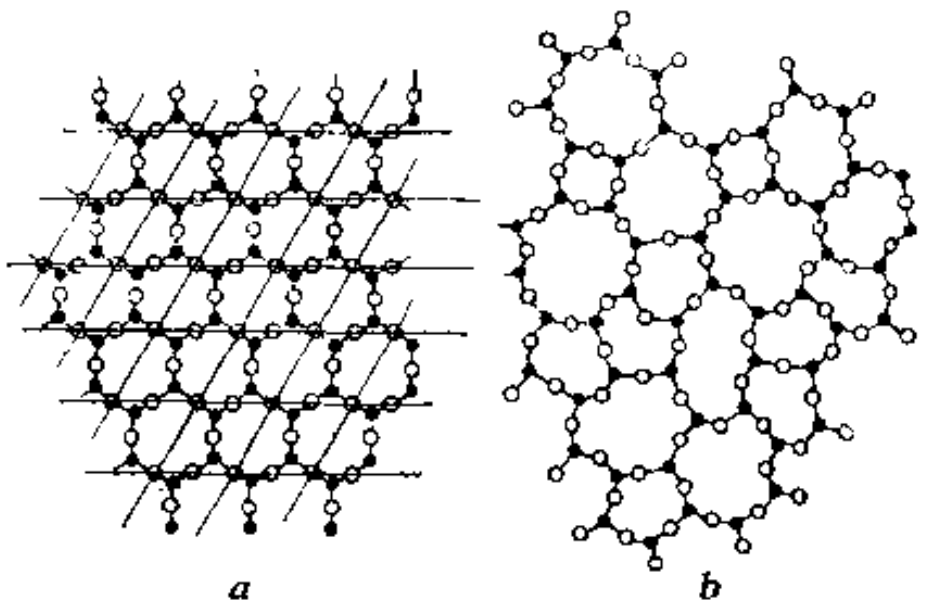



图 Ⅰ—1—2 晶体（*a*）与非晶质体（*b*）结构示意图

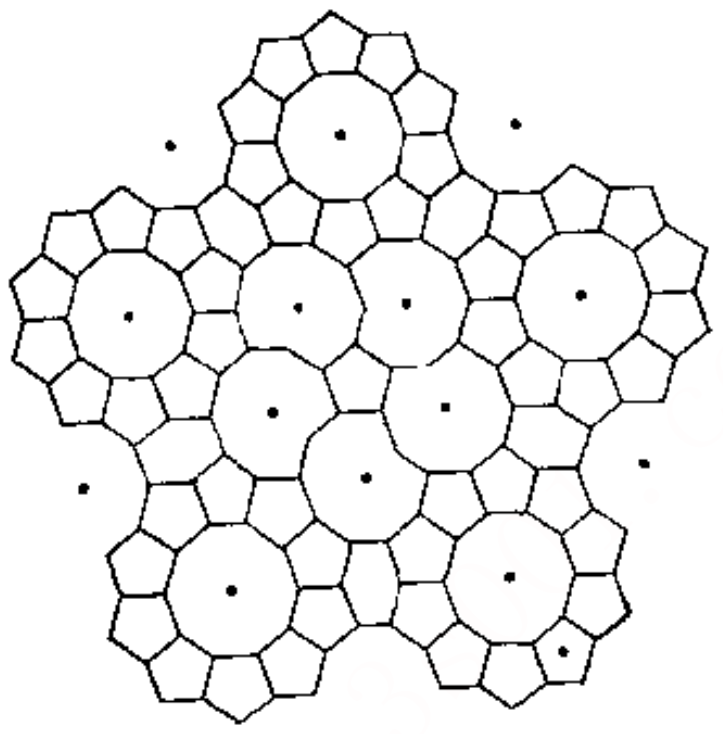


图 Ⅰ—1—3 具五次对称轴定向长程有序但无重复周期的图形

1985 年在电子显微镜研究中，发现了一种新的物态，其内部结构的具体形式虽然仍在探索之中，但从其对称性（见第四章）可知，其质点的排列应是长程有序，但不体现周期重复，即不存在格子构造，人们把它称为准晶体。图Ⅰ—1—3 绘出一种长程有序但不具周期重复的几何图形。

综上所述，可知根据质点排列的是否长程有序和是否存在周期重复（格子构造）可以把晶体、非晶质体和准晶体区别开来。还应指出的是在自然界还存在一些呈胶凝体状态的矿物，虽然其微粒通常是结晶质的，但由于颗粒太细，在一般显微镜下不易区分，而颗粒间又呈不规则排列，因此，它不具有规则的外形，在X射线衍射、光学性质等一系列性质上的表现也与非晶质类似。胶体状态不稳定，可逐渐向显微镜下可以辨识的隐晶质乃至显晶质转化，如玻璃的脱玻化。

由上述对晶体本质的认识，可知晶体并不罕见，其分布是十分广泛的。自然界的矿物、岩石以及砂粒与土壤，实验室的多种药品与试剂，建筑用的钢材，日用陶瓷，以至食用的糖和盐都是晶体。各类晶体形态复杂多样，大小悬殊。例如有的矿物晶体可重达百吨，直径数十米；有的则需要借助显微镜，甚至电子显微镜或X射线分析方能识别。

## 二、空 间 格 子

晶体的本质在于内部质点在三维空间作平移周期重复。空间格子是表示这种重复规律的几何图形。

兹以氯化铯（CsCl）的晶体结构（图Ⅰ—1—4）为例。在图Ⅰ—1—4 *a* 中，双圈与黑点分别表示 $Cl^-$ 和 $Cs^+$ 离子的中心。可以看出，无论 $Cl^-$ 离子或 $Cs^+$ 离子在晶体结构的任

一方向上都是每隔一定的距离重复出现一次。为了进一步揭示这种重复规律，我们可以对它作某种抽象。先在结构中选出任一几何点，这个点取在$Cl^-$离子中心或$Cs^+$离子中心，或者取它们之间的任意一点都可以，然后在结构中找出与此点相当的几何点(相当点)。相当点的条件是：如果原始的几何点是取在质点的中心，则相当点所占的质点的种类应是相同的，也就是占据同种质点的中心；其次是这些质点周围的环境以及方位应是相同的，也就是说这些质点周围相同的方向上要有相同的质点。在氯化铯 CsCl 的晶体结构中，若原始点选在 $Cl^-$ 离子的中心，则相当点的分布如图 I —1—4 *b*；显然，如果把原始点选在 $Cs^+$ 离子中心或其他任何地方，找出的相当点的分布也同样如图 I —1—4 *b* 所示。

由此可见，相当点的分布可以体现晶体结构中所有质点的平移重复规律。连结三维空间的相当点，即获得空间格子，其一般形式如图 I —1—5 所示。为了研究晶体内部质点的重复规律而不受晶体大小的限制，我们设想空间格子为无限图形。

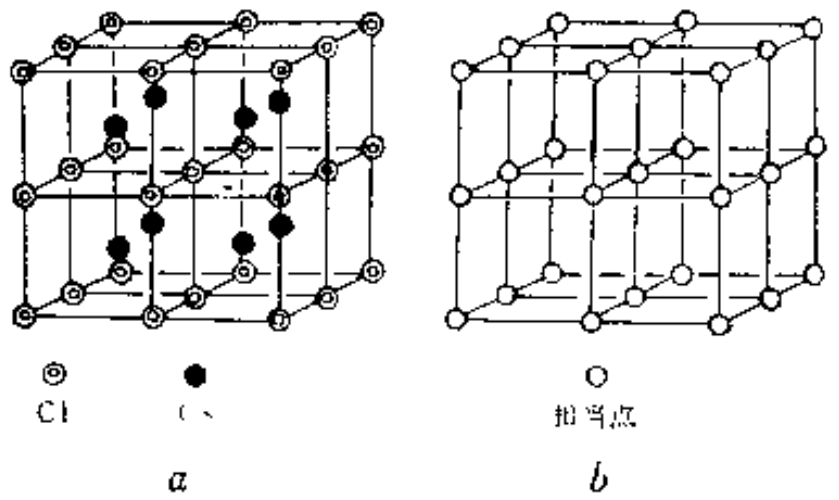



图 I —1—4 氯化铯的晶体结构（*a*）与空间格子（*b*）

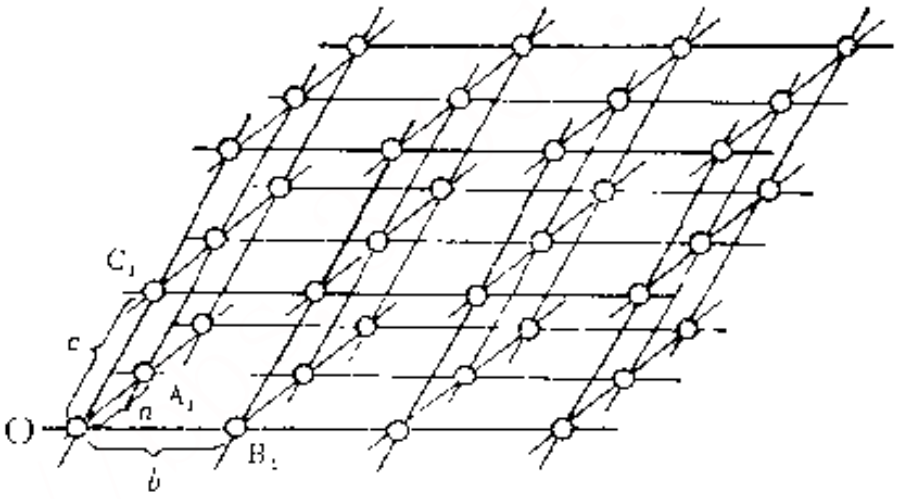



图 I —1—5 空间格子

空间格子有如下几种要素：

**1．结点**

结点是空间格子中的点，它们代表晶体结构中的相当点。在实际晶体中，在结点的位置上可为同种质点所占据。但就结点本身而言，它们并不代表任何质点，它们只有几何意义，为几何点。

**2．行列**

结点在直线上的排列即构成行列（图 I —1—6）。空间格子中任意两个结点联结起来就是一条行列的方向。行列中相邻结点间的距离称为该行列的结点间距（如图 I —1—6 中的 *a*）。在同一行列中结点间距是相等的，在平行的行列上结点间距也是相等的；不同方向的行列，其结点间距一般是不等的，某些方向的行列上结点分布较密，而另一些则较稀（参看图 I —1—5）。

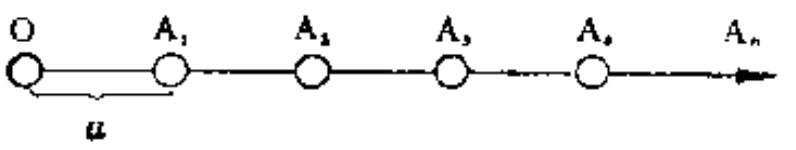



图 I —1—6 空间格子的行列

**3．面网**

结点在平面上的分布即构成面网（图 I —1—7）。空间格子中不在同一行列上的任意三个结点就可以决定一个面网的方向，换句话说，也就是任意两个相交的行列就可决定一个面网。面网上单位面积内结点的密度称为网面密度。相互平行的面网，网面密度相同，

互不平行的面网，网面密度一般不同。

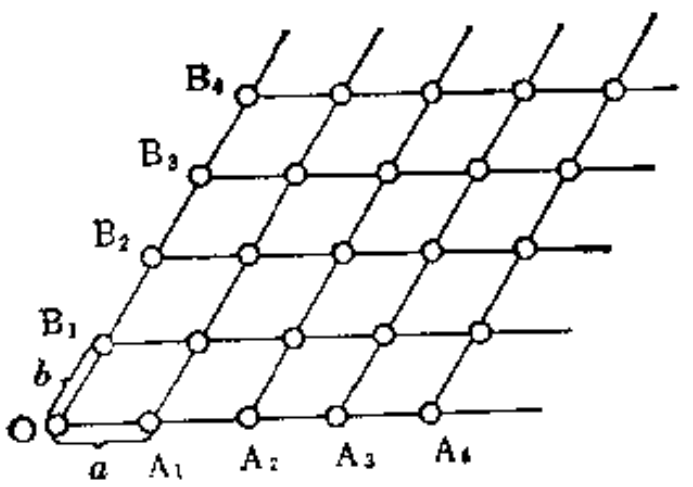



图 Ⅰ—1—7 空间格子的面网

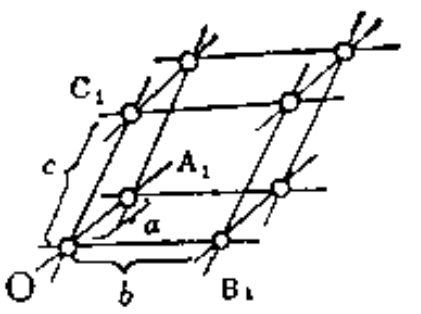



图 Ⅰ—1—8 平行六面体
（与图Ⅰ—1—5 参照）

**4．平行六面体**

从三维空间来看，空间格子可以划出一个最小重复单位，那就是平行六面体（图Ⅰ—1—8）。它由六个两两平行而且相等的面组成。实际晶体结构中所划分出的这样的相应的单位，称为晶胞。整个晶体结构可视为晶胞在三维空间平行地、毫无间隙地重复累叠。晶胞的形状与大小，则取决于它的三个彼此相交的棱的长度（图Ⅰ—1—8 中的 $a$、$b$、$c$）和它们之间的夹角（详见第七章）。

## 三、晶体的基本性质

由于晶体是具有格子构造的固体。因此，也就具备着为晶体所共有的、由格子构造所决定的基本性质。现简述如下。

**1．自限性**

自限性是指晶体在适当条件下可以自发地形成几何多面体的性质。由图Ⅰ—1—1 可以看出晶体为平的晶面所包围，晶面相交成直的晶棱，晶棱会聚成尖的角顶。

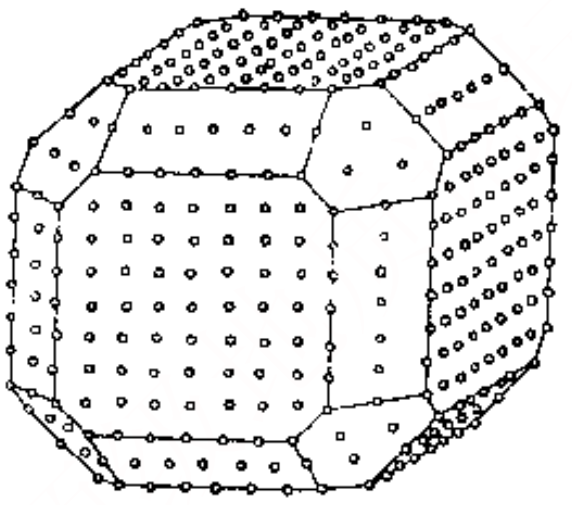


图 Ⅰ—1—9 晶面、晶棱、角顶与面网、行列、结点的关系的示意图

晶体的多面体形态，是其格子构造在外形上的直接反映。晶面、晶棱与角顶分别与格子构造中的面网、行列及结点相对应，它们之间的关系示意地表示于图Ⅰ—1—9。

晶体多面体形态受格子构造制约，它服从于一定的结晶学规律。

**2．均一性**

因为晶体是具有格子构造的固体，在同一晶体的各个不同部分，质点的分布是一样的，所以晶体的各个部分的物理性质与化学性质也是相同的，这就是晶体的均一性。

但必须指出的是，非晶质体，也具有其均一性。如玻璃的不同部分折射率、膨胀系数、导热率等等都是相同的。但是如前所述，由于非晶质的质点排列不具有远程规律，即不具有格子构造，所以其均一性，是统计的、平均近似的均一，称为统计均一性；而晶体

的均一性是取决于其格子构造的，称为结晶均一性。两者有本质的差别，不能混为一谈。液体和气体也具有统计均一性。

**3．异向性（各向异性）**

同一格子构造中，在不同方向上质点排列一般是不一样的，因此，晶体的性质也随方向的不同而有所差异，这就是晶体的异向性。如矿物蓝晶石（又名二硬石）的硬度，随方向的不同而有显著的差别（图Ⅰ—1—10），平行晶体延长的方向（图Ⅰ—1—10 中的 AA）可用小刀刻动，而垂直于晶体延长的方向（图 Ⅰ—1—10 中的 BB）则小刀不能刻动。又如云母、方解石等矿物晶体，具有完好的解理，受力后可沿晶体一定的方向，裂开成光滑的平面。在矿物晶体的力学、光学、热学、电学等性质中，都有明显的异向性的体现，这些将在矿物的物理性质一章中叙述。此外，如晶体的多面体形态，也是其异向性的一种表现。

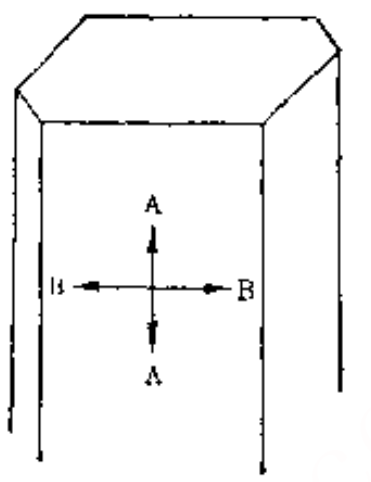


图 Ⅰ—1—10 蓝晶石晶体的硬度 AA 与 BB 方向硬度不同

非晶质体一般是具等向性的，其性质不因方向而有所差别。

**4．对称性**

晶体具异向性，但这并不排斥在某些特定的方向上具有相同的性质。在晶体的外形上，也常有相等的晶面、晶棱和角顶重复出现。这种相同的性质在不同的方向或位置上作有规律地重复，就是对称性。晶体的格子构造本身就是质点重复规律的体现。对称性是晶体极重要的性质，是晶体分类的基础，我们将以专门的章节加以讨论。

**5．最小内能**

在相同的热力学条件下晶体与同种物质的非晶质体、液体、气体相比较，其内能最小。所谓内能，包括质点的动能与势能（位能）。动能与物体所处的热力学条件有关，温度越高，质点的热运动越强，动能也就越大，因此它不能直接用来比较物体间内能的大小。可能用来比较内能大小的只有势能，势能取决于质点间的距离与排列。

晶体是具有格子构造的固体，其内部质点是作有规律的排列的，这种规律的排列是质点间的引力与斥力达到平衡的结果。在这种情况下，无论使质点间的距离增大或缩小，都将导致质点的相对势能的增加。非晶质体、液体、气体由于它们内部质点的排列是不规律的，质点间的距离不可能是平衡距离，从而它们的势能也较晶体为大。也就是说在相同的热力学条件下，它们的内能都较晶体为大。实验证明，当物体由气态、液态、非晶质状态过渡到结晶状态时，都有热能的析出；相反，晶格的破坏也必然伴随着吸热效应。

现在我们把晶体的加热曲线（图Ⅰ—1—11）和非晶质的加热曲线（图Ⅰ—1—12）对比如下。

当晶体加热时，起初温度是随着时间逐渐上升的。当达到某一温度，晶体开始熔解，同时温度的上升停顿了，此时所加的热量，用于破坏晶体的格子构造。直到晶体完全熔解，温度才开始继续上升。在温度停顿的时间内，晶体吸收了一定的热量而使自己转变为液体，这些热量称为熔解潜热。由于晶体的格子构造中各个部分的质点是按同一方式排列的，破坏晶体各个部分需要同样的温度。因此，晶体具有一定的熔点。

非晶质则与之不同，由于它们不具有格子构造，所以它们没有一定的熔点。例如，将

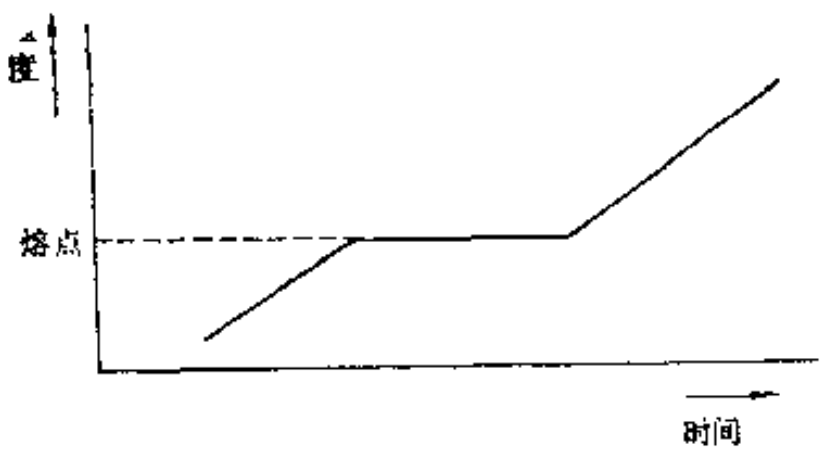



图 Ⅰ—1—11 晶体的加热曲线

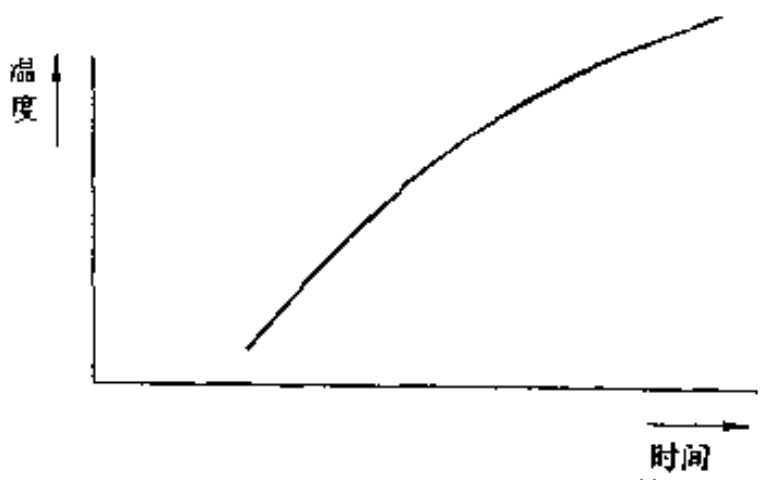



图 Ⅰ—1—12 非晶质体的加热曲线

玻璃加热时，它首先变软，逐渐变为粘稠的熔体，最后变为真正的液体。在这一过程中没有温度的停顿，其加热曲线为一光滑的曲线。

**6. 稳定性**

晶体由于有最小内能，因而结晶状态是一个相对稳定的状态。这就是晶体的稳定性。这一点可以由晶体与气体、液体中质点的运动状态的不同来说明。

在气体中，质点作直线的前进运动，质点运动的方向只有与其它质点相碰撞时才改变。因此，气体有扩散的性质，趋向于占有最大的体积。

在液体中，质点联系比在气体中紧密，质点运动时彼此不分离。质点的运动存在双重性，即质点一方面振动，同时质点的位置也在相对的移动。因此，液体可以流动，液体的形态决定于容器的形态。

晶体是具有格子构造的，质点只在其平衡的位置上振动，而不脱离其平衡位置。因此晶体是一个相对稳定的体系，结晶状态是一个相对稳定的状态，要使其向液态或气态转化，必须从外界传入能量。正是由于晶体具备了稳定性，才能使其格子构造以及其规律的几何外形得以保持。

固态非晶质体从质点运动的角度来看类似晶体，或把它视为粘度极大的液体。质点处于振动状态，质点的相对移动极为困难，但时间长了这种运动仍可以显现出来，在温度较高时，这种运动更较显著。因此非晶质体相对于晶体而言是不稳定的，有自发地向晶体转变的趋向。

## 四、结晶学的主要研究内容

结晶学是研究晶体的生长、形貌、内部结构及其物理性质的科学。它大体包括如下分支。

（1）晶体生长学　研究晶体发生、成长的机理和晶体的人工合成。它是材料科学的一个重要研究内容。随着现代科学技术对特殊晶体材料的迫切需要，晶体生长的理论和实验研究在迅速发展。它还与实验矿物学密切相关。

（2）几何结晶学　研究晶体外形的几何规律。它是结晶学的古典部分，也是基础部分。几何结晶学的基本规律，在矿物学中得到了广泛的应用。

（3）晶体结构学和晶体化学　晶体结构学研究晶体结构的几何规律、结构型式和构造的缺陷；晶体化学则主要是研究晶体的化学成分和晶体结构的关系，并进而探讨成分、

结构与其性能和生成条件的关系。成分和结构体现着晶体的内在本质。因此，矿物晶体化学是矿物学研究的重要基础。

（4）晶体物理学　研究晶体的物理性质及其产生机理。近代固体物理和矿物物理的研究丰富了它的研究内容，使其得到了迅速的发展。

根据专业要求，本教程将阐述结晶学的基础知识。其中对晶体生长只做简要介绍（第二章）；几何结晶学是讲述的重点（第三、四、五、六、七章）；晶体结构的几何理论和晶体化学也是比较重要的章节（第八、九章）；至于晶体物理，则将根据需要分别在矿物的物理性质等有关章节和晶体光学等有关课程中做适当的叙述，在本部分（结晶学基础）中不再列专门章节。

此为试读，需要完整PDF请访问：http://www.ertongbook.com

# 第二章　晶体的形成

晶体是具有格子构造的固体。它的发生和成长，实质上是在一定的条件下组成物质的质点按照格子构造规律排列的过程。

## 一、晶体形成的方式

晶体是在物相转变的情况下形成的。物相有三种，即气相、液相和固相。只有晶体才是真正的固体。由气相、液相转变成固相时形成晶体，固相之间也可以直接产生转变。

**1．由液相转变为固相**

（1）从熔体中结晶　当温度低于熔点时，晶体开始析出，也就是说，只有当熔体过冷却时晶体才能发生。如水在温度低于零摄氏度时结晶成冰；金属熔体冷却到熔点以下结晶成金属晶体。

（2）从溶液中结晶　当溶液达到过饱和时，才能析出晶体。其方式有：

1）温度降低，如岩浆期后的热液越远离岩浆源则温度将渐次降低，各种矿物晶体陆续析出；

2）水分蒸发，如天然盐湖卤水蒸发，盐类矿物结晶出来；

3）通过化学反应，生成难溶物质。

**2．由气相转变为固相**

从气相直接转变为固相的条件是要有足够低的蒸气压。

在火山口附近常由火山喷气直接生成硫、碘或氯化钠的晶体。雪花就是由于水蒸气冷却直接结晶而成的晶体。

**3．由固相再结晶为固相**

（1）同质多象转变　所谓同质多象转变是指某种晶体，在热力学条件改变时转变为另一种在新条件下稳定的晶体。它们在转变前后的成分相同，但晶体结构不同。如在573℃以上 $SiO_2$ 可形成高温石英，而当温度降低到573℃以下时则转变为晶体结构不同的低温石英。

（2）原矿物晶粒逐渐变大　如由细粒方解石组成的石灰岩与岩浆岩接触时，受热再结晶成为由粗粒方解石晶体组成的大理岩。

（3）固溶体分解　在一定温度下固溶体可以分离成为几种独立矿物。例如由一定比例的闪锌矿（ZnS）和黄铜矿（$CuFeS_2$）在高温时组成为均一相的固溶体，而在低温时就分离成为两种独立矿物。

（4）变晶　矿物在定向的压力方向上溶解，而在垂直于压力方向上再结晶，因而形成一向延长或二向延展的变质矿物，如角闪石、云母晶体等。这样的变质矿物称为“变晶”。有时在变质岩中发育成斑状晶体称为“变斑晶”。

（5）由固态非晶质结晶　火山喷发出的熔岩流迅速冷却，固结为非晶质的火山玻

124386

璃。这种火山玻璃经过千百年以上的长时间以后，可逐渐转变为结晶质。

## 二、晶 核 的 形 成

晶体生成的一般过程是先生成晶核，而后再逐渐长大。

一般认为晶体从液相或气相中的生长有三个阶段：①介质达到过饱和、过冷却阶段；②成核阶段；③生长阶段。

在某种介质体系中，过饱和、过冷却状态的出现，并不意味着整个体系的同时结晶。体系内各处首先出现瞬时的微细结晶粒子。这时由于温度或浓度的局部变化，外部撞击，或一些杂质粒子的影响，都会导致体系中出现局部过饱和度、过冷却度较高的区域，使结晶粒子的大小达到临界值以上。这种形成结晶微粒子的作用称之为成核作用。介质体系内的质点同时进入不稳定状态形成新相，称为均匀成核作用；在体系内的某些局部小区首先形成新相的核，称为不均匀成核作用。

均匀成核是指在一个体系内，各处的成核几率相等，这要克服相当大的表面能位垒，即需要相当大的过冷却度才能成核。非均匀成核过程是由于体系中已经存在某种不均匀性，例如悬浮的杂质微粒，容器壁上凹凸不平等，它们都有效地降低了表面能成核时的位垒，优先在这些具有不均匀性的地点形成晶核。因之在过冷却度很小时亦能局部地成核。

在单位时间内，单位体积中所形成的核的数目称成核速度。它决定于物质的过饱和度或过冷却度。过饱和度和过冷却度越高，成核速度越大。成核速度还与介质的粘度有关，粘度大会阻碍物质的扩散，降低成核速度。

## 三、晶 体 的 生 长

晶核形成后，将进一步成长。下面介绍关于晶体生长的两种主要的理论。

**1．层生长理论**

科塞尔（Kossel，1927）首先提出，后经斯特兰斯基（Stranski）加以发展的晶体的层生长理论亦称为科塞尔-斯特兰斯基理论。它是论述在晶核的光滑表面上生长一层原子面时，质点在界面上进入晶格“座位”的最佳位置是具有三面凹入角的位置（图Ⅰ—2—1中k）。质点在此位置上与晶核结合成键放出的能量最大。因为每一个来自环境相的新质点在环境相与新相界面的晶格上就位时，最可能结合的位置是能量上最有利的位置，即结合成键时应该是成键数目最多，释放出能量最大的位置。图Ⅰ—2—1示质点在生长中的晶体表面上所可能有的各种生长位置：k为曲折面，具有三面凹入角，是最有利的生长位置；其次是S阶梯面，具有二面凹入角的位置；最不利的生长位置是A。由此可以得出如下的结论即晶体在理想情况下生长时，先长一条行列，然后长相邻的行列。在长满一层面网后，再开始长第二层面网。晶面（最外的面网）是平行向外推移而生长的。这就是晶体的层生长理论，用它可以解释如下的一些生长现象。

1）晶体常生长成为面平、棱直的多面体形态。

2）在晶体生长的过程中，环境可能有所变化，不同时刻生成的晶体在物性（如颜色）和成分等方面可能有细微的变化，因而在晶体的断面上常常可以看到带状构造（图

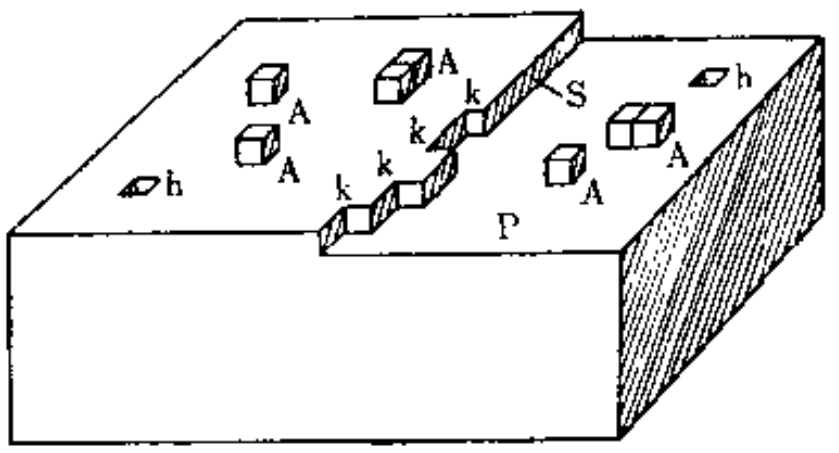



图 Ⅰ—2—1 晶体生长过程中表面状态图解
P.平坦面；S.台阶；k.曲折面；A.吸附分子；h.孔

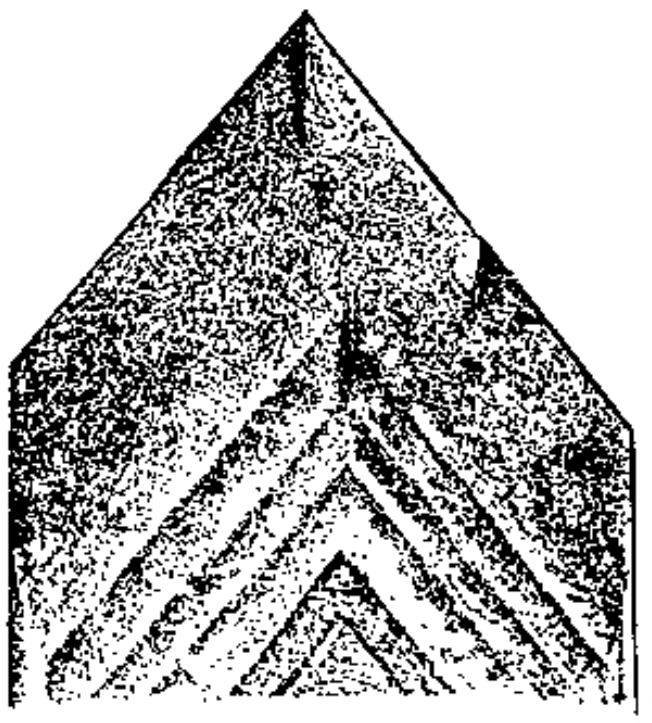


图 Ⅰ—2—2 石英的带状构造

Ⅰ—2—2)。它表明晶面是平行向外推移生长的。

3）由于晶面是向外平行推移生长的，所以同种矿物不同晶体上对应晶面间的夹角不变。

4）晶体由小长大，许多晶面向外平行移动的轨迹形成以晶体中心为顶点的锥状体称为生长锥或砂钟状构造（图Ⅰ—2—3、4、5)。在薄片中常常能看到。

然而晶体生长的实际情况要比简单层生长理论复杂得多。往往一次沉淀在一个晶面上的物质层的厚度可达几万或几十万个分子层。同时亦不一定是一层一层地顺序堆积，而是一层尚未长完，又有一个新层开始生长。这样继续生长下去的结果，使晶体表面不平坦，成为阶梯状称为晶面阶梯（图Ⅰ—2—5)。

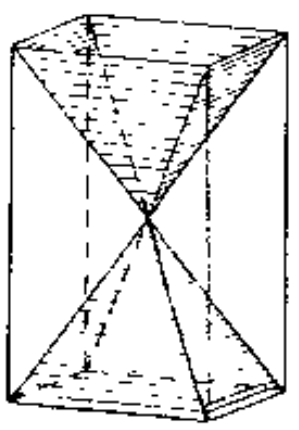


图 Ⅰ—2—3 生长锥



图 Ⅰ—2—4 普通辉石的砂钟构造

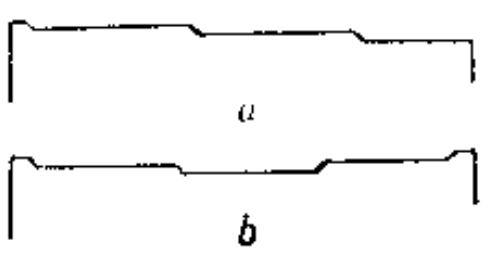



图 Ⅰ—2—5 晶面的阶梯状生长

科塞尔理论虽然有其正确的方面，但实际晶体生长过程并非完全按照二维层生长的机制进行的。因为当晶体的一层面网生长完成之后，再在其上开始生长第二层面网时有很大的困难，其原因是已长好的面网对溶液中质点的引力较小，不易克服质点的热振动使质点就位。因此，在过饱和度或过冷却度较低的情况下，晶的生长就需要用其它的生长机制加以解释。

**2．螺旋生长理论❶**

弗朗克等人（1949，1951）研究了气相中晶体生长的情况，估计二维层生长所需的过

❶ 即 Buston-Cabresa-Frank 理论，简称 BCF 理论。

饱和度不小于25—50%。然而在实验中却难以达到与过饱和度相应的生长速度，并且在过饱和度小于1%的气相中晶体亦能生长。这种现象并不是层生长理论所能解释的。他们根据实际晶体结构的各种缺陷中最常见的位错现象，提出了晶体的螺旋生长理论，即在晶体生长界面上螺旋位错露头点所出现的凹角及其延伸所形成的二面凹角（图Ⅰ—2—6）可作为晶体生长的台阶源，促进光滑界面上的生长。这样便成功地解释了晶体在很低的过饱和度下能够生长的实际现象。印度结晶学家弗尔麻（Verma, 1951）对SiC晶体表面上的生

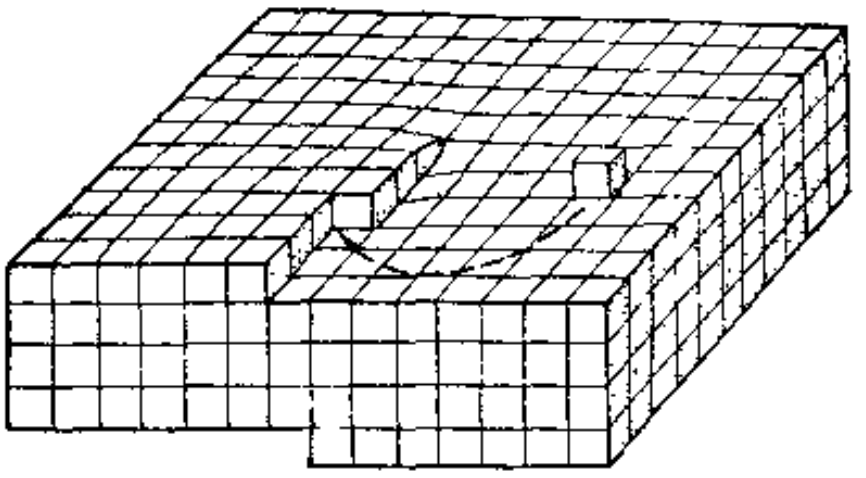


图 Ⅰ—2—6 晶体的位错

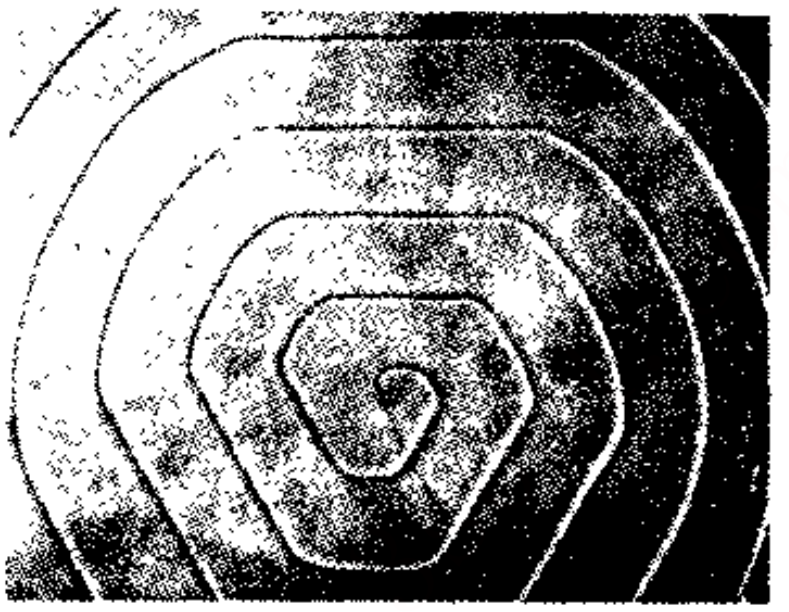


图 Ⅰ—2—7 SiC晶体表面的生长螺旋

长螺旋纹（图Ⅰ—2—7）及其他大量螺旋纹的观察，证实了这个理论在晶体生长过程中的重要作用。

位错的出现，在晶体的界面上提供了一个永不消失的台阶源。晶体将围绕螺旋位错露头点旋转生长。螺旋式的台阶并不随着原子面网一层层生长而消失，从而使螺旋式生长持续下去。螺旋状生长与层状生长不同的是台阶并不直线式地等速前进扫过晶面，而是围绕着螺旋位错的轴线螺旋状前进（图Ⅰ—2—8）。随着晶体的不断长大，最终表现在晶面上形成能提供生长条件信息的各种样式的螺旋纹。

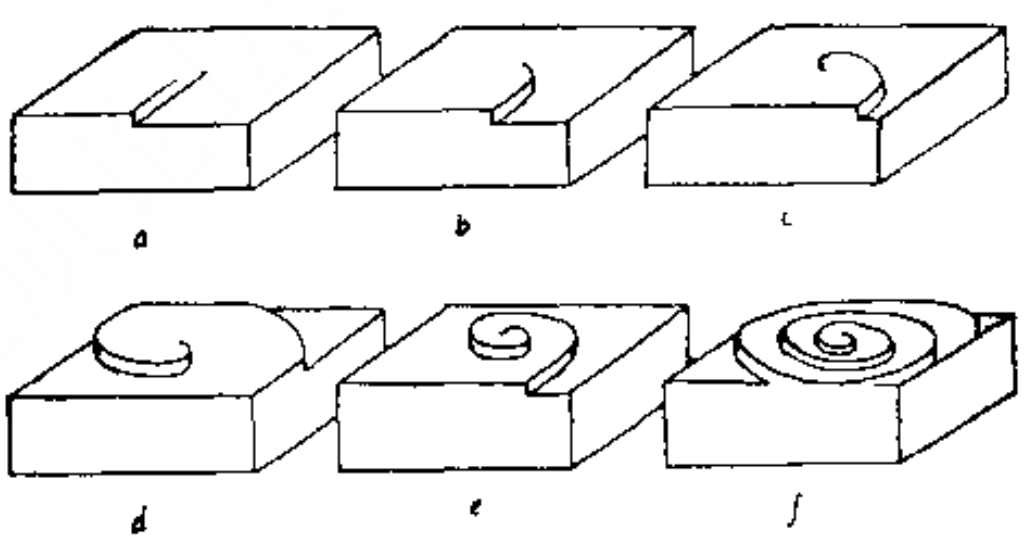



图 Ⅰ—2—8 螺旋生长模式

## 四、晶面的发育

在晶体生长过程中，不同晶面的相对生长速度如何，在晶体上哪些晶面发育，下面介绍有关这方面的几种主要理论。

### 1．布拉维法则

早在 1855 年，法国结晶学家布拉维（A. Bravis）从晶体具有空间格子构造的几何概念出发，论述了实际晶面与空间格子构造中面网之间的关系，即实际晶体的晶面常常平行网面结点密度最大的面网，这就是布拉维法则。

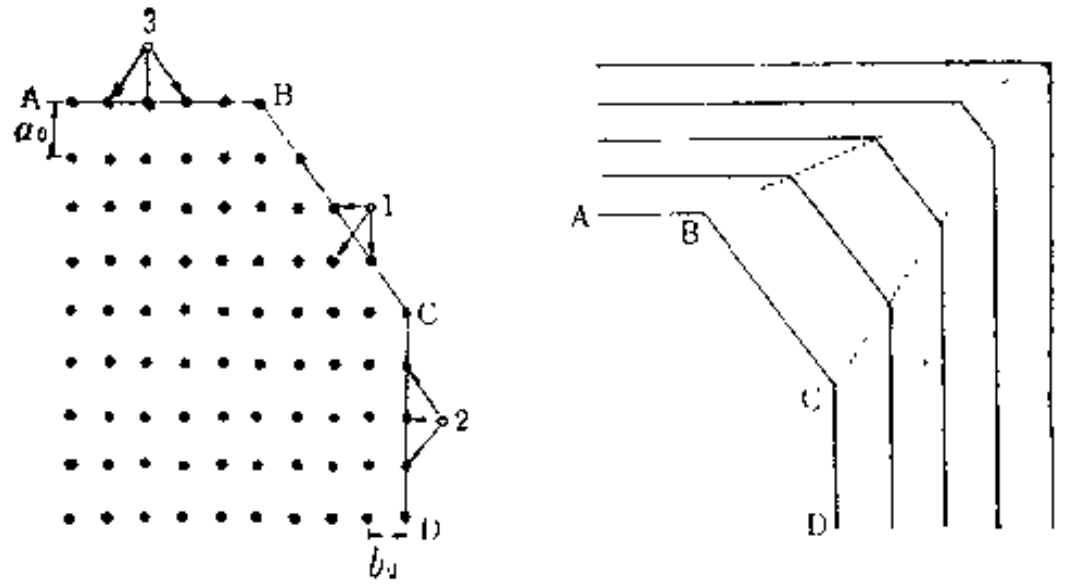



图 Ⅰ—2—9　晶体构造中网面密度与生长速度关系图解

布拉维的这一结论系根据晶体上不同晶面的相对生长速度与网面上结点的密度成反比的推论引导而出的。所谓晶面生长速度是指单位时间内晶面在其垂直方向上增长的厚度。如图Ⅰ—2—9 所示，晶面 AB 的网面上结点的密度最大，网面间距也最大，网面对外来质点的引力小，生长速度慢，晶面横向扩展，最终保留在晶体上，CD晶面次之；BC 晶面的网面上结点密度最小，网面间距也就小，网面对外来质点引力大，生长速度最快，横向逐渐缩小以致晶面最终消失；因此，实际晶体上的晶面常是网面上结点密度较大的面。

总体看来，布拉维法则阐明了晶面发育的基本规律。但由于当时晶体中质点的具体排列尚属未知，布拉维所依据的仅是由抽象的结点所组成的空间格子，而非真实的晶体结构。因此，在某些情况下可能会与实际情况产生一些偏离。1937 年美国结晶学家唐内-哈克（Dcnnay-Harker）进一步考虑了晶体构造中周期性平移（体现为空间格子）以外的其他对称要素（如螺旋轴、滑移面）（详见第八章）对某些方向面网上结点密度的影响，从而扩大了布拉维法则的适用范围。

布拉维法则的另一不足之处是，只考虑了晶体的本身，而忽略了生长晶体的介质条件。

### 2．居里-吴里夫原理

1885 年居里（P. Curie）指出，在平衡条件下，发生液相与固相之间的转变时，晶体调整其形态使总的表面能为最小，亦即晶体生长的平衡形态应具有最小表面能。此原理可用下式表示：

当温度$T$、晶体体积$V$不变时

$$\sum_{i=1}^{n} \sigma_i S_i = \text{最小}$$

式中　$\sigma_i$——任一晶面 $i$ 的比表面能；

$S_i$——任一晶面 $i$ 的表面积；

$n$——晶体上晶面的数目。

1901 年吴里夫（Г. В. Вульф）对此原理做了进一步的扩展，指出对于平衡形态而言，由晶体中心到各晶面的距离与各该晶面的比表面能成正比。也就是说，在晶体生长中，就晶体的平衡形态而言，各晶面的生长速度与各该晶面的比表面能成正比。

由于各晶面表面能的实测数据的取得颇为困难且极难精确，使这一原理的实际应用受

到限制。

参考图Ⅰ—2—9可以看出网面上结点密度大的晶面比表能小。因此，居里-吴里夫原理与布拉维法则是基本一致的，而这一原理的优点是从表面能出发，考虑了晶体和介质两个方面。但是由于实际晶体常都未能达到平衡形态，从而影响了这一原理实际应用。

**3．周期键链（PBC）理论**

哈特曼（P. Hartman）和珀多克（N. G. Perdok）等（1955）从晶体结构的几何特点和质点能量两方面来探讨晶面的生长发育。他们认为在晶体结构中存在着一系列周期性重复的强键链，其重复特征与晶体中质点的周期性重复相一致，这样的强键链称为周期键链（Periodic bond chain 简写为 PBC）。晶体平行键链生长，键力最强的方向生长最快。据此可将晶体生长过程中所能出现的晶面划分为三种类型，这三种晶面与PBC的关系如图Ⅰ—2—10所示。图中箭头指强键的方向，A、B、C示PBC方向。

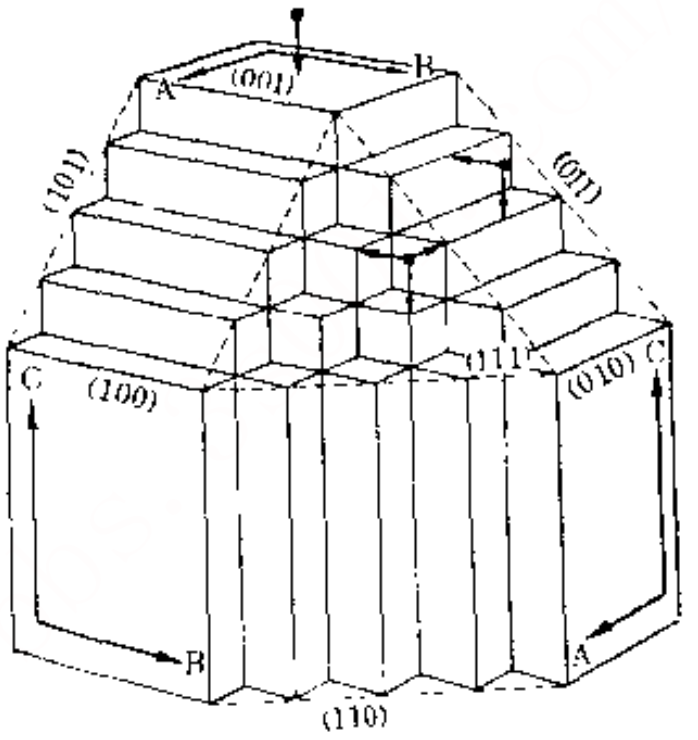



图 Ⅰ—2—10 PBC理论中的三种晶面
箭头示强键的方向，A、B、C指PBC键链方向
*F* 面：(100)、(010)、(001)；*S* 面：(110)、(011)、(101)；*K* 面：(111)

*F* 面：或称平坦面，有两个以上的PBC与之平行，网面密度最大，质点结合到*F*面上去时，只形成一个强键，晶面生长速度慢，易形成晶体的主要晶面。

*S* 面：或称阶梯面，只有一个PBC与之平行，网面密度中等，质点结合到*S*而上去时，形成的强键至少比*F*面多一个，晶面生长速度中等。

*K* 面：或称扭折面，不平行任何PBC，网面密度小，扭折处的法线方向与PBC一致，质点极易从扭折处进入晶格，晶面生长速度快，是易消失的晶面。

因此，晶体上*F*面为最常见且发育较大的面，*K*面经常缺失或罕见。

尽管PBC理论，从晶体结构、质点能量出发，对晶面的生长发育做出了许多解释，但在实际晶体中晶面发育仍发现有一些与上述结论不尽一致的实例。这说明晶体生长的过程是很复杂的。

## 五、影响晶体生长的外部因素

决定晶体生长的形态，内因是基本的，而生成时所处的外界环境对晶体形态的影响也很大。同一种晶体在不同的条件生长时，晶体形态是可能有所差别的。现就影响晶体生长的几种主要的外部因素分述如下。

（1）涡流　在生长着的晶体周围，溶液中的溶质向晶体粘附，其本身浓度降低以及晶体生长放出热量，使溶液密度减小。由于重力作用，轻溶液上升，远处的重溶液补充进来，从而形成了涡流。涡流使溶液物质供给不均匀，有方向性，同时晶体所处的位置也可能有所不同，如悬浮在溶液中的晶体下部易得溶质的供应，而贴着基底的晶体底部得不到

溶质等等，因而生长形态特征不同。为了消除因重力而产生的涡流，现已在人造地球卫星的失重环境中试验晶体的生长。

（2）温度　在不同的温度下，同种物质的晶体，其不同晶面的相对生长速度有所改变，影响晶体形态，如方解石（$CaCO_3$）在较高温度下生成的晶体呈扁平状，而在地表水溶液中形成的晶体则往往是细长的。石英和锡石矿物晶体亦有类似的情况。

（3）杂质　溶液中杂质的存在可以改变晶体上不同面网的表面能，所以其相对生长速度也随之变化而影响晶体形态。例如，在纯净水中结晶的石盐是立方体，而在溶液中有少量硼酸存在时则出现立方体与八面体的聚形（图Ⅰ—2—11）。

（4）粘度　溶液的粘度也影响晶体的生长。粘度的加大，将妨碍涡流的产生，溶质的供给只有以扩散的方式来进行，晶体在物质供给十分困难的条件下生成。由于晶体的棱角部分比较容易接受溶质，生长得较快，晶面的中心生长得慢，甚至完全不长，从而形成骸晶。

骸晶亦可在快速生长的情况下生成，如图Ⅰ—2—12 所示的石盐的骸晶。还有一些骸晶则是因凝华而生成的，如图Ⅰ—2—13 之雪花。

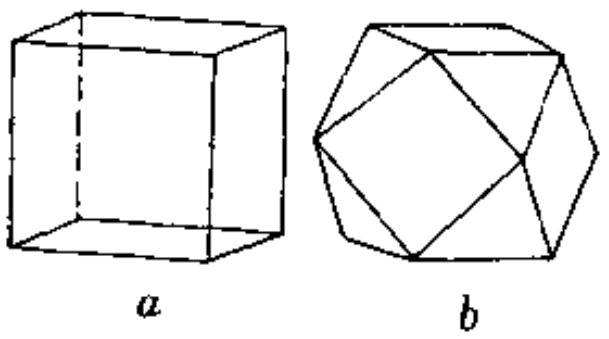



图　Ⅰ—2—11　杂质对石盐晶形的影响

*a*.纯水中生成的 NaCl 晶形；*b*.含有少量硼酸的溶液中生成的 NaCl 晶形

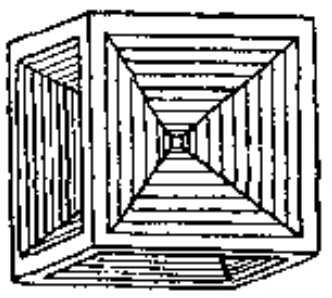


图　Ⅰ—2—12　石盐的核晶

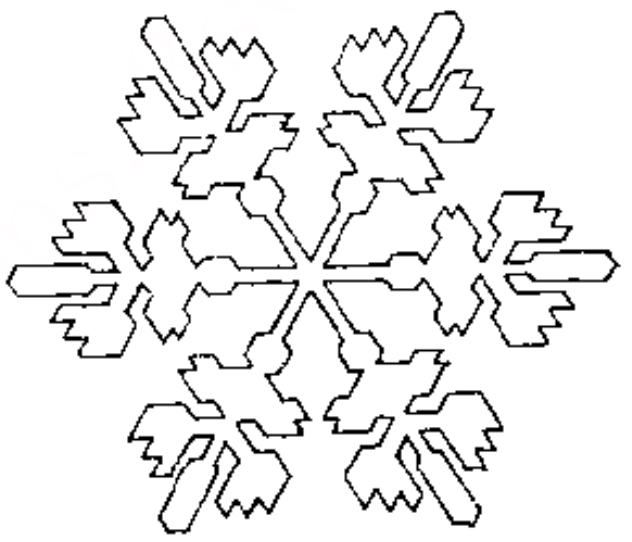


图　Ⅰ—2—13　雪花

（5）结晶速度　结晶速度大，则结晶中心增多，晶体长的细小，且往往长成针状、树枝状。反之，结晶速度小，则晶体长得粗大。如岩浆在地下缓慢结晶，则生长成粗粒晶体组成的深成岩，如花岗岩；但在地表快速结晶则生成由细粒晶体甚至于隐晶质组成的喷出岩，如流纹岩。结晶速度还影响晶体的纯净度。快速结晶的晶体往往不纯，包裹了很多杂质。

影响晶体生长的外部因素还有很多，如晶体析出的先后次序也影响晶体形态，先析出者有较多自由空间，晶形完整，成自形晶；较后生长的则形成半自形晶或他形晶。同一种矿物的天然晶体于不同的地质条件下形成时，在形态上、物理性质上都可能显示不同的特征，这些特征标志着晶体的生长环境，称为标型特征。

## 六、晶体的溶解与再生

### 1．晶体的溶解

把晶体置于不饱和溶液中晶体就开始溶解。由于角顶和棱与溶剂接触的机会多，所以

这些地方溶解得快些，因而晶体可溶成近似球状。如明矾的八面体溶解后成近于球形的八面体（图Ⅰ—2—14）。

晶面溶解时，将首先在一些薄弱地方溶解出小凹坑，称为蚀像。经在镜下观察，这些蚀象是由各种次生小晶面组成。图Ⅰ—2—15表示方解石（*a*）与白云石（*b*）晶体上的蚀像。不同网面密度的晶面溶解时，网面密度大的晶面先溶解，因为网面密度大的晶面网面间距大，容易破坏。

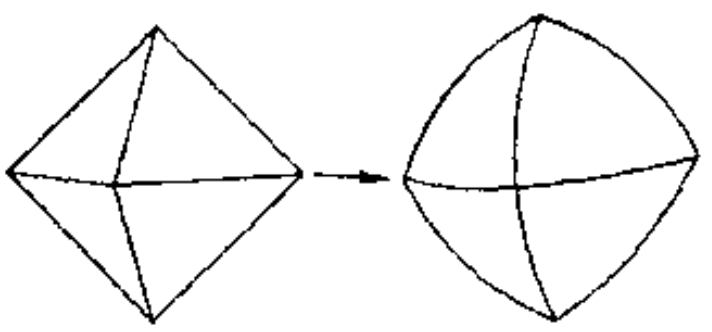


图 Ⅰ—2—14 明矾的溶解晶体

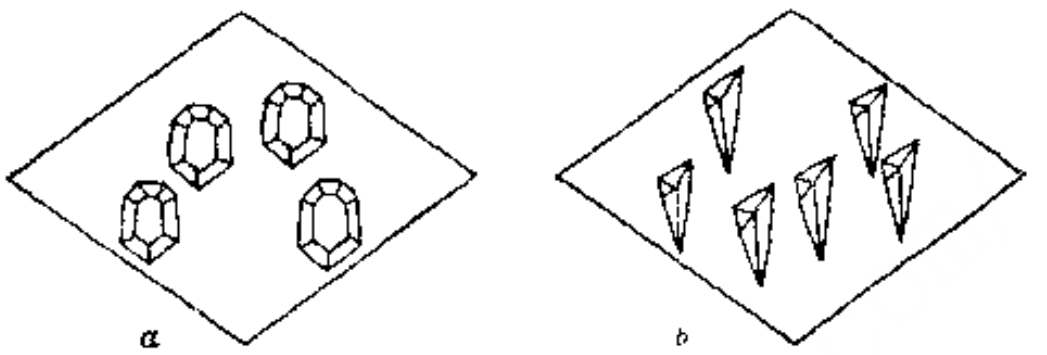



图 Ⅰ—2—15 方解石(*a*)和白云石(*b*)的蚀像

2．晶体的再生

破坏了的和溶解了的晶体处于合适的环境又可恢复多面体形态，称为晶体的再生（图Ⅰ—2—16），如斑岩中石英颗粒的再生（图Ⅰ—2—17）。



图 Ⅰ—2—16 晶体的再生

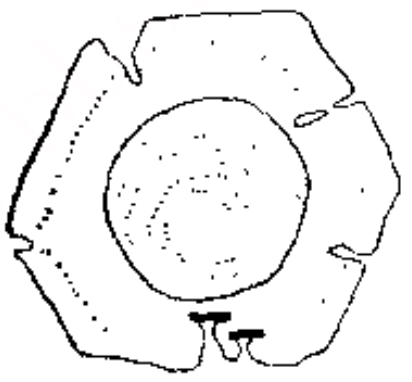


图 Ⅰ—2—17 石英颗粒的再生

溶解和再生不是简单的相反的现象。晶体溶解时，溶解速度是随方向逐渐变化的，因而晶体溶解可形成近于球形；晶体再生时，生长速度随方向的改变而突变，因之晶体又可以恢复成几何多面体形态。

晶体在自然界的生长往往不是直线型进行的，溶解和再生在自然界常交替出现，使晶体表面呈复杂的形态。如在晶体上生成一些窄小的晶面，或者在晶面上生成一些特殊的突起和花纹。

## 七、人工合成晶体

对天然矿物晶体生长的研究有助于了解矿物、岩石、地质体的形成及发展历史，并为矿物资源的开发和利用提供一些有益的启发性资料。人工合成晶体则不仅可以模拟和解释天然矿物的形成条件，更重要的是能够提供现代科学技术所急需的晶体材料。

近年来人工合成晶体实验技术迅速发展，成功地合成了大量重要的晶体材料，如激光材料、半导体材料、磁性材料、人造宝石以及其它多种现代科技所要求的具有特种功能的晶体材料。当前人工合成晶体已成为工业主要支柱的材料科学的一个重要组成部分。

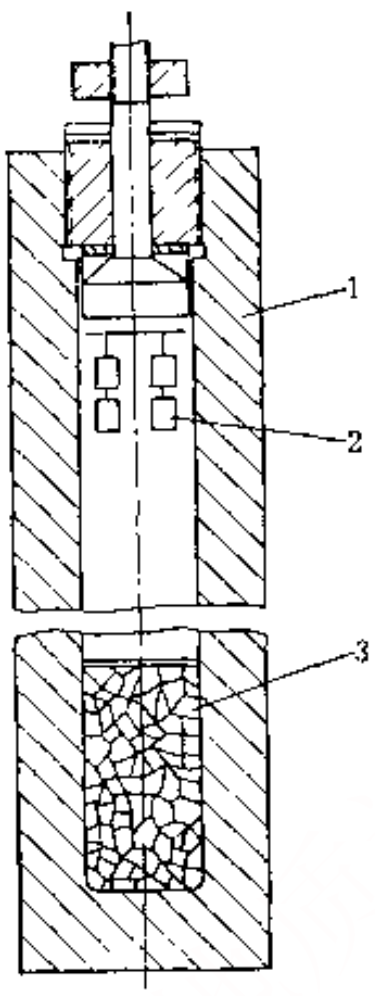
人工合成晶体的主要途径是从溶液中培养和在高温高压下通过同质多像的转变来制备

（如用石墨制备金刚石）等。具体方法很多，下面简要介绍几种最常用的方法。

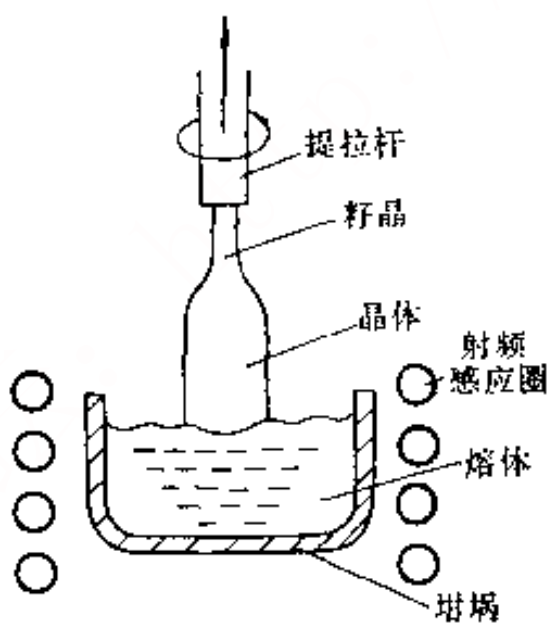
（1）水热法　这是一种在高温高压下从过饱和热水溶液中培养晶体的方法。用这种方法可以合成水晶、刚玉（红宝石、蓝宝石）、绿柱石（祖母绿、海蓝宝石）、石榴子石及其它多种硅酸盐和钨酸盐等上百种晶体。

晶体的培养是在高压釜（图Ⅰ—2—18）内进行的。高压釜由耐高温高压和耐酸碱的特种钢材制成。上部为结晶区，悬挂有籽晶；下部为溶解区，放置培养晶体的原料，釜内填装溶剂介质。由于结晶区与溶解区之间有温度差（如培养水晶，结晶区为330—350℃，溶解区为360—380℃）而产生对流，将高温的饱溶液带至低温的结晶区形成过饱和析出溶质使籽晶生长。温度降低并已析出了部分溶质的溶液又流向下部，溶解培养料，如此循环往复，使籽晶得以连续不断地长大。

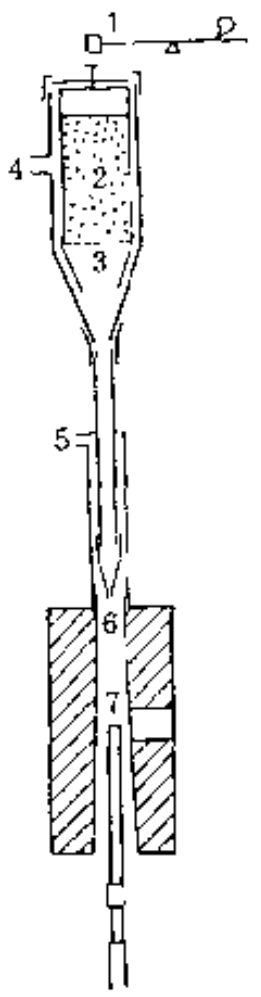
（2）提拉法　这是一种直接从熔体中拉出单晶的方法。其设备如图Ⅰ—2—19所示。熔体置坩埚中，籽晶固定于可以旋转和升降的提拉杆上。降低提拉杆，将籽晶插入熔体，调节温度使籽晶生长。提升提拉杆，使晶体一面生长，一面被慢慢地拉出来。这是从熔体中生长晶体常用的方法。用此法可以拉出多种晶体，如单晶硅、白钨矿、钇铝榴石和均匀透明的红宝石等。




图Ⅰ—2—18　水热法培养晶体的装置
1.高压釜；2.籽晶；3.培养晶体的原料




图Ⅰ—2—19　提拉法示意图




图Ⅰ—2—20　焰熔法示意图

（3）焰熔法　这是一种用氢氧火焰熔化粉料并使之结晶的方法。图Ⅰ—2—20为此法的示意图。小锤1敲打装有粉料的料筒2，粉料受振动经筛网3而落下，氧经入口4进入将粉料下送，5是氢的入口，氢和氧在喷口6处混合燃烧，粉料经火焰的高温而熔化并落于结晶杆7上，控制杆端的温度，使落于杆端的熔层逐渐结晶。为使晶体生长有一定长度，可使结晶杆逐渐下移。用这种方法成功地合成了如红宝石、蓝宝石、尖晶石、金红石、钛酸锶、钇铝榴石等多种晶体。

# 第三章　晶体的测量与投影

## 一、面角守恒定律

由第二章所述晶体生长的机制和法则可知，对于一种晶体而言，往往只有为数不多的，甚至是比较固定的某些种类的面网才能发育为实际晶面。但是由于晶体在生长过程中常常受到复杂的外界条件的影响，致使同种晶面发育的形状和大小却不一定相同，从而形成“歪晶”。如图Ⅰ—3—1为两个石英晶体，它们都是由 *m*、*r* 和 *z* 三种晶面所组成，但形态却不相同。六个m 面原应组成一个六方柱（图Ⅰ—3—1 左图），但在歪晶中却面目全非了（图Ⅰ—3—1 右图）。

正是由于这种原因，致使人们在长远的历史年代里，未能掌握晶体形态的规律。

直至 1669 年，丹麦学者斯丹诺（N. Steno）对石英（$SiO_2$）和赤铁矿（$Fe_2O_3$）晶体的研究，发现同种物质的各个晶体大小和形态虽然不同，但它们对应晶面间的夹角是守恒的。如图Ⅰ—3—1 中不同形态的石英晶体，其对应晶面间的角度守恒，$r \wedge m = 141°47'$，$r \wedge z = 133°44'$，$m \wedge m = 120°$。从而提出了面角守恒定律，即：“同种物质的晶体，其对应晶面间的角度守恒”。

这一定律的发现，为结晶学的发展起了颇为深远的作用。它为研究复杂纷纭的晶体形态，开辟了一条途径。以此定律为依据，通过对晶面间角度的测量和投影，可以揭示晶体固有的对称性，绘制出理想的晶体形态图，从而为几何结晶学一系列规律的研究打下了基础，并为晶体内部结构的探索给予了有益的启发。此外，这一定律还具有重要的实用意义。因为，既然晶体的面角守恒，那么通过晶体测量（测角），即可鉴定晶体的种别。

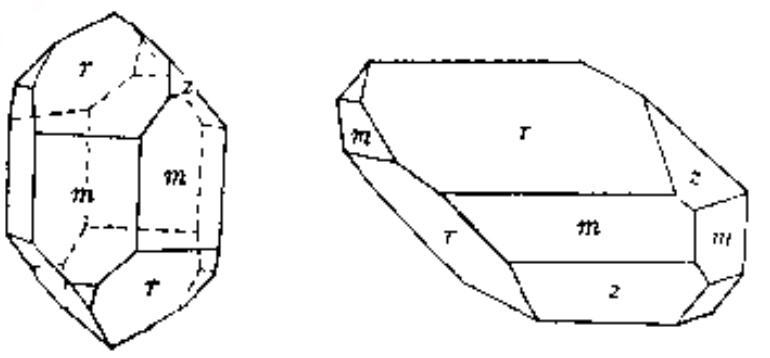



图　Ⅰ—3—1　不同形态的石英晶体

## 二、晶　体　测　量

晶体测量又称测角法。根据测角的数据，进一步通过投影，可以绘制出晶体的理想形态图。在这一过程中还可以计算晶体常数、确定晶面符号(见第五章)，同时，还可以观察和研究晶面的细节（微形貌）。晶体测量是研究晶体形态的一种最重要的基本方法。

为了便于投影和运算，一般所测的角度，不是晶面的夹角，而是晶面的法线间角（晶面夹角的补角），此角度称为面角（图Ⅰ—3—2）。

晶体测量使用的仪器有接触测角仪和反射测角仪两类。

**1．接触测角仪**

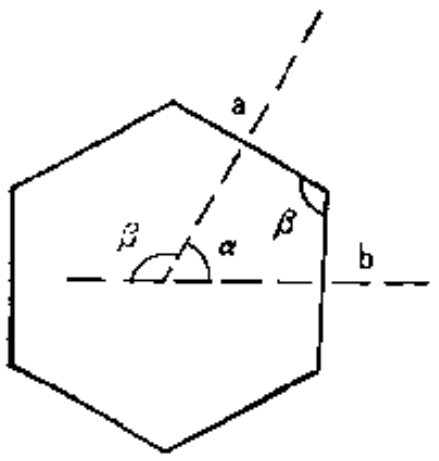



图 Ⅰ—3—2 晶面 a 、b 的面角($\alpha$)与夹角($\beta$)

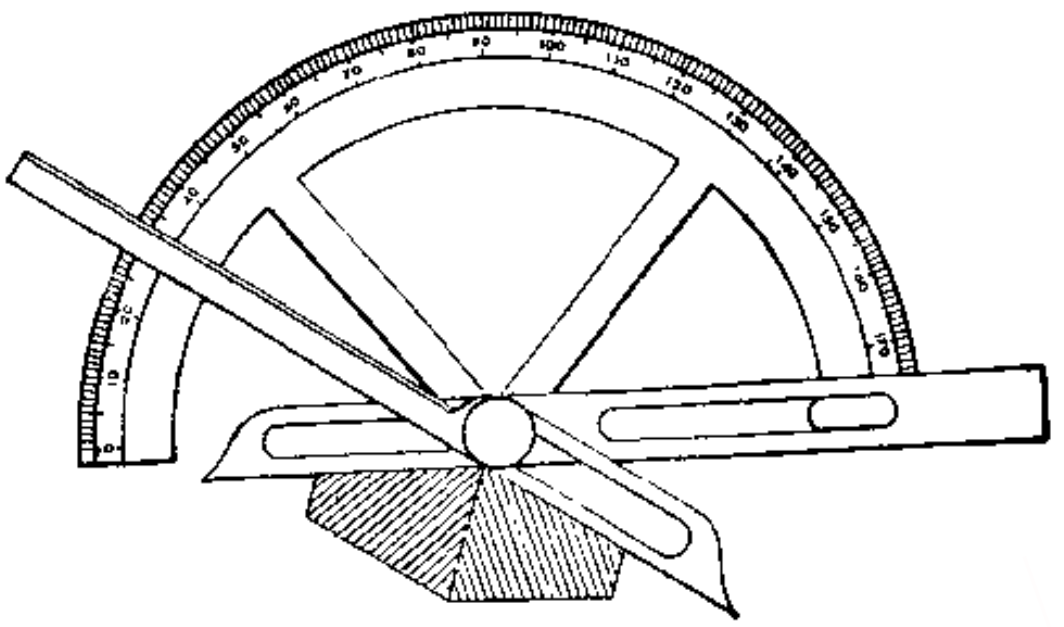


图 Ⅰ—3—3 接触测角仪

接触测角仪（图Ⅰ—3—3）的结构颇为简单，它包括两个部分：

1）半圆仪。上面有分成 180° 的刻度；

2）直臂。固定于半圆仪的圆心，并可以自由旋转。

测量晶体时，把半圆仪的底边和直臂与欲测的两个晶面靠紧，并使此二晶面所交的晶棱与测角仪的平面垂直，此时即可在半圆仪上读得该二晶面的面角数据（图Ⅰ—3—3）。此种仪器使用很简便，但精度较差（误差 1—1/2°），且不适于测量小晶体。

**2. 反射测角仪**

此类仪器系根据晶面对光线反射的原理制成。又可分为单圈反射测角仪与双圈反射测角仪两种。

（1）单圈反射测角仪（图Ⅰ—3—4）

利用这种仪器测角的原理如图Ⅰ—3—5 所示。晶体K用胶蜡固定于刻度盘的中心，

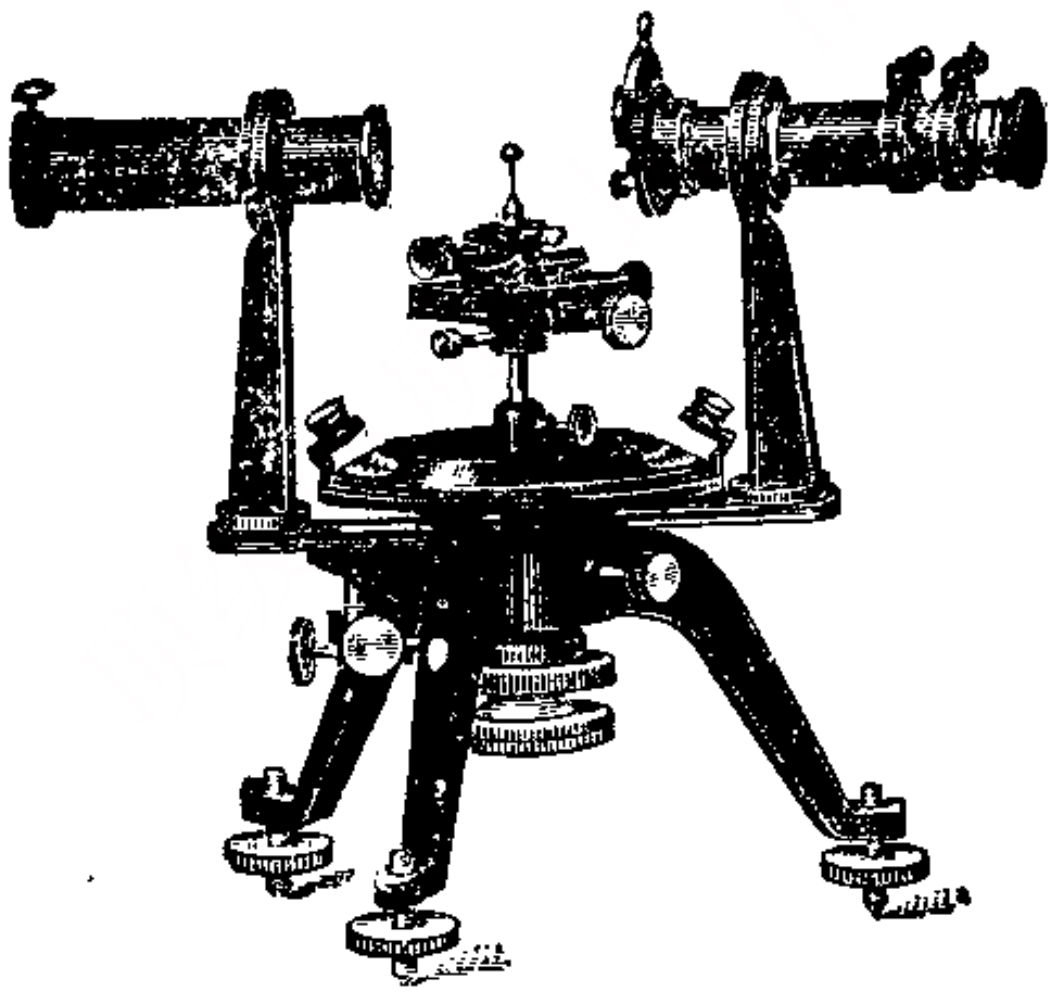


图 Ⅰ—3—4 单圈反射测角仪

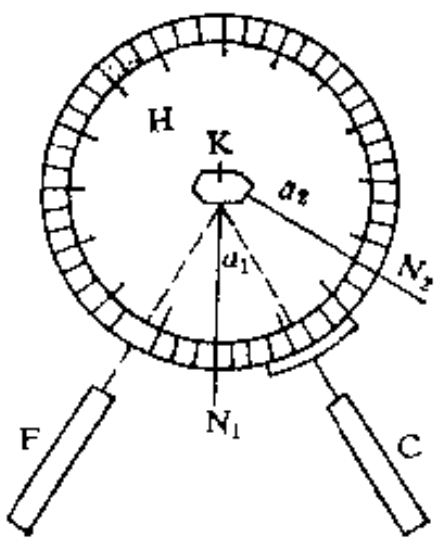



图 Ⅰ—3—5 利用单圈反射测角仪测角原理

使欲测晶面的交棱与刻度盘的旋转轴平行。由光源发出的光线通过光管C成平行光束射于晶体上。当有一个晶面 $a_1$ 的法线 $N_1$ 恰好为光管C和观测镜筒 $F$ 的交角的分角线时，观察者即可从观测镜筒中看到晶面 $a_1$ 反射的光像——“信号”，此刻记下刻度盘的读数；旋转刻度盘，使晶面 $a_2$ 的法线 $N_2$ 占据原来晶面 $a_1$ 的法线 $N_1$ 的位置，则在观测镜筒中将可以

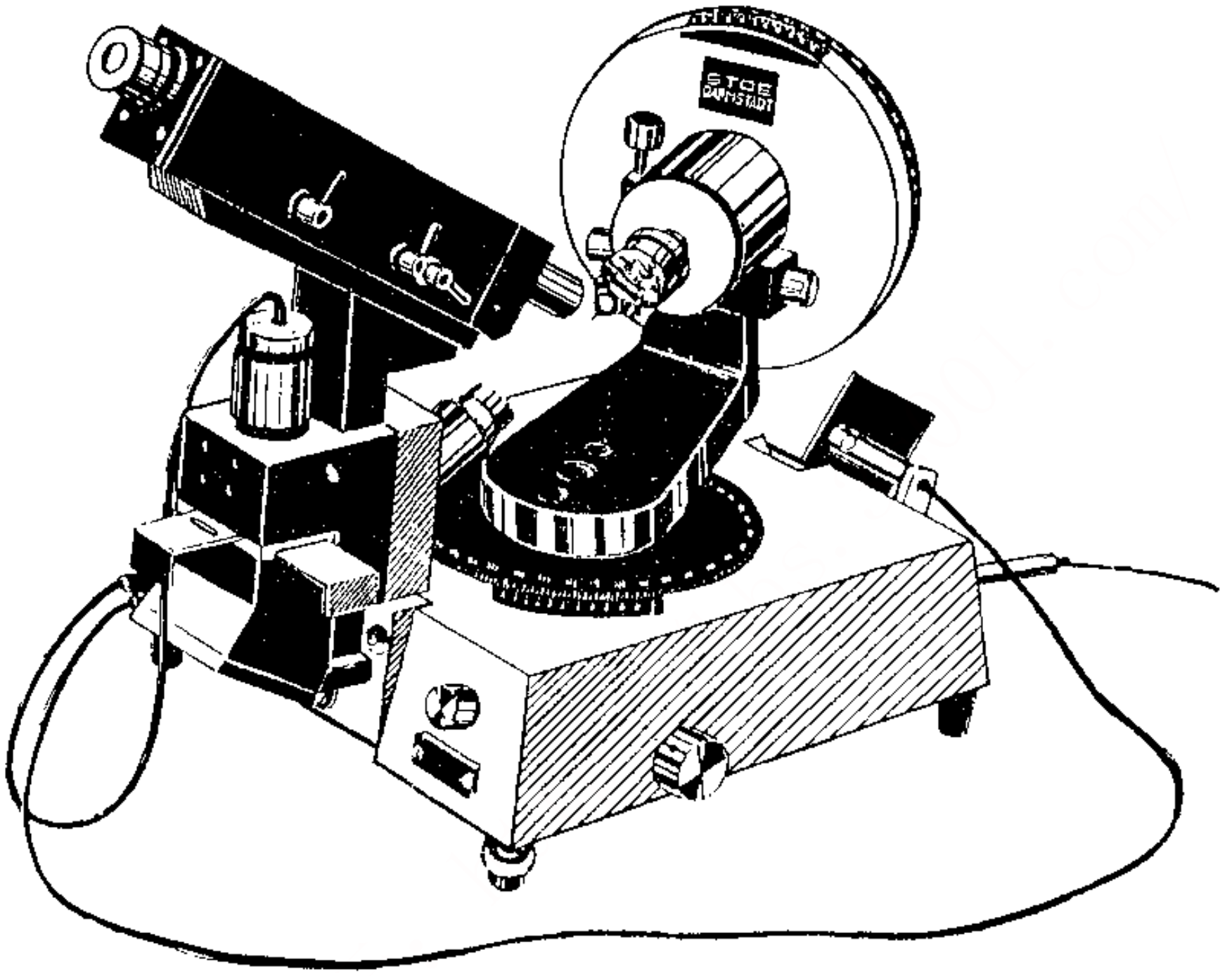



图 1—3—6 双圈反射测角仪

第二次再看到“信号”，此刻又可以在刻度盘上读到一个读数。刻度盘旋转的角度为先后两个读数之差，亦即 $a_1$ 和 $a_2$ 的面角的数值。用此种仪器测角，精度可达1—1/2′。但缺点是晶体安置好之后只能测得一个晶带（指晶棱相互平行的一组晶面）上的面角数据。若欲测另一晶带上的面角时，必须另行安置一次晶体。测量手续复杂。

（2）双圈反射测角仪（图Ⅰ—3—6）

它与单圈反射测角仪不同之点在于除去一个可绕垂直轴旋转的水平圈之外，还有一个可以绕水平轴旋转的竖圈。晶体用胶蜡粘于晶托上，并使之位于二旋转轴的交点。光管射出的光束也正好通过此二旋转轴的交点。当观测镜筒中出现“信号”时，我们便可以在水平圈上得到一个读数 $\rho$（极距角），并在竖圈上得到一个读

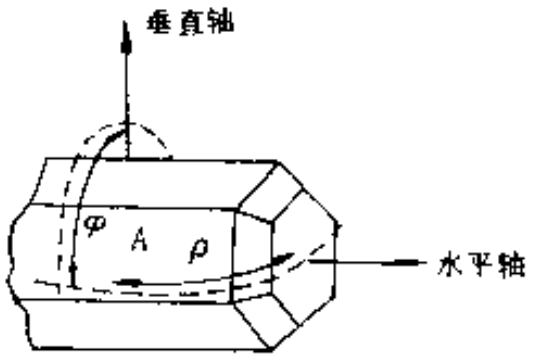



图 Ⅰ—3—7 用双圈反射测角仪测量晶面 $A$ 的球面坐标 $\rho$ 和 $\varphi$

数 $\varphi$（方位角）。$\rho$ 和 $\varphi$ 这两个数值犹如地球上的纬度和经度是该晶面的球面坐标。图Ⅰ—3—7 即表示一个晶体的晶面 $A$ 的球面坐标 $\rho$ 和 $\varphi$ 的确定。双圈反射测角仪的精度可达 1′。当晶体安置好之后，除被胶蜡粘结的晶面外，其余全部晶面均可测量。且根据所测得的晶面的球面坐标，可以直接进行投影。因此，这种仪器得到了广泛的应用。

## 三、晶体的投影

为了更直观地研究晶面在晶体上的分布规律，可利用晶体测量所获得的数据进行晶体投影。依据晶体投影可绘制出晶体的理想形态图。晶体投影图可明确地显示晶体的对称性（见第四章）和晶面的分布规律，简便地进行可能晶面和实际晶面的推导（如单形推导，见第六章），还可利用这种图解的方法代替复杂的数学运算而求得晶体常数和晶面符号（见第五章）等结晶学上所需要的数据。因此，在以下讲述第四章、第五章和第六章时都将用到晶体的投影。

晶体投影的方法有多种，这里仅介绍应用最广泛的极射赤平投影。

**1．极射赤平投影的原理**

如图Ⅰ—3—8 所示，取一点O做中心（投影中心），以一定的半径做一个球，称为投影球；通过球心作一个水平面Q，称为投影面；投影面与投影球相交为一大圆（即其直径与球的直径相等的圆），它相当于球的赤道，称为基圆；基圆面称为赤平面；垂直赤平面的直径 NS，称为投影轴；投影轴与投影球的两个交点N和S，即投影球的北极和南极，亦分别称为上目测点和下目测点。由于把目测点置于南、北极，投影点落于赤平面上，所以把这种投影称为极射赤平投影，或简称为赤平投影。赤平投影的原理可分以下两个步骤说明。

（1）作晶体的球面投影

如图Ⅰ—3—9，想像地将晶体置于投影球中，使晶体中心与投影中心（球心）相重合。由球心引各晶面的法线，并使之延伸与球面相交，其交点称为各该晶面的极点，即各该晶面的球面投影点（图Ⅰ—3—9、10、11 中阿拉伯数字为代表各该晶面空间方位的“晶面指数”，详见第五章；立方体($a$)、八面体($o$)、菱形十二面体($d$)分别表示不同种类的晶面，详见第六章）。显然，球面上极点的分布，相应地反映了晶面在晶体上的分布规律。

每一个极点在球面上的位置可以用球面坐标来确定。如图Ⅰ—3—8，设 OA 为一条由投影中心引向晶面的法线，A 点为该晶面的极点，它的方位可以用球面坐标，即极距角（$\rho$）和方位角（$\varphi$）来确定。所谓极距角（$\rho$）是指投影轴与晶面法线的夹角，亦即北极N与该晶面的极点A之间的弧角；所谓方位角($\varphi$)是指包含该晶面法线的子午面与零度子午面（$\varphi=0$）之间的夹角，亦即基圆上 $\varphi=0$ 到 $\varphi$ 点的弧角。

由图Ⅰ—3—9 还可以看出属于同一晶带的各个晶面（即晶棱相互平行的一组晶面），其极点分布在同一个大圆弧上；任意二晶面的面角（晶面法线间角）可以用球面上相应的极点间的弧角来测量。

（2）作极射赤平投影

如图Ⅰ—3—8 所示，为了把球面上的投影进一步转为赤道平面上的投影，我们以南极S作为目测点，由S向球面上的极点A作联线，联线与赤道平面的交点 $a$ 即为该晶面的

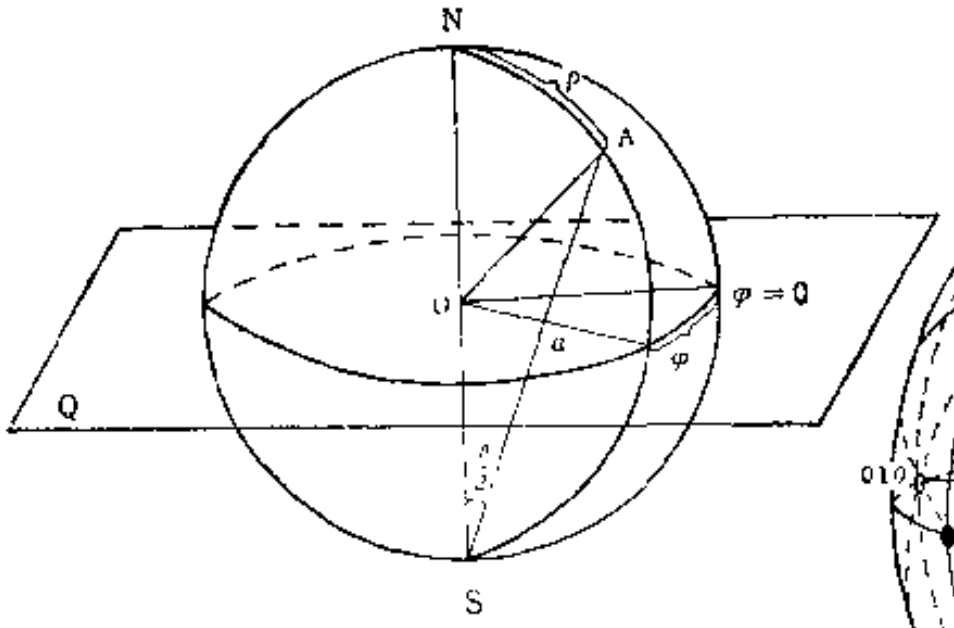



图 Ⅰ—3—8 晶面A的极射赤平投影

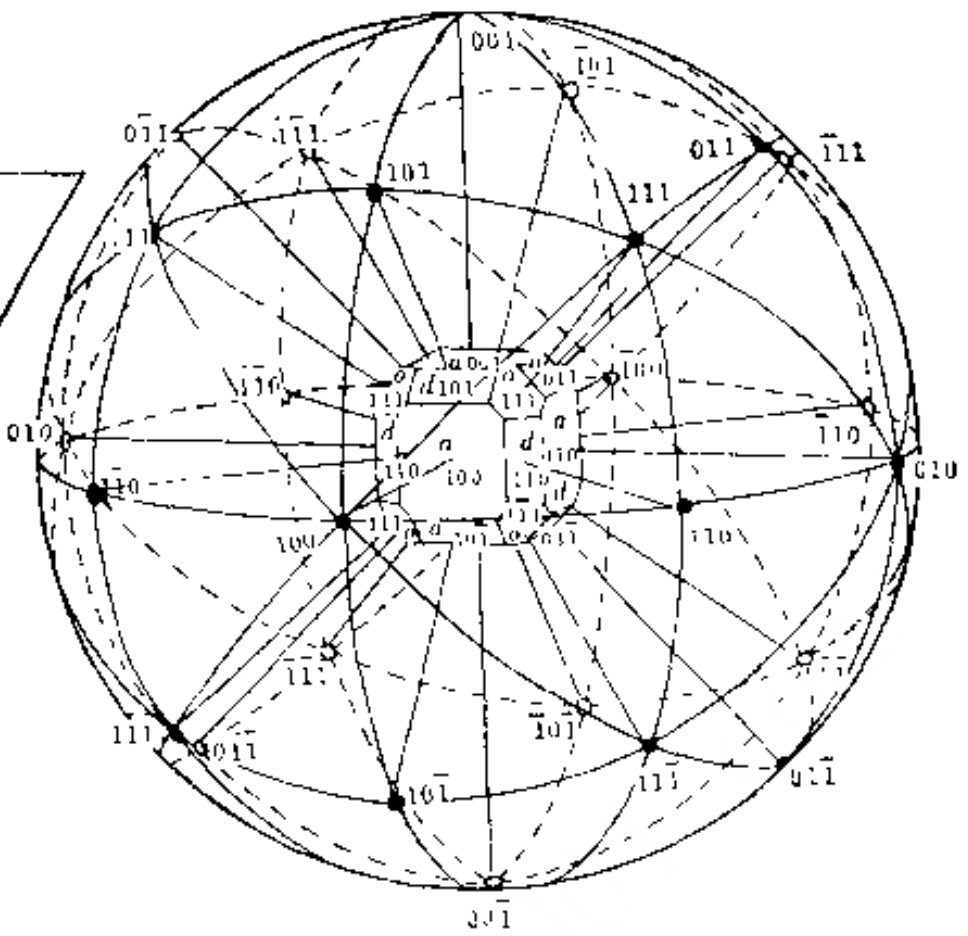


图 Ⅰ—3—9 聚形立方体(a)、八面体(o)与菱形十二面体(d)的球面投影

极射赤平投影点。该赤平投影点的方位角 $\varphi$ 可以基圆上 $\varphi=0$ 至 $\varphi$ 点的弧角表示；极距角 $\rho$ 可以用圆心O至投影点 $a$ 之间的直线长度 $Oa=r\mathrm{tg}\rho/2$（$r$ 为基圆的半径）来表示。

图Ⅰ—3—10表示了由图Ⅰ—3—9的球面投影到赤平投影的转换，图Ⅰ—3—11绘出

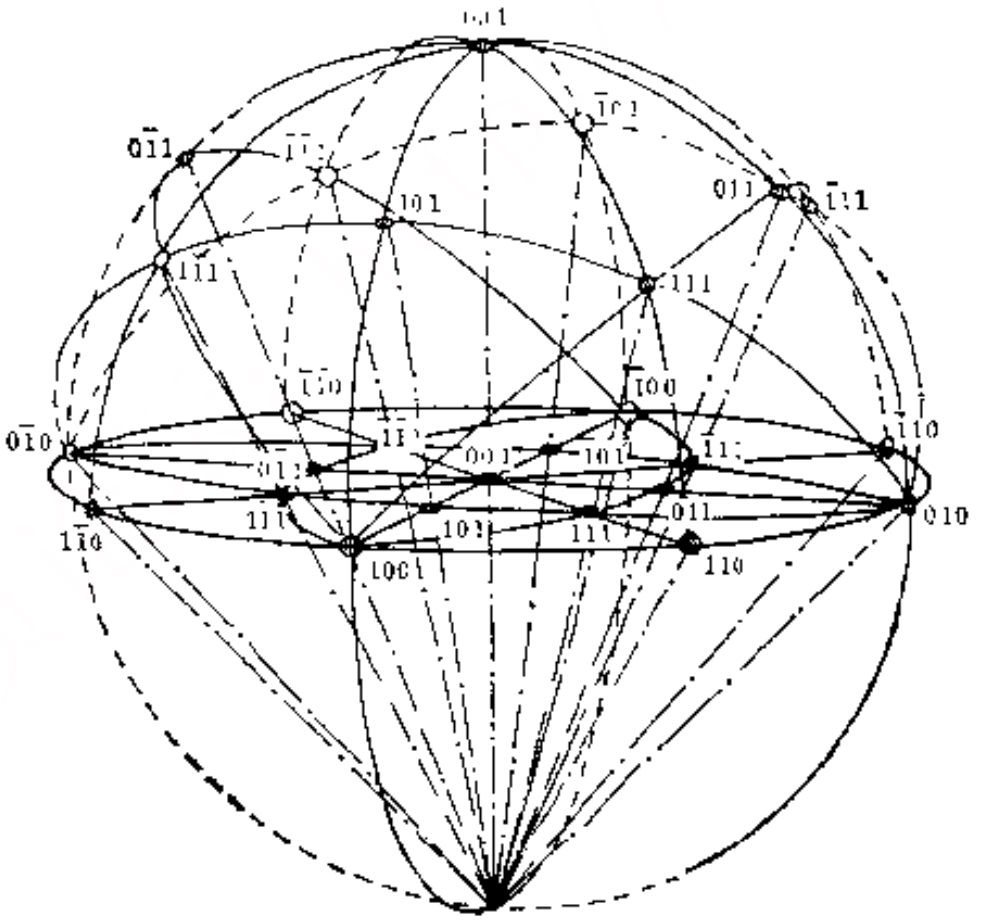


图 Ⅰ—3—10 球面投影与极射赤平投影的关系

了它的赤平投影图。应当指出的是图Ⅰ—3—11只表示了上半球极点的投影，对于下半球的极点（相应为晶体下半部的晶面），为了使其极射赤平投影点不落于基圆之外，则以北极N为目测点进行投影。为了区别上、下半球的极点，上半球极点的投影以“·”表示，下半球极点的投影以“o”表示。

对比图Ⅰ—3—9和Ⅰ—3—10可以看出，晶体上水平晶面的赤平投影点位于基圆中

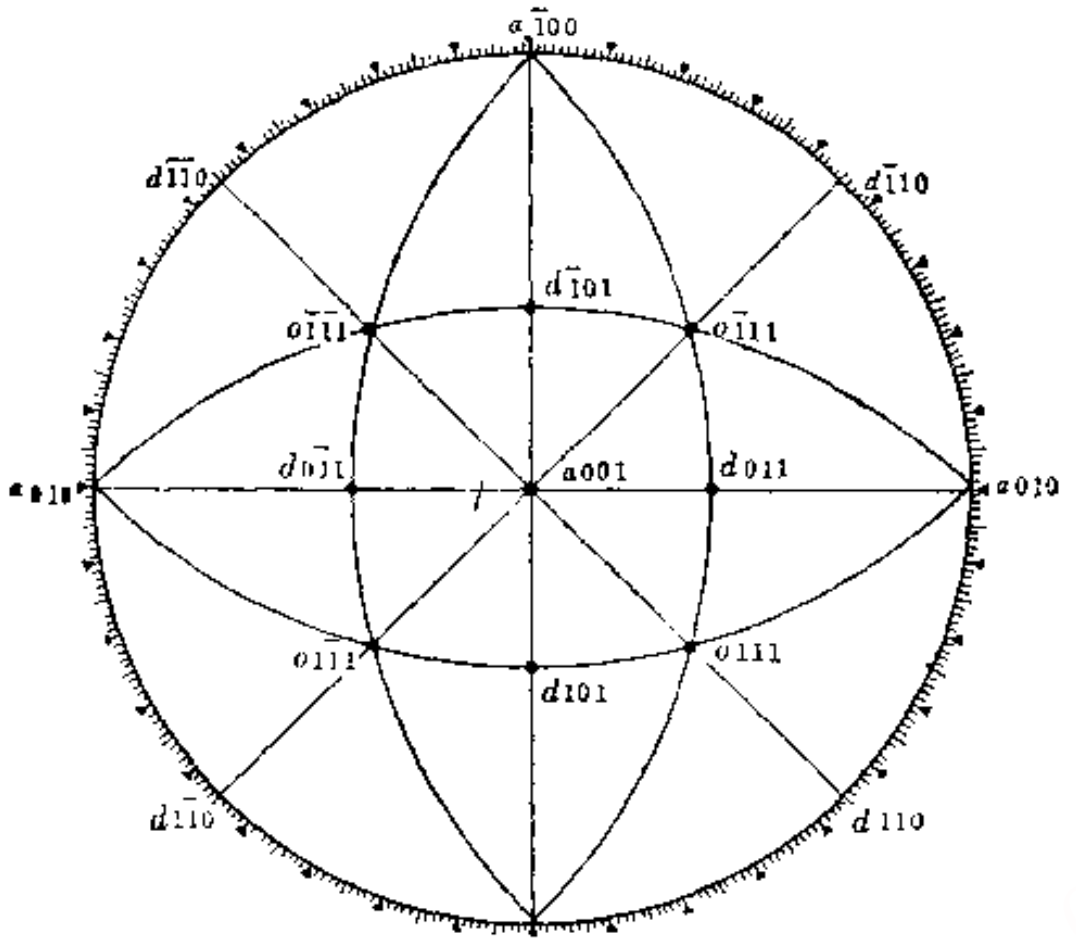



图 Ⅰ—3—11 聚形立方体（$a$）、八面体（$o$）与
菱形十二面体（$d$）的极射赤平投影图
（只绘出上半部晶面投影）
（参看图Ⅰ—3—9 和图Ⅰ—3—10）

心；直立晶面的赤平投影点位于基圆上；倾斜晶面的赤平投影点位于基圆内，其倾斜度愈近水平，其赤平投影点距基圆中心愈近。

以上介绍的是极射赤平投影的基本原理。在实际工作中，当我们获得了测角数据，进一步作赤平投影时，需借助于一种投影工具——吴氏网来进行。

**2．吴氏网**

吴氏网系俄国学者吴里夫（Г. В. Вульф）所首创，因而得名。为了便于理解吴氏网的构成，我们首先讨论一下球面上各种圆的极射赤平投影。

（1）球面上圆的极射赤平投影

球面上小圆（其直径小于球的直径）的极射赤平投影如图Ⅰ—3—12、Ⅰ—3—13、Ⅰ—3—14所示。与投影面平行的水平小圆投影为基圆的同心圆（图Ⅰ—3—12）；与投影面垂直的直立小圆投影为小圆弧（图Ⅰ—3—13）；任意倾斜的小圆投影仍为小圆（图Ⅰ—

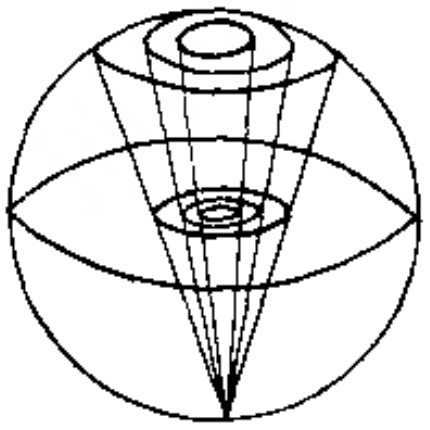


图 Ⅰ—3—12 球面上水平小圆的极射赤平投影

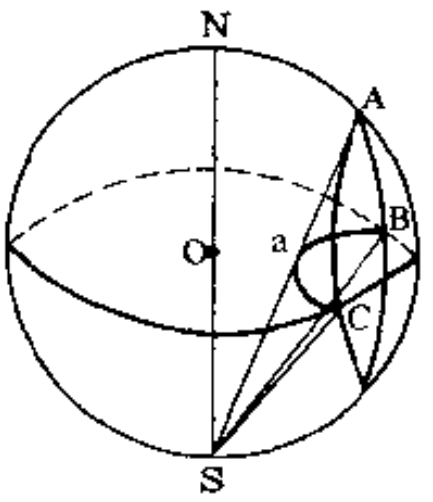



图 Ⅰ—3—13 球面上直立小圆的极射赤平投影

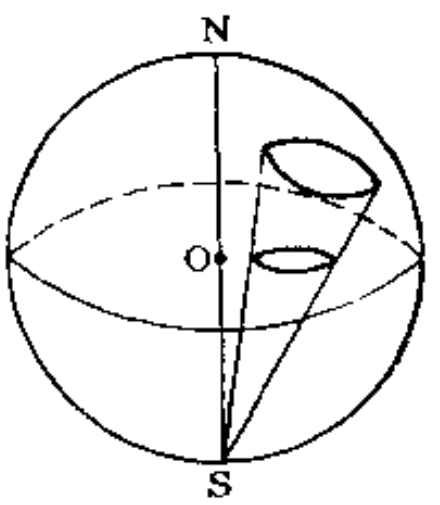



图 Ⅰ—3—14 球面上任意倾斜的小圆的极射赤平投影

3—14)。

球面上大圆（其直径等于球的直径）的极射赤平投影如图Ⅰ—3—15、Ⅰ—3—16所示。水平大圆即为基圆；与投影面垂直的大圆投影为直线（图Ⅰ—3—15）；倾斜大圆投影为以基圆直径为弦的大圆弧（图Ⅰ—3—16）。大圆法线的投影点称为该大圆的极点，如图Ⅰ—3—15 ANB大圆的极点为C，图Ⅰ—3—16 BAC大圆的极点为P。显然，大圆极点与大圆上的任意一点之间的角距都应为90°。

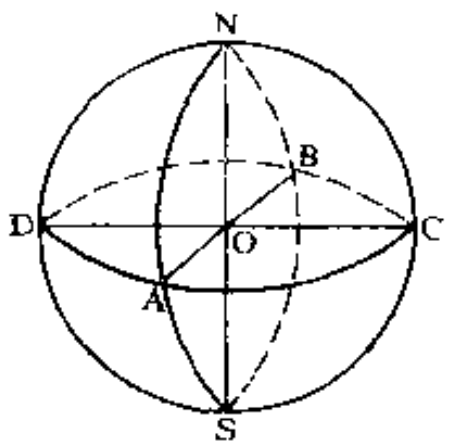



图 Ⅰ—3—15 直立大圆的极射赤平投影

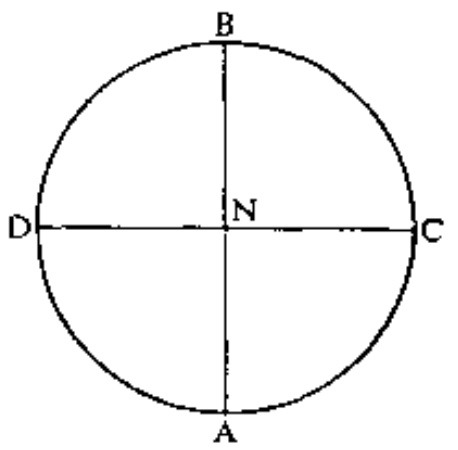



图 Ⅰ—3—16 倾斜大圆的极射赤平投影

经数学证明，球面上圆的极射赤平投影仍为圆，球面上大圆的交角等于其极射赤平投影图上的大圆弧的交角。由于这两个特点，致使极射赤平投影图上出现的线条只是直线和圆弧，而无其它复杂的曲线，同时极射赤平投影图还保留球面上的各种角度关系。这给作图和研究晶体的各种几何规律带来很大方便。

（2）吴氏网的构成

吴氏网如图Ⅰ—3—17所示。网面相当于极射赤平投影面。目测点（球的南极S与北极N）投影于网的中心。圆周为投影球上的水平大圆即基圆。两个直径为两个相互垂直而且垂直投影面的大圆的投影（参看图Ⅰ—3—15）。大圆弧相当于球面上倾斜大圆的投影（参看图Ⅰ—3—16）。小圆弧相当于球面上垂直投影面的直立小圆的投影（参看图Ⅰ—3—13）。具有这样构成的吴氏网可以做为球面坐标的量角规，它的基圆上的刻度可以用来度量方位角$\varphi$，它的直径上的刻度可以用来度量极距角$\rho$，它的大圆弧上的刻度可以用来度量晶面的面角。

（3）吴氏网应用举例

选择一张半透明纸覆盖于网上，描出基圆，并用符号“×”标出网的中心（即球面S、N极的投影点）。选择横半径为零度于午面，在它和基圆交点处注明$\varphi=0°$（如图Ⅰ—3—18）。这样就可以利用吴氏网在半透明纸上进行投影了。下面举出两个应用实例。

1）根据晶体测量，已知一晶面M的球面坐标：极距角$\rho_1$和方位角$\varphi_1$，作该晶面的极射赤平投影。

如图Ⅰ—3—18所示。首先在基圆上从$\varphi=0°$点开始顺时针数一角度$\varphi_1$得到一点，由此点与网中心点作联线，此线即为方位角为$\varphi_1$的子午面的投影。显然，欲求之投影点必在此直线上，并距网中心（北极N的投影点）的角距为$\rho_1$。但是，吴氏网在这一方向并未绘出直径（于午面线）；因此，必须使中心点不动，旋转透明纸，使纸上的中心与$\varphi$的联线与网的横半径重合，利用网的横半径上刻度，从网中心沿$\varphi$直线量得一个角度$\rho_1$，

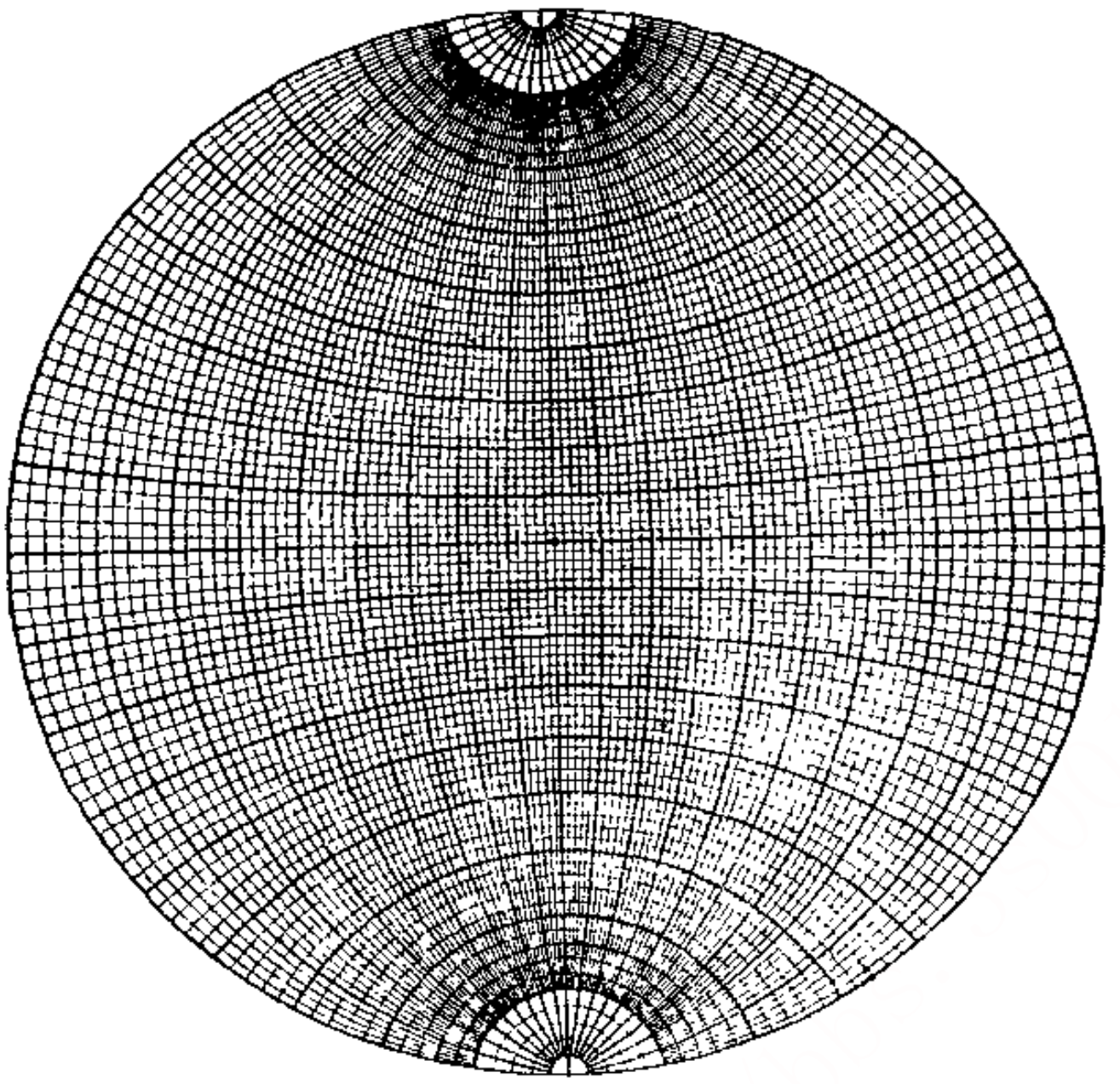


图 Ⅰ—3—17 吴氏网

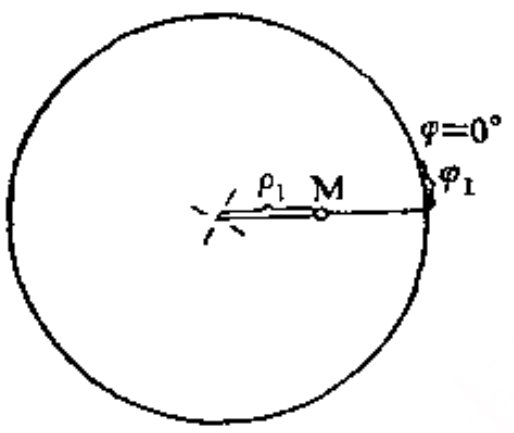
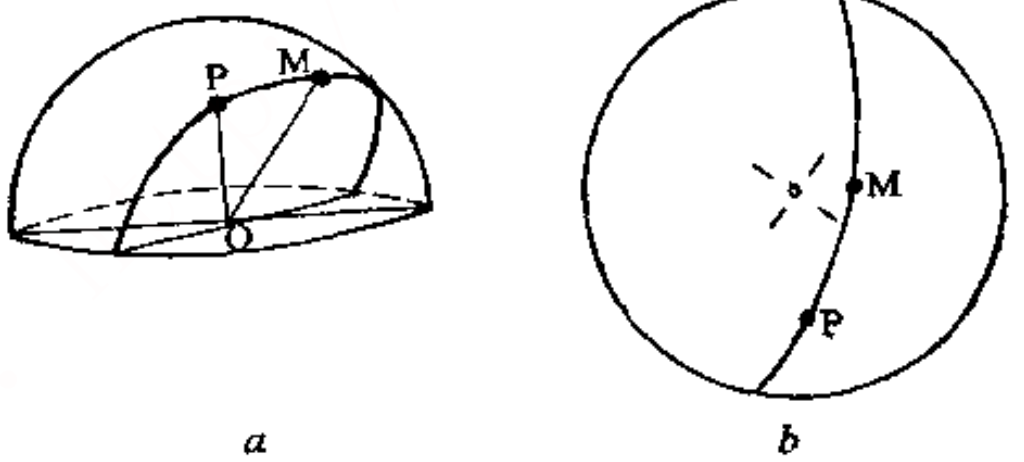



图 Ⅰ—3—18 根据晶面M的球面坐标利用吴氏网作它的极射赤平投影




*a* *b*

图 Ⅰ—3—19 求晶面M和P的面角
*a*. M和P的球面投影；*b*. M和P的极射赤平投影

这样就获得球面坐标为 $\varphi_1$、$\rho_1$ 的M晶面的赤平投影点M。

2）已知两晶面的球面坐标：M($\rho_1$、$\varphi_1$) 和P($\rho_2$、$\varphi_2$)，求此二晶面的面角。

图Ⅰ—3—19 *a* 为该两晶面球面投影的示意图，M、P为该二晶面的球面投影的极点，OM与OP为该二晶面的法线，其面角应为该二晶面的法线OP与OM的夹角，亦即球面上过M和P点的大圆上M与P点之间的弧角。

图Ⅰ—3—19 *b* 为根据球面坐标所绘出的该二晶面的赤平投影点M和P（投影方法同1)），中心不动，旋转半透明纸，使M和P点落于吴氏网的一条大圆弧上，在大圆上读得M和P点间的刻度，即为该二晶面的面角。

除上述两例之外，在结晶学上利用吴氏网还可以做多种图解计算，如求晶体常数和晶面符号，根据晶带求可能晶面等。此外，吴氏网还被应用于晶体光学、岩石学、构造地质学等多种学科中。

# 第四章　晶体的对称

## 一、对称的概念

对称的现象在自然界和我们日常生活中都很常见。如蝴蝶（图Ⅰ—4—1）、花冠（图Ⅰ—4—2）等动植物的形体以及某些用具、器皿，都常呈对称的图形。

显然对称的图形必须由两个以上的相同的部分组成。但是，只具有相同的部分还不一定是对称的图形。如图Ⅰ—4—3是由两个全等的三角形组成，但它并不是对称图形。因此，对称的图形还必须符合另一个条件，那就是这些相同的部分，通过一定的操作（如旋转、反映、反伸）可以发生重复；换句话说也就是相同的部分通过一定的操作彼此可以重合起来，使图形恢复原来的形象。如图Ⅰ—4—1蝴蝶的两个相同的部分可以通过垂直平分它的镜面的反映，彼此重合；图Ⅰ—4—2的花冠通过围绕一根垂直它并通过它中心的直线旋转，可以多次重复其原来的形象。

对称就是物体相同部分有规律的重复。



图　Ⅰ—4—1　蝴蝶的对称

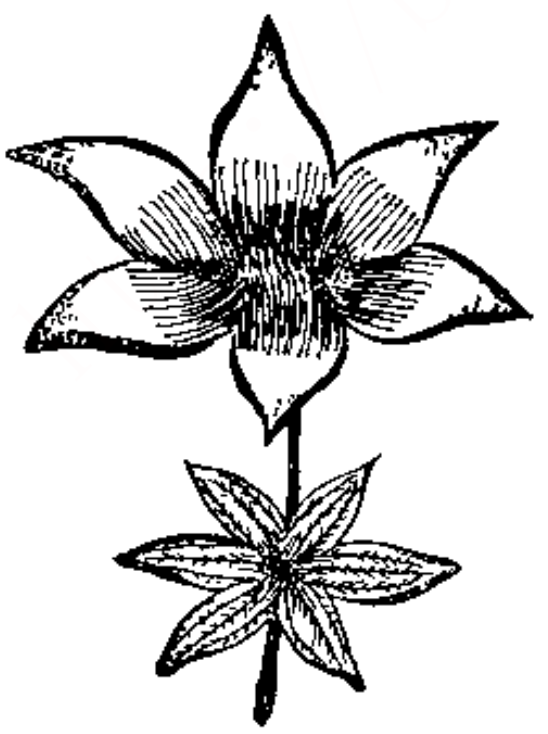


图　Ⅰ—4—2　对称的花冠

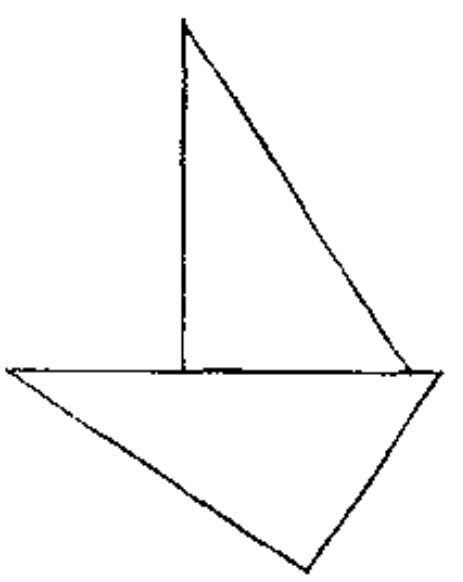


图　Ⅰ—4—3　不对称的图形

## 二、晶体对称的特点

晶体是具有对称性的，晶体外形的对称表现为相同的晶面、晶棱和角顶作有规律的重复。

晶体的对称与其它物体的对称不同。生物的对称是为了适应生存的需要；建筑物、用具和器皿的对称是人为的，是为了美观和适用；而晶体的对称是取决于它内在的格子构造。因此，晶体的对称具有如下的特点。

1）由于晶体内部都具有格子构造，而格子构造本身就是质点在三维空间周期重复的

体现，因此，从这种意义来说，所有的晶体都具有对称性。晶体内部结构的对称，即微观的对称，将于第八章讨论。本章主要探讨晶体外形的宏观对称。

2）晶体的对称受格于构造规律的限制。也就是说只有符合格于构造规律的对称才能在晶体上体现。因此，晶体的对称是有限的，它遵循“晶体对称定律”（见对称轴一节）。

3）晶体的对称既取决于其内在的本质——格子构造，因此，晶体的对称不仅体现在外形上，同时也体现在物理性质（如光学、力学、热学、电学性质等）上；也就是说晶体的对称不仅包含着几何意义，也包含着物理意义。

正是由于以上的特点，所以晶体的对称可以做为晶体分类的最好的依据。在矿物学中，无论在矿物的内部结构，外部形态或物理性质的研究中，晶体对称性都到了极为广泛的应用。

## 三、对称操作和对称要素

欲使对称图形中相同部分重复，必须通过一定的操作，这种操作就称之为对称操作。例如，欲使图Ⅰ—4—1的蝴蝶的两个相等的部分重复，必须凭借一个镜面的“反映”；欲使图Ⅰ—4—2的花瓣重复，必须使花冠围绕一根直线“旋转”等。

在进行对称操作时所凭借的辅助几何要素（点、线、面）称为对称要素。

晶体外形可能存在的对称要素和相应的对称操作如下。

**1．对称面（*P*）**

对称面是一个假想的平面；相应的对称操作为对于比平面的反映。它将图形平分为互为镜像的两个相等部分。

图Ⅰ—4—4 *a* 中 $P_1$和 $P_2$都是对称面（垂直纸面），因为它们都可以把图形 ABDE 平分成两个互为镜像的相等部分；但图Ⅰ—4—4 *b* 中之AD 则不是图形 ABDE 的对称面，因为它虽然把图形 ABDE 平分为△AED 与△ABD 两个相等部分，但这两者并不是互为镜像，△AED 的镜像是△$AE_1D$。

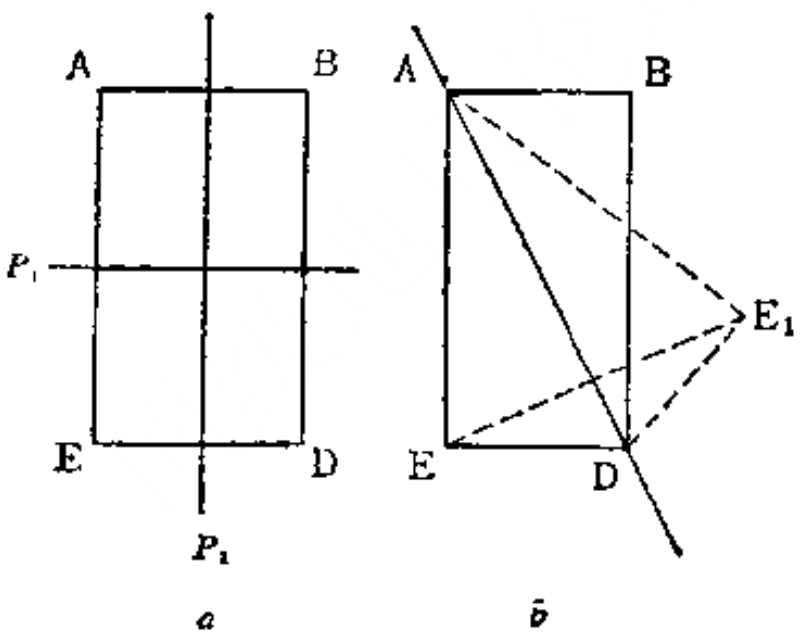



图 Ⅰ—4—4　$P_1$和 $P_2$为对称面（*a*），AD 非对称面（*b*）

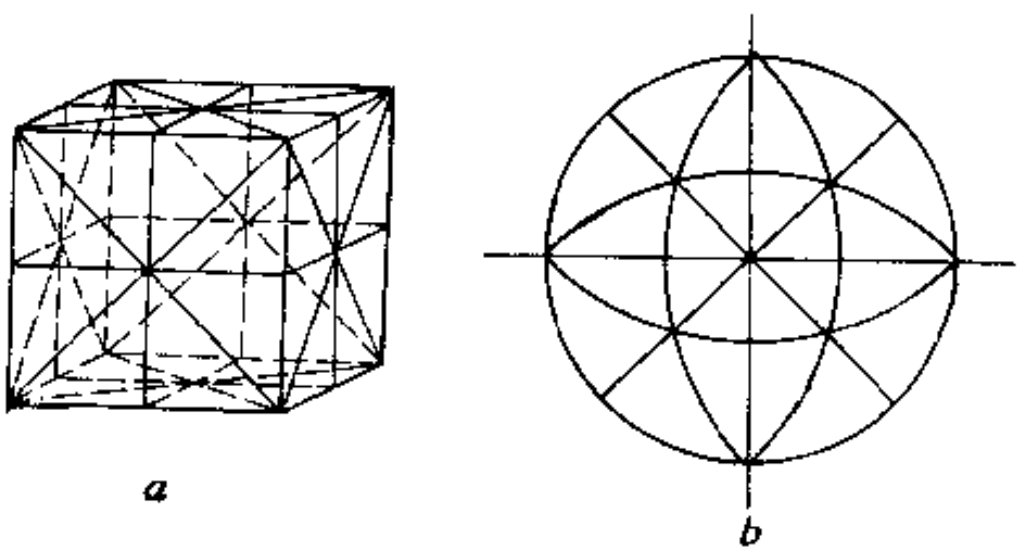



图 Ⅰ—4—5　立方体的九个对称面 9 *P*（*a*）及其赤平投影（*b*）

晶体中对称面与晶面、晶棱可能有如下关系（图Ⅰ—4—5 *a*）。

1）垂直并平分晶面；

2）垂直晶棱并通过它的中心；

3）包含晶棱。

对称面以$P$表示，在晶体中可以无或有一个或几个对称面。在描述中，一般把对称面的数目写在符号$P$的前面，如立方体有九个对称面（图Ⅰ—4—5$a$），记作9$P$。

对称面是通过晶体中心的平面，在球面投影中它与投影球面的交线为一大圆。因此，在赤平投影图上水平对称面投影为基圆，直立对称面投影为基圆的直径线，倾斜对称面投影为以基圆直径为弦的大圆弧。立方体九个对称面的赤平投影见图Ⅰ—4—5$b$。

**2．对称轴($L^n$)**

对称轴是一根假想的直线；相应的对称操作是围绕此直线的旋转。当图形围绕此直线旋转一定角度后，可使相等部分重复。旋转一周重复的次数称为轴次（$n$）。重复时所旋转的最小角度称基转角$\alpha$，两者之间的关系为$n=360°/\alpha$。

对称轴以$L$表示，轴次$n$写在它的右上角，写作$L^n$。

晶体外形上可能出现的对称轴如表Ⅰ—4—1所列。

**表 Ⅰ—4—1 晶体外形上可能出现的对称轴**

| 名　　称 | 符　　号 | 基　转　角 | 作图符号 |
|---|---|---|---|
| 一次对称轴 | $L^1$ | 360° | |
| 二次对称轴 | $L^2$ | 180° | ⧫ |
| 三次对称轴 | $L^3$ | 120° | ▲ |
| 四次对称轴 | $L^4$ | 90° | ◆ |
| 六次对称轴 | $L^6$ | 60° | ⬢ |

一次对称轴$L^1$无实际意义，因为晶体围绕任一直线旋转360°都可以恢复原状。轴次高于2的对称轴，即$L^3$、$L^4$、$L^6$称高次轴。

图Ⅰ—4—6举例绘出了晶体中对称轴$L^2$、$L^3$、$L^4$和$L^6$。

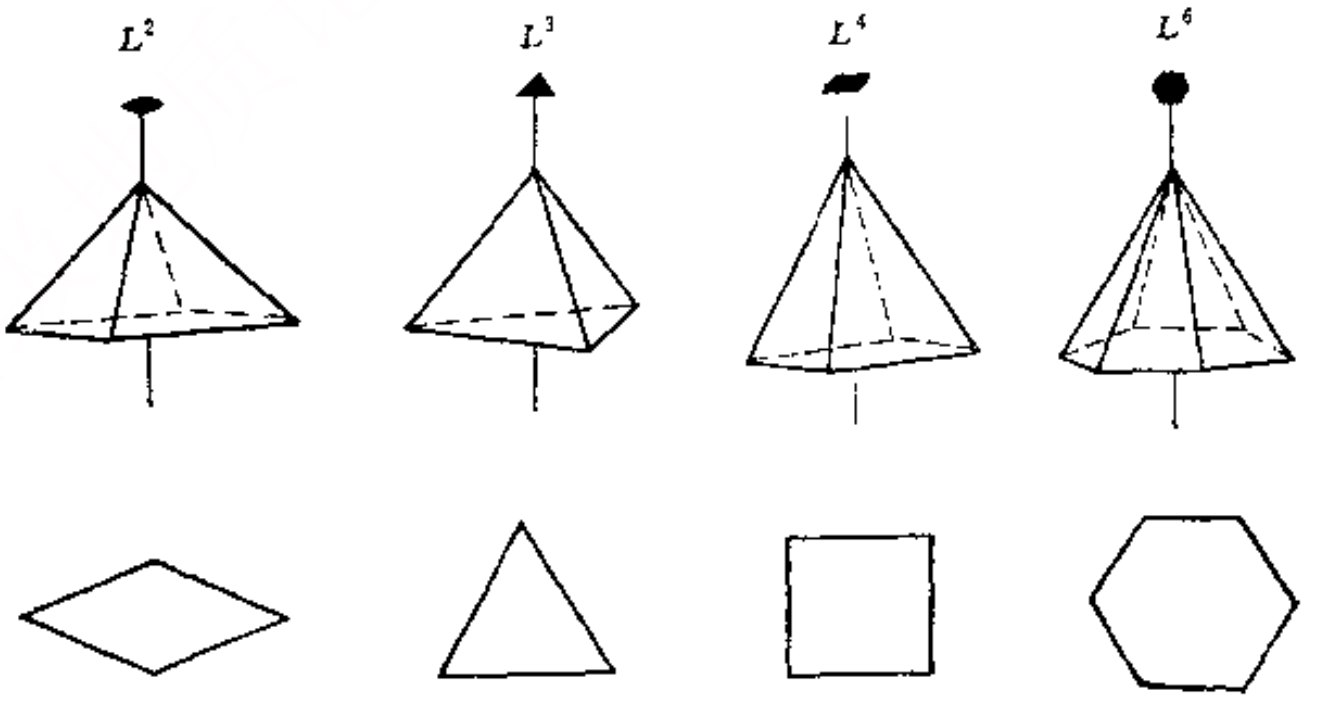



图 Ⅰ—4—6 晶体中的对称轴$L^2$、$L^3$、$L^4$和$L^6$举例

晶体中不可能出现五次或高于六次的对称轴。这是由于它们不符合空间格子的规律。在空间格子中，垂直对称轴一定有面网存在，围绕该对称轴转动所形成的多边形应该符合于该面网上结点所围成的网孔。从图Ⅰ—4—7可以看出，围绕$L^2$、$L^3$、$L^4$、$L^6$所形成的多边形，都能毫无间隙地布满平面，都可能符合空间格子的网孔。但垂直$L^5$、$L^7$和$L^8$所形成的正五边形、正七边形和正八边形却不能毫无间隙地布满平面，不符合空间格子的网孔，所以在晶体中不可能存在五次及高于六次的对称轴，这一规律，称为晶体的对称定律。

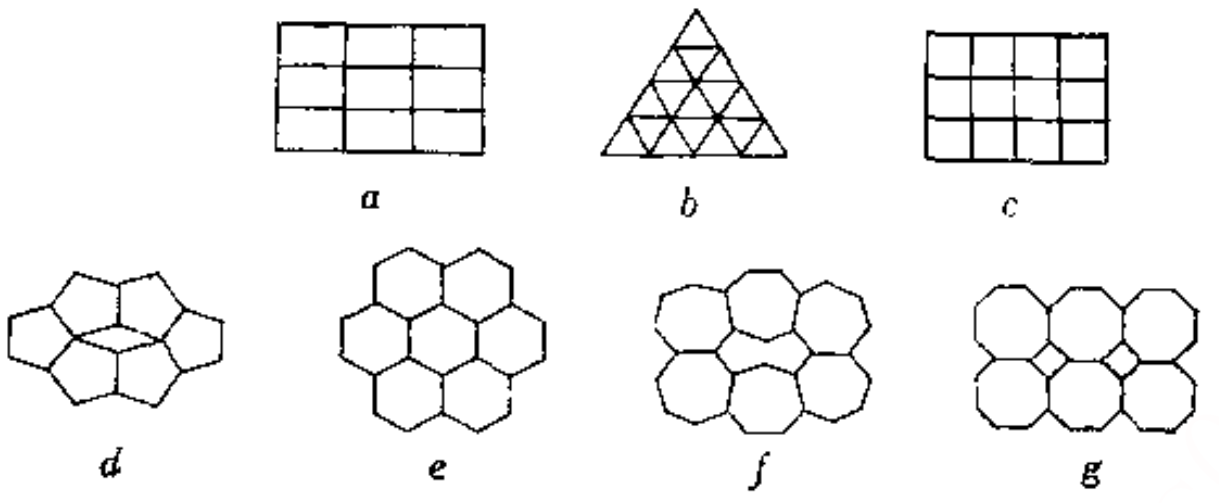



图 Ⅰ—4—7 垂直对称轴所形成的多边形网孔

$a$、$b$、$c$、$d$、$e$、$f$、$g$分别表示垂直$L^2$、$L^3$、$L^4$、$L^5$、$L^6$、$L^7$、$L^8$的多边形网孔，五、七、八边形网孔不能无间隙地排列

在一个晶体中，可以无也可以有一种或几种对称轴，而每一种对称轴也可以有一个或多个。如立方体有$3L^4\,4L^3\,6L^2$（图Ⅰ—4—8）。在晶体中，对称轴可能出露的位置为晶面的中心、晶棱的中点或角顶（图Ⅰ—4—8 $a$）。

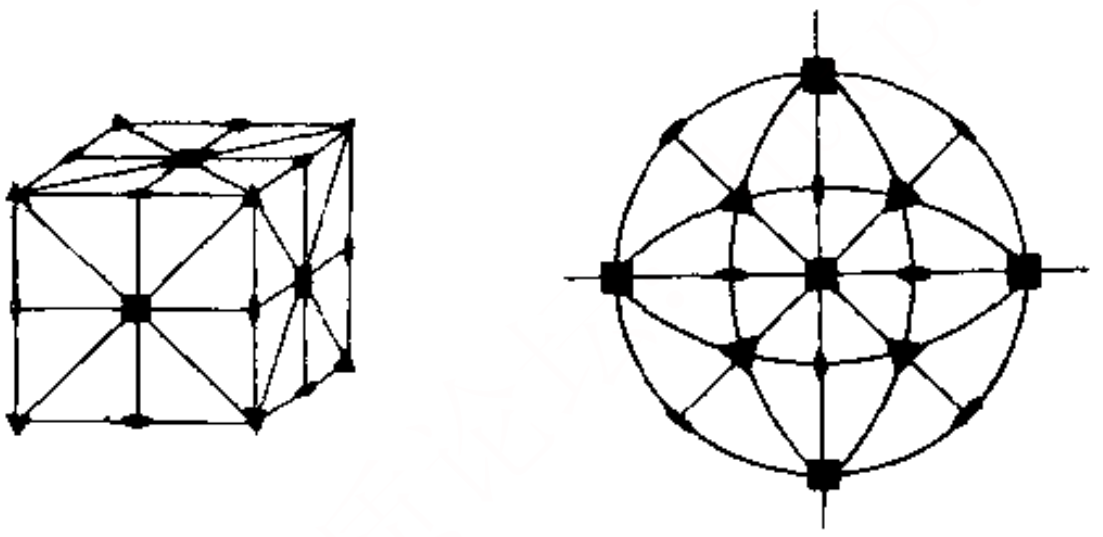


图 Ⅰ—4—8 立方体的$3L^4\,4L^3\,6L^2\,9PC$及其赤平投影

对称轴为通过晶体中心的直线。它们为投影球的直径。在赤平投影图上，直立的对称轴的投影点位于基圆中心（如图Ⅰ—4—8中的一个$L^4$），水平的对称轴的投影点位于基圆上（如图Ⅰ—4—8中的两个$L^2$和两个$L^4$），倾斜的对称轴投影点位于基圆内（如图Ⅰ—4—8中四个$L^3$和四个$L^2$）。在图Ⅰ—4—8中，还可以明显的看出立方体的$L^4$、$L^3$和$L^2$分别是四个、三个和两个对称面的交线，其赤平投影落于对称面投影的交点。

**3．对称中心（$C$）**

对称中心是一个假想的点；相应的对称操作是对此点的反伸（或称倒反）。如果通过此点作任意直线，则在此直线上距对称中心等距离的两端，必定可以找到对应点。

对称中心以字母$C$来表示。

图Ⅰ—4—9是一个具有对称中心的图形，C点为对称中心。在通过C点所做的直线上，距C等距离的两端可以找到对应点，如A和$A_1$、B和$B_1$；也可以这样说，取图形中任意一点A与对称中心作联线，再由C点向相反方向延伸等距离，必然能找到对应点$A_1$。

“反伸操作”可与“反映操作”做对比，两者不同之点仅在于反伸凭借一个点，反映凭借一个面。

一个具有对称中心的图形，其相对应的面、棱、角都体现为反向平行。如图Ⅰ—4—10 *a*，C为对称中心，△ABD与△$A_1B_1D_1$为反向平行；图Ⅰ—4—10 *b* 因▱ABA′B′与▱$A_1B_1A_1'B_1'$各自尚存在对中心，所以两者既为反向平行，也为正向平行。

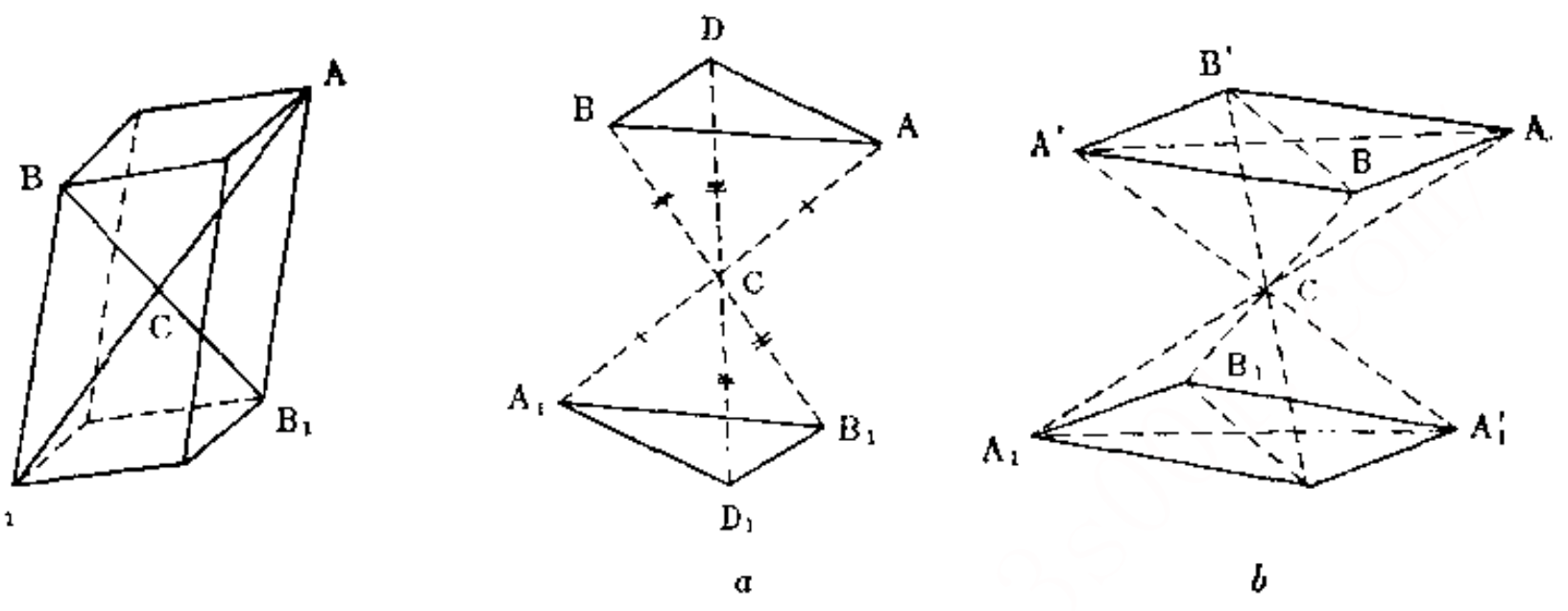



图 Ⅰ—4—9 具有对称中心（*C*）的图形
A与$A_1$、B与$B_1$为对应点

图 Ⅰ—4—10 由对称中心联系起来的两个反向平行的三角形（*a*）和平行四边形（*b*）

在晶体中，若存在对称中心时，其晶面必然都是两两平行而且相等的。这一点可以用来作为判别晶体或晶体模型有无对称中心的依据。

**4．旋转反伸轴（$L_i^n$）**

旋转反伸轴是一根假想的直线；相应的对称操作是围绕此直线的旋转和对此直线上的一个点反伸的复合操作。图形围绕此直线旋转一定角度后，再对此直线上的一个点进行反伸，可使相等部分重复。

旋转反伸轴以$L_i^n$表示，轴次*n*可为1、2、3、4、6。相应的基转角为360°、180°、120°、90°、60°。

现以$L_i^4$（图示符号用◇或⊕）为例来说明。图Ⅰ—4—11 *a* 绘出的多面体ABCD称四方四面体，它由ABC、BDC、ABD和ACD四个等腰三角形面所组成，以$L_i^4$垂直投影面其

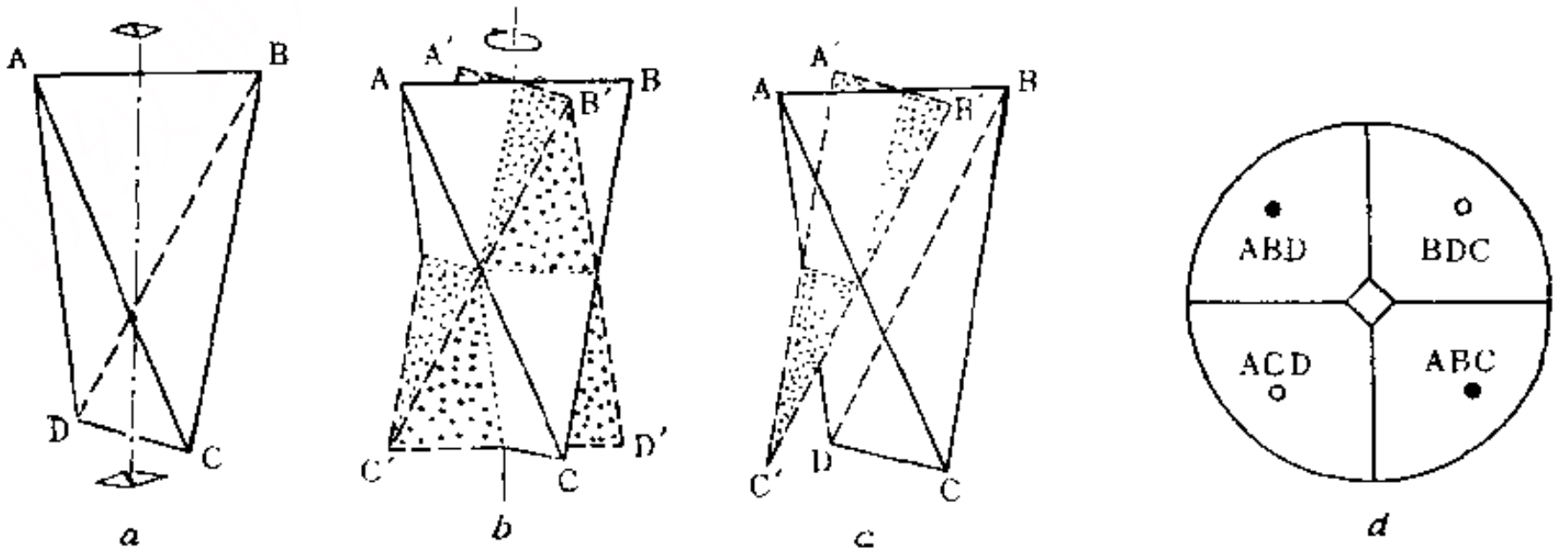
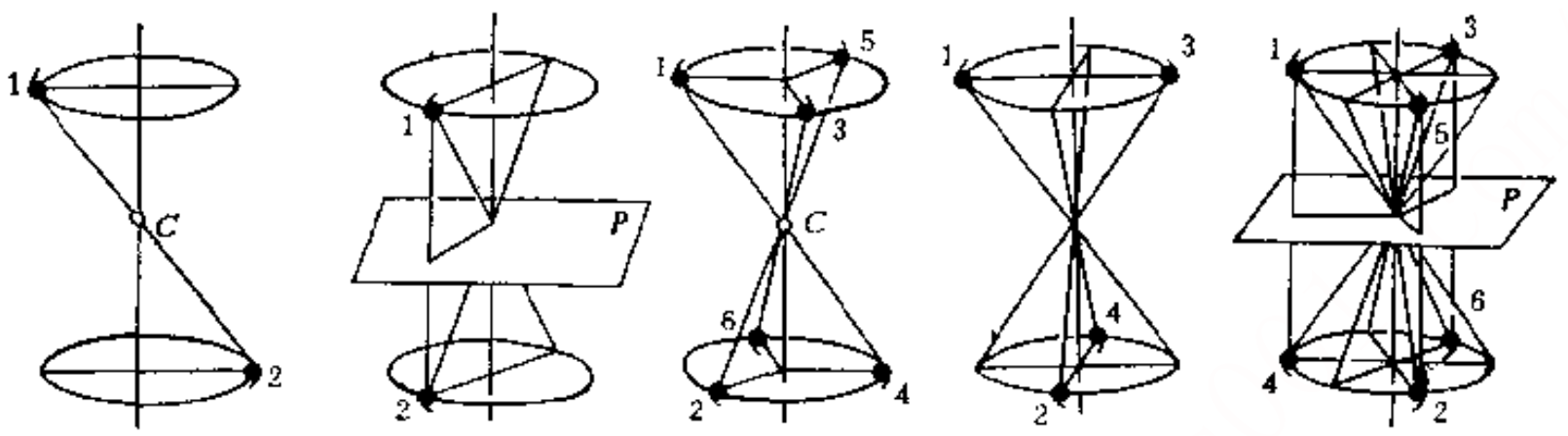



图 Ⅰ—4—11 具$L_i^4$的四方四面体及其赤平投影（*d*）

赤平投影（上部晶面用“·”下部面用“○”表示）如图Ⅰ—4—11。

可以明显地看出，图Ⅰ—4—11 *a* 中的A、B、C、D围绕$L_i^1$旋转90°到达A′、B′、C′、D′的位置（图Ⅰ—4—11 *b*）；此时A′B′C′与BCD这两个相等的晶面处于平行反向位置（图Ⅰ—4—11 *c*）；经过中心点的反伸A′B′C′和BCD重合；同理，B′C′D′与ABC、A′B′D′与ACD、D′C′B′与ABC重合；即四方四面体经$L_i^1$的旋转反伸作用后，整个图形复原。

旋转反伸轴$L_i^1$、$L_i^2$、$L_i^3$、$L_i^4$、$L_i^6$的作用如图Ⅰ—4—12所示。



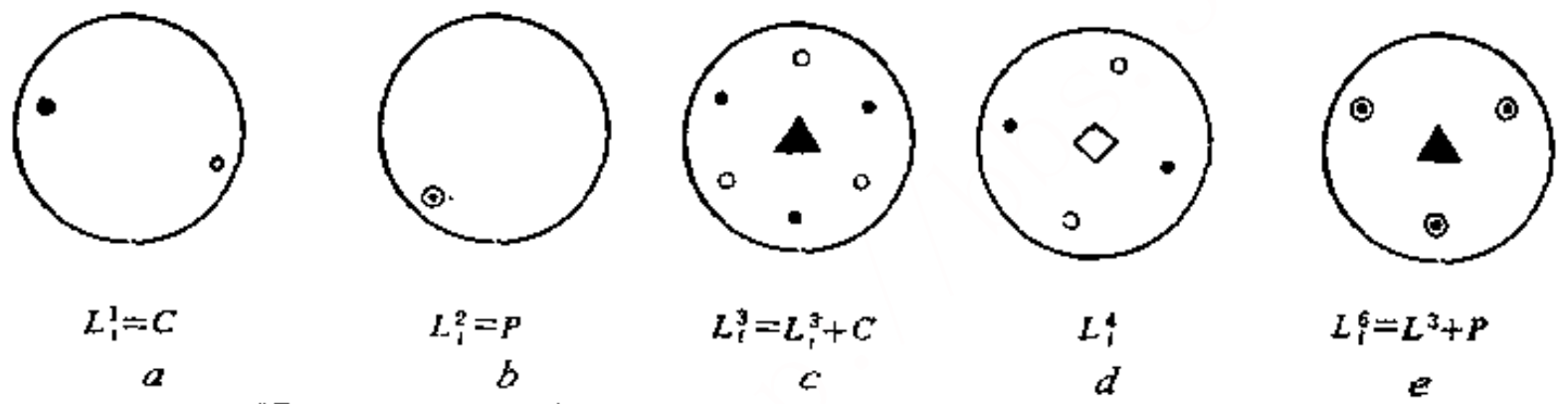




图 Ⅰ—4—12 旋转反伸轴的图解（下方为赤平投影）

值得指出的是，除$L_i^1$外，其余各种旋转反伸轴都可以用其它简单的对称要素或它们的组合来代替，其间关系如下（参看图Ⅰ—4—12）：

$$L_i^1=C;\ L_i^2=P;\ L_i^3=L^3+C;\ L_i^6=L^3+P_{\perp}。$$

现分别加以说明。

$L_i^1$的相应的对称操作为旋转360°后反伸。因为图形旋转360°后复原，也就是说等于不旋转而单纯反伸。如图Ⅰ—4—12 *a*，点1反伸与点2重合，所以$L_i^1=C$。

$L_i^2$的相应的对称操作为旋转180°后反伸。如图Ⅰ—4—12 *b*，点1围绕$L_i^2$旋转180°后，再凭借$L_i^2$上的一点反伸与点2重合。但由图中可以看出，凭借垂直$L_i^2$的对称面（$P$）的反映，也同样可以使点1与点2重合。因此，$L_i^2=P$。

$L_i^3$的相应的对称操作为旋转120°后反伸。如图Ⅰ—4—12 *c*，点1绕$L_i^3$旋转120°再凭借$L_i^3$轴上的一点反伸获得点2，并依此类推，依次获得1、2、3、4、5、6共六个点。现在我们将$L_i^3$代之以$L^3+C$，即点1通过对称轴$L^3$的作用可获得点1、3、5，再通过对称中心$C$的作用获得点2、4、6，总共获得的六个点，与由$L_i^3$所导出者完全相同。因此，$L_i^3=L^3+C$。

$L_i^4$的相应对称操作为旋转90°后反伸。如图Ⅰ—4—12 *d*，点1绕$L_i^4$旋转90°后对$L_i^4$上一点反伸获得点2，并依此类推，依次获得1、2、3、4四个点。$L_i^4$不能用任何其它简单的对称要素或它们的组合来代替。

$L_1^6$的相应的对称操作为旋转60°后反伸。如图Ⅰ—4—12 *e*，从点1开始，绕$L_1^6$旋转60°后再凭借$L_1^6$上一点反伸获得点2；依此类推，经$L_1^6$的作用，依次可获得1、2、3、4、5、6六个点。若将$L_1^6$代之以$L^3+P_\perp$，由点1开始，经$L^3$的作用可获得点1、3、5，再经过垂直于$L^3$的对称面$P$的作用又可获得点2、4、6，总计六个点与$L_1^6$所导出者完全相同。因此，$L_1^6=L^3+P_\perp$。

在晶体分类中一般应用的旋转反伸轴为$L_1^4$和$L_1^6$，在作图中分别以◇和⬡表示。

晶体外形的对称要素除上述四种外，还可有旋转反映轴($L_n^s$)，它的作用可由旋转反伸轴代替。

**5．旋转反映轴($L_n^s$)**

旋转反映轴为一假想的直线；相应的对称操作为旋转加反映的复合操作。图形围绕它旋转一定角度后，并对垂直它的一个平面进行反映，可使图形的相等部分重复。

旋转反映轴以$L_n^s$表示，其中$s$代表反映，$n$为轴次（或用$L_{2n}^s$，$n$代表它所包含的简单对称轴的轴次，而用$2n$代表其本身的轴次）。

旋转反映轴有$L_1^1$、$L_2^1$、$L_3^1$、$L_4^1$（$L_1^4$）、$L_6^1$（$L_3^6$），它们相应的基转角为360°、180°、120°、90°、60°。

旋转反映轴的作用图解如图Ⅰ—4—13。

$L_1^1$为旋转360°后反映，等于单纯反映，如图Ⅰ—4—13 *a*。因此$L_1^1=P$。

$L_2^1$为旋转180°后反映。如图Ⅰ—4—13 *b*，点1绕$L_2^1$旋转180°到位置2，再藉垂直$L_2^1$的平面反映获得点3。同样点1藉对称中心的反伸亦可获得点3，所以$L_2^1=C$。

$L_3^1$为旋转120°后反映。如图Ⅰ—4—13 *c*，从点1开始，经$L_3^1$的作用可依次获得点1、2、3、4、5、6六个点。代之以$L^3+P$，由点1开始通过$L^3$的作用获得点1、3、5三个点，再经过$P$的反映又得点2、4、6三个点，总共获得的六个点与$L_3^1$所导出者完全相同，故$L_3^1=L^3+P(P\perp L^3)$。

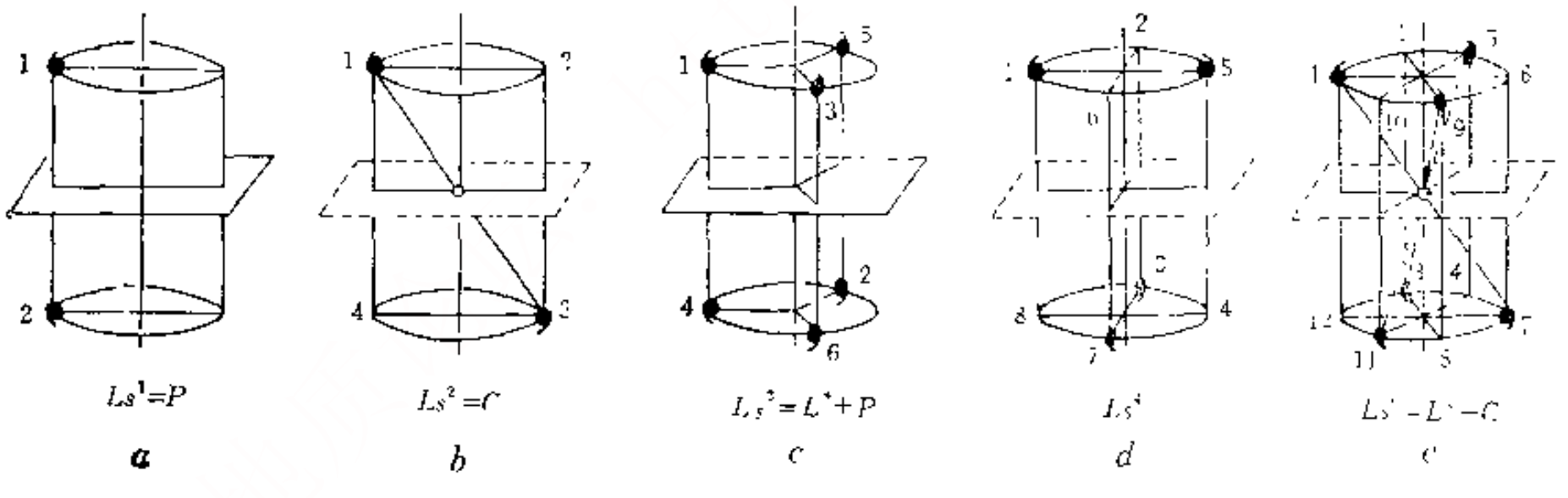



图 Ⅰ—4—13 旋转反映轴图解

$L_4^1$为旋转90°后反映。如图Ⅰ—4—13 *d*，由点1开始经$L_4^1$的作用依次获得点1、3、5、7四个点。它不能以任何简单的对称要素及其组合所代替。

$L_6^1$为旋转60°后反映。如图Ⅰ—4—13 *e*，由点1开始经$L_6^1$的作用依次获得点1、3、5、7、9、11六个点。代之以$L^3+C$，由点1开始经$L^3$作用获得点1、5、9三个点，再经$C$的反伸又可获得点3、7、11三个点，共计六个点与$L_6^1$所导出者完全相同，故$L_6^1=L^3+C$。

总结以上，可知：

$L_1^1=P=L_1^2$；$L_2^2=C=L_2^1$；$L^3+P(P\perp L^3)=L_1^4$；$L_1^1\rightleftharpoons L_1^4$；$L_2^2=L^3+C=L_1^4$。

## 四、对称要素的组合

在结晶多面体中，可以有一个要素单独存在，也可以有若干对称要素组合在一起共存。

对称要素的组合服从以下规律。

1）如果有一个二次轴$L^2$垂直$n$次轴$L^n$，则必有$n$个$L^2$垂直$L^n$，即$L^n\times L_1^2\rightarrow L^n n L_1^2$。如$L^2\times L_1^2\rightarrow L^2\,2\,L^2(3\,L^2)$，$L^3\times L_1^2\rightarrow L^3\,3\,L^2$，$L^4\times L_1^2\rightarrow L^4\,4\,L^2$，$L^6\times L_1^2\rightarrow L^6\,6\,L^2$。图Ⅰ—4—14为具有$L^3\,3\,L^2$的石英晶体图。

2）如果有一个对称面$P$垂直偶次对称轴$L^{n(偶)}$，则在其交点存在对称中心$C$，即$L^{n(偶)}\times P_\perp\rightarrow L^nPC$。如$L^2\times P_\perp\rightarrow L^2PC$，$L^4\times P_\perp\rightarrow L^4PC$，$L^6\times P_\perp\rightarrow L^6PC$。图Ⅰ—4—15为具有$L^2PC$的石膏晶体图。

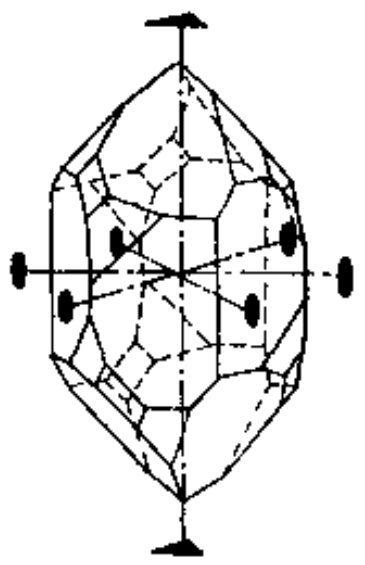


图 Ⅰ—4—14 具有$L^3\,3\,L^2$的图形
（α-石英晶体）

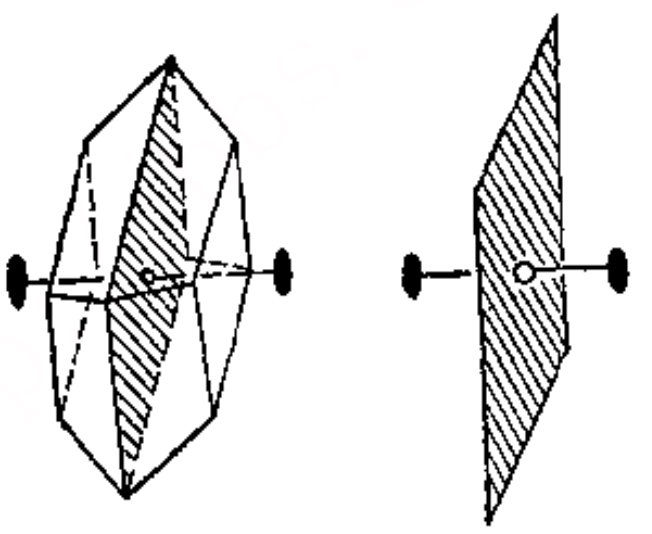


图 Ⅰ—4—15 具有$L^2PC$的图形
（石膏晶体）

3）如果有一个对称面$P$包含对称轴$L^n$，则必有$n$个$P$包含$L^n$，即$L^n\times P_{//}\rightarrow L^n nP$。如$L^2\times P_{//}\rightarrow L^2\,2\,P$，$L^3\times P_{//}\rightarrow L^3\,3\,P$，$L^4\times P_{//}\rightarrow L^4\,4\,P$，$L^6\times P_{//}\rightarrow L^6\,6\,P$。图Ⅰ—4—16为具$L^6\,6\,P$的红锌矿晶体图。（这一规律也可以这样理解，即对称面的交线必为对称轴，其基转角为相邻二对称面夹角的二倍。）

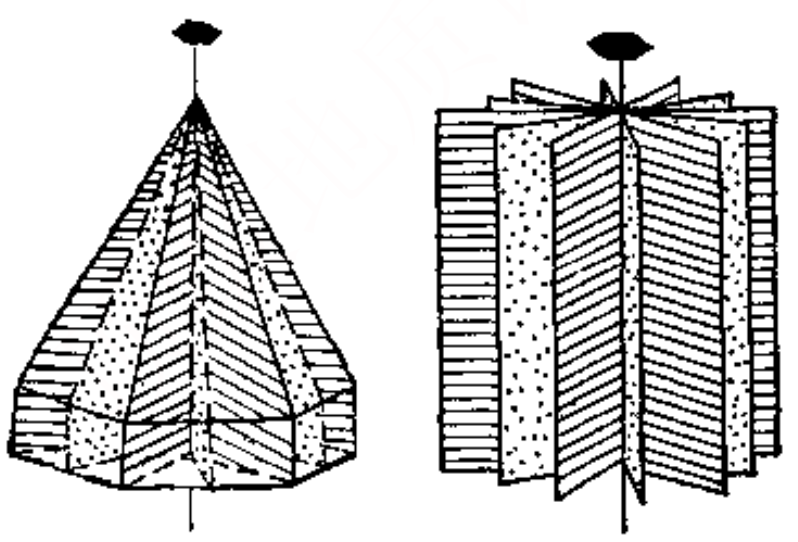


图 Ⅰ—4—16 具有$L^6\,6\,P$的图形
（红锌矿晶体）

4）如果有一个二次轴垂直于旋转反伸轴$L_i^n$，或者有一个对称面$P$包含$L_i^n$，当$n$为奇数时必有$nL^2$垂直$L_i^n$和$n$个对称面包含$L_i^n$，如图Ⅰ—4—17 $L_i^1\times L_1^2\rightarrow L_i^1\,3\,L_1^2\,3\,P_{//}$；当$n$为偶数时必有$n/2$个$L^2$垂直$L_i^n$和$n/2$个$P$包含$L_i^n$，如图Ⅰ—4—18 $L_i^2\times L_1^2\rightarrow L_i^1\,2\,L_1^2\,2\,P_{//}$。

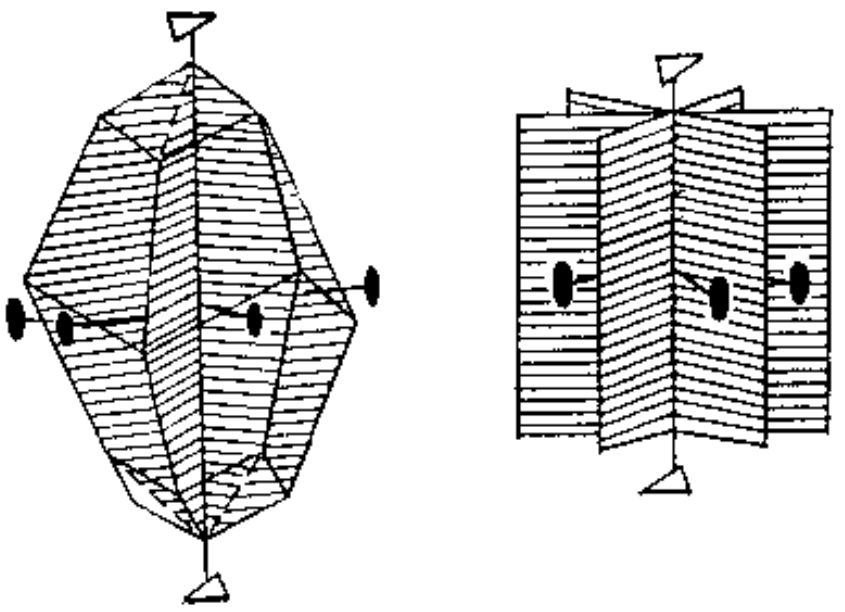


图 Ⅰ—4—17 具有 $L_i^3\,3\,L^2\,3\,P$ 的图形
（方解石晶体）

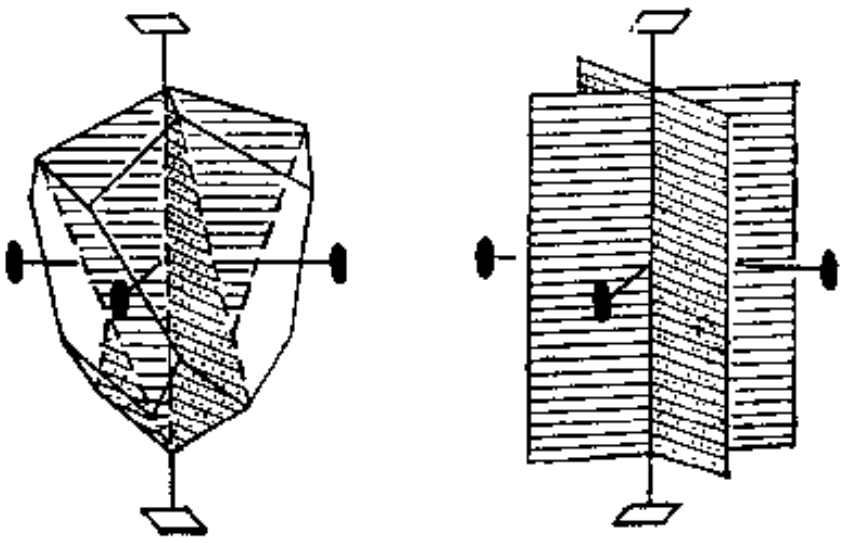


图 Ⅰ—4—18 具有 $L_i^2\,2\,L^2\,2\,P$ 的图形
（黄铜矿晶体）

## 五、对称型及其推导

结晶多面体中，全部对称要素的组合，称为该结晶多面体的对称型。

由于在结晶多面体中，全部对称要素相交于一点（晶体中心），在进行对称操作时至少有一点不移动，因此对称型也称为点群。

根据结晶多面体中可能存在的对称要素及其组合规律，推导出晶体中可能出现的对称型共有 32 种（表Ⅰ—4—3）。

现将晶体中一切可能的对称型的推导方法简述如下。

首先回顾一下结晶多面体中可能存在的对称要素，它们是：

对称轴 $L^1$、$L^2$、$L^3$、$L^4$、$L^6$；

对称面 $P\,(L_i^1=P)$；

对称中心 $C\,(L_i^1=C)$；

旋转反伸轴 $L_i^1=C$，$L_i^2=P$，$L_i^3=L^3+C$，$L_i^4$，$L_i^6=L^3+P$。

为了便于推导，我们把这些对称要素的组合分为两类：把高次轴不多于一个的组合称为 $A$ 类；把高次轴多于一个的组合称为 $B$ 类。

**1．$A$ 类对称型的推导**

上列对称要素可能的组合共有以下七种情况：

1）对称轴 $L^n$ 单独存在。可能的对称型为 $L^1$；$L^2$；$L^3$；$L^4$；$L^6$。

2）对称轴与对称轴的组合。由于 $A$ 类只包括高次轴不多于一个的对称型，所以只考虑 $L^n$ 与 $L^2$ 的组合。如果 $L^2$ 与 $L^n$ 斜交仍有可能出现多于一个的高次轴，如图Ⅰ—4—19 $a$ $L^2$ 与 $L^n$ 斜交，则 $L^n$ 围绕 $L^2$ 旋转 180°，必将产生另一个 $L^n$；而如图Ⅰ—4—19 $b$ 当 $L^2$ 垂直 $L^n$ 时则不会产生新的 $L^n$。因此在这里我们只考虑 $L^n$ 与垂直它的 $L^2$ 的组合。根据上节所述对称要素组合规律 $L^n \times L^2 \rightarrow$

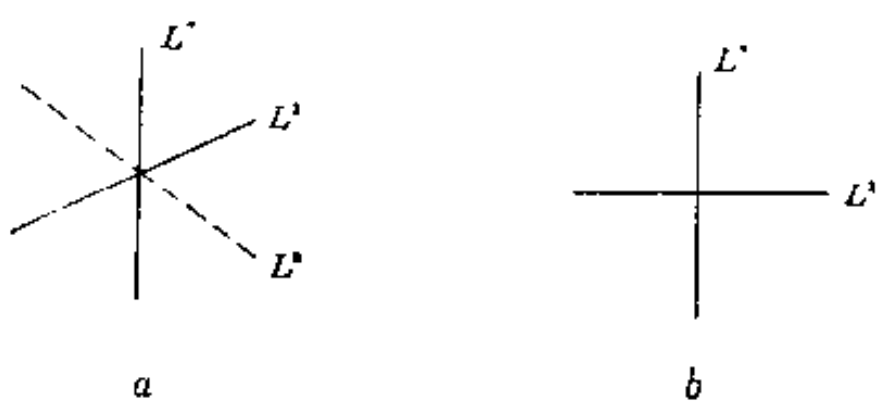



图 Ⅰ—4—19 $L^n$ 与 $L^2$ 的组合
$a$．$L^n$ 与 $L^2$ 斜交产生新的 $L^n$；$b$．$L^n$ 与 $L^2$ 垂直不产生新的 $L^n$

$L^n nL^2$，可能的对称型为：$(L^1L^2=L^2)$；$L^2\,2\,L^2=3\,L^2$；$L^3\,3\,L^2$；$L^4\,4\,L^2$；$L^6\,6\,L^2$。（括号内的对称型与其它项推导出的对称型重复，下同。）

3）对称轴 $L^n$ 与垂直它的对称面 $P$ 的组合。考虑到组合规律 $L^{n(偶次)}\times P_\perp\rightarrow L^{n(偶次)}PC$，则可能的对称型为：$(L^1P=P)$；$L^2PC$；$(L^3P=L_i^6)$；$L^4PC$；$L^6PC$。

4）对称轴 $L^n$ 与包含它的对称面的组合。根据组合规律 $L^n\times P_{//}\rightarrow L^nnP$，可能的对称型为：$(L^1P=P)$ $L^2\,2\,P$；$L^3\,3\,P$；$L^4\,4\,P$；$L^6\,6\,P$。

对称面 $P$ 若与高次轴 $L^n$ 斜交，仍有可能产生多于一个的高次轴。如图 I—4—20 *d*，$L^n$ 与 $P$ 斜交，通过 $P$ 的反映必将产生另一个 $L^n$；而 $P$ 垂直或包含 $L^n$ 时则否（图 I—4—20 *a*，*b*），故此处 $L^n$ 与 $P$ 的组合只考虑上述的 $P$ 垂直或包含 $L^n$ 两种情况。

5）对称轴 $L^n$ 与垂直它的对称面以及平行它的对称面的组合。垂直 $L^n$ 的 $P$ 与包含 $L^n$ 的 $P$ 的交线必为垂直 $L^n$ 的 $L^2$（图 I—4—20 *c*），即 $L^n\times P_\perp\times P_{//}=L^n\times P_\perp\times P_{//}\times L_1^1=L^nnL^2(n+1)P(C)$（$C$ 只在有偶次轴垂直 $P$ 的情况下产生），可能的对称型为：$(L^1L^2\,2\,P=L^2\,2\,P)$；$L^2\,2\,L^2\,3\,PC=3\,L^2\,3\,PC$；$(L^3\,3\,L^2\,4\,P=L_i^6\,3\,L^2\,3\,P)$；$L^4\,4\,L^2\,5\,PC$；$L^6\,6\,L^2\,7\,PC$。

6）旋转反伸轴 $L_i^n$ 单独存在。可能的对称型为：$L_i^1=C$；$L_i^2=P$；$L_i^3=L^3C$；$L_i^4$；$L_i^6=L^3P$。

7）旋转反伸轴 $L_i^n$ 与垂直它的 $L^2$（或包含它的 $P$）的组合。根据组合规律，当 $n$ 为奇数时 $L_i^nnL^2nP$，可能的对称型为：$(L_i^1L^2P=L^2PC)$；$L_i^3\,3\,L^2\,3\,P=L^3\,3\,L^2\,3\,PC$；当 $n$ 为偶数时 $L_i^n(n/2)L^2(n/2)P$，可能的对称型为：$(L_i^2L^2P=L^2\,2\,P)$；$L_i^4\,2\,L^2\,2\,P$；$L_i^6\,3\,L^2\,3\,P=L^3\,3\,L^2\,4\,P$。

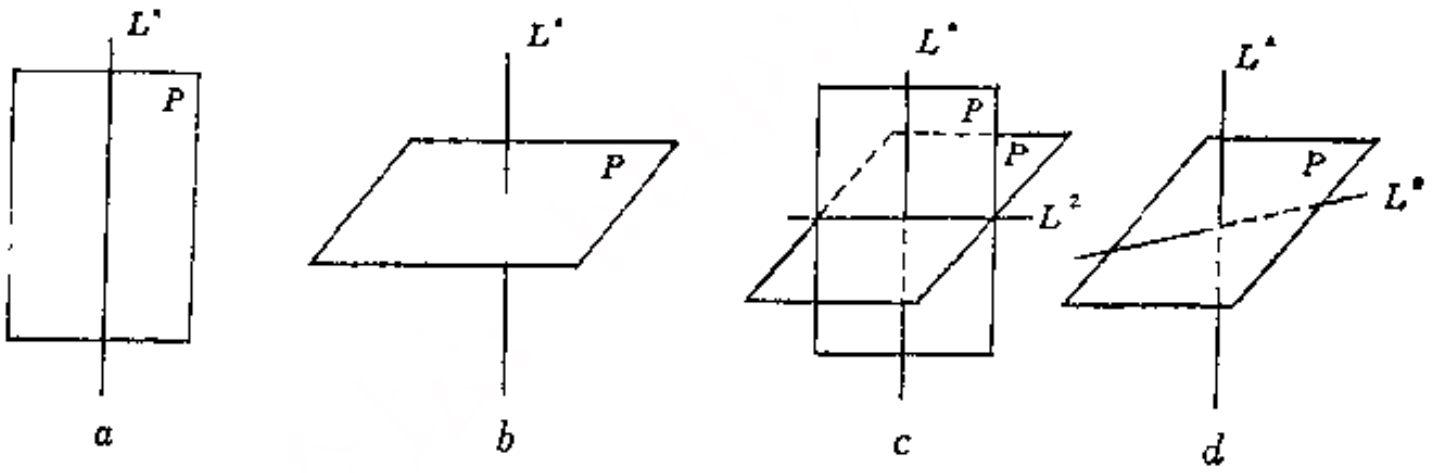



图 I—4—20 $L^n$ 与 $P$ 的组合

*a*.$P_{//}$（包含）$L^n$ 不产生新的 $L^n$；*b*.$P_\perp L^n$ 不产生新的 $L^n$；*c*.$L^n$ 与 $P_\perp$ 及 $P_{//}$ 的组合在 $P_{//}$ 与 $P_\perp$ 交线产生 $L_1^2$；*d*.$L^n$ 与 $P$ 斜交产生新的 $L^n$

由于对称面 $P=L_i^2$，对称中心 $C=L_i^1$，故都不再单独列出。

综合以上，共推导出 *A* 类对称型 27 种（见表 I—4—3）。

**2. *B* 类对称型的推导**

首先让我们考虑高次轴 $L^4$ 与 $L^3$ 的组合。如图 I—4—21所示，设有一个 $L^4$ 与 $L^3$ 相交于晶体中心，由于 $L^4$ 的作用，在 $L^4$ 的周围可获得四个 $L^3$。在每个 $L^3$ 上距晶体中心等距离的地方取一个点，联结这些点可以得到一个正四边形（即图 I—4—21 中的立方体的正方形的面），$L^4$ 出露于正四边形的中心，$L^3$ 出露于正四边形的角顶。由于 $L^3$ 的作用，在 $L^3$ 的周围必定可以获得三个正四边形，它们会集而成一个凸三面角，$L^3$ 即出露于这个凸三面角的

角顶上。这样，我们就获得了一个由六个正四边形和八个凸三面角组成的正多面体——立方体。高次轴 $L^4$与 $L^3$的组合就相当于正四边形所组成的正多面体——立方体中高次轴的组合。

由此可知，在 $B$ 类对称型中，高次轴 $L^n$与 $L^m$ 的组合，相当于由正多边形所组成的正多面体中的高次轴的组合。

在立体几何学中业已证明，一个凸多面角至少须由三个面组成，且其面角之和须小于360°因此围成正多面体的正多边形只可能是正三角形（内角60°），正方形(内角90°)和正五边形（内角108°）。它们可能围成的正多面体及其所具有的对称轴的组合如表Ⅰ—4—2所列。

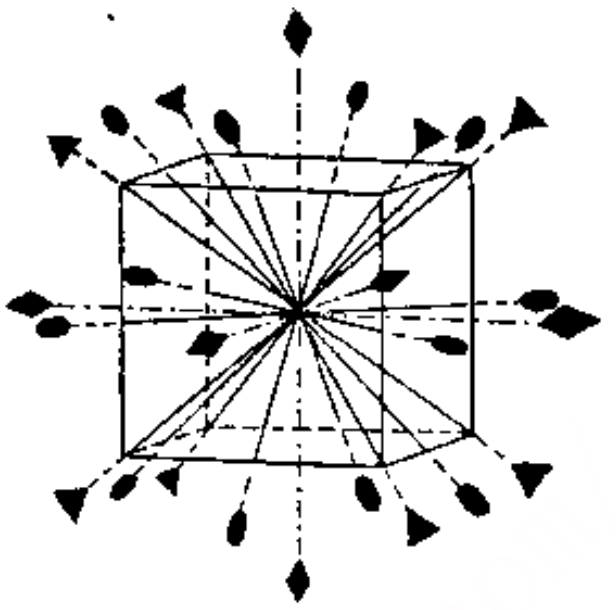


图 Ⅰ—4—21 $L^4$与$L^3$的组合为高次轴的组合

从表Ⅰ—4—2可以看出，正三角十二面体和正五角十二面体皆具有 $L^5$，与晶体的对称不符，可不予考虑。其余三种多面体中对称轴的组合有下面两种类型：

表 Ⅰ—4—2 正多边形可能围成的正多面体及其对称轴的组合

| 正多边形形状 | | 正三角形 | | | 正四边形 | 正五边形 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 正多面体形状 | | 四面体 | 八面体 | 正三角二十面体 | 立方体 | 正五角十二面体 |
| 正多面体面棱角数 | 面 | 4 | 8 | 20 | 6 | 12 |
| | 棱 | 6 | 12 | 30 | 12 | 30 |
| | 角 | 4 | 6 | 12 | 8 | 20 |
| 对称轴 | | $3L^2\ 4L^3$ | $3L^4\ 4L^3\ 6L^2$ | $6L^5\ 10L^3\ 15L^2$ | $3L^4\ 4L^3\ 6L^2$ | $6L^5\ 10L^3\ 15L^2$ |

1）立方体及八面体 $3\ L^4\ 4\ L^3\ 6\ L^2$；

2）四面体 $3\ L^2\ 4\ L^3$；

这两种对称型中，对称轴的空间分布及其赤平投影图绘于表Ⅰ—4—5 第 28 和第 31号晶类栏内。

在第一种对称型 $3\ L^4\ 4\ L^3\ 6\ L^2$中加入一个不产生新对称轴的对称面，可以获得如下的第 3 种对称型：

表 Ⅰ—4—3 32种对称型的推导

| | 共同式 | 对称型 | | | | | | | 晶系 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $L^n$ | $L^nnL^2$ | $L^nP\perp(C)$ | $L^nnP_g$ | $L^nnL^2(n+1)P(C)$ | $L_i^n$ | $L_i^{n(单)}nL^2nP$<br>$L_i^{n(偶)}(n/2)L^2(n/2)P$ | |
| A类 | $n=1$ | $L^1$ | | | | | $L_i^1=C$ | | 三斜晶系 |
| | $n=2$ | $L^2$ | | $L^1PC$ | | | $L_i^2=P$ | | 单斜晶系 |
| | | | $3L^2$ | | $L^22P$ | $3L^23PC$ | | | 斜方晶系 |
| | $n=3$ | $L^3$ | $L^33L^2$ | | $L^33P$ | | $L_i^3=L^3C$ | $L_i^33L^23P=L^33L^23PC$ | 三方晶系 |
| | $n=4$ | $L^4$ | $L^44L^2$ | $L^4PC$ | $L^44P$ | $L^44L^25PC$ | $L_i^4$ | $L_i^42L^22P$ | 四方晶系 |
| | $n=6$ | $L^6$ | $L^66L^2$ | $L^6PC$ | $L^66P$ | $L^66L^27PC$ | $L_i^6=L^3P$ | $L_i^63L^23P=L^33L^24P$ | 六方晶系 |
| B类 | | $3L^24L^3$ | $3L^44L^36L^2$ | $3L^24L^33PC$ | $3L_i^44L^36P$ | $3L^44L^36L^29PC$ | | | 等轴晶系 |

3） $3L^44L^36L^29PC$；

这一对称型中对称要素的空间分布和赤平投影见表Ⅰ—4—5 第 32 号晶类栏。

在上述第 2 种对称型 $3L^24L^3$中加入不产生新对称轴的对称面的方法有二，其结果可分别获得如下的第 4 种和第 5 种对称型：

4） $3L^24L^33PC$；

5） $3L_i^44L^36P$。

这两种对称型中对称要素在空间的分布和赤平投影见表Ⅰ—4—5 第 29、30 晶 类栏。

属于$B$类的对称型共有上列的 5 种。

综合$A$、$B$两类，晶体中可能有的对称型共 32 种，如表Ⅰ—4—3 所列。每一对 称型中对称要素的空间分布及其赤平投影见表Ⅰ—4—5。

## 六、晶 体 的 分 类

### 1．晶体分类体系

根据晶体对称的特点，可以对晶体进行合理的科学分类。分类依据 及 分 类 体系见表Ⅰ—4—4。

首先，把属于同一对称型的晶体归为一类，称为晶类。晶体中存在 32 对称型，亦即有 32 晶类（表Ⅰ—4—4 中所列晶类名称的来源将在第六章单形一节阐述）。

根据是否有高次轴以及有一个或多个高次轴，把 32 个对称型归纳为 低、中、高 级三个晶族。

在各晶族中，再根据对称特点划分晶系，晶系共有七个。它们是属于低级晶族的三斜晶系（无对称轴和对称面）、单斜晶系（二次轴和对称面各不多于一个）和斜方晶系(二次

## 表 Ⅰ—4—4 晶体的分类

| 晶族 | 晶系 | 对称特点 | 对称型种类 | 对称型符号 | | 晶类名称 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 圣弗利斯符号 | 国际符号 | |
| 低级晶族（无高次轴） | 三斜晶系 | 无$L^2$，无$P$ | 1．$L^1$ | $C_1$ | 1 | 单面晶类 |
| | | | 2．$\underline{C}$ ① | $C_i=S_2$ | $\bar{1}$ | 平行双面晶类 |
| | 单斜晶系 | $L^2$或$P$不多于1个 | 3．$L^2$ | $C_2$ | 2 | 轴双面晶类 |
| | | | 4．$P$ | $C_{1h}=C_s$ | $m$ | 反映双面晶类 |
| | | | 5．$\underline{L^2PC}$ | $C_{2h}$ | $2/m$ | 斜方柱晶类 |
| | 斜方晶系 | $L^2$或$P$多于1个 | 6．$3L^2$ | $D_2=V$ | 222 | 斜方四面体晶类 |
| | | | 7．$L^22P$ | $C_{2v}$ | $mm(m2)$ | 斜方单锥晶类 |
| | | | 8．$\underline{3L^23PC}$ | $D_{2h}=V_h$ | $mmm\left(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$ | 斜方双锥晶类 |
| 中级晶族（只有一个高次轴） | 四方晶系 | 有一个$L^4$或$L_i^4$ | 9．$L^4$ | $C_4$ | 4 | 四方单锥晶类 |
| | | | 10．$L^44L^2$ | $D_4$ | 42(422) | 四方偏方面体晶类 |
| | | | 11．$L^4PC$ | $C_{4h}$ | $4/m$ | 四方双锥晶类 |
| | | | 12．$L^44P$ | $C_{4v}$ | $4mm$ | 复四方单锥晶类 |
| | | | 13．$\underline{L^44L^25PC}$ | $D_{4h}$ | $4/mmm\left(\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$ | 复四方双锥晶类 |
| | | | 14．$I_i^4$ | $S_4$ | $\bar{4}$ | 四方四面体晶类 |
| | | | 15．$L_i^42L^22P$ | $D_{2d}=V_d$ | $\bar{4}2m$ | 复四方偏三角面体晶类 |
| | 三方晶系 | 有一个$L^3$ | 16．$L^3$ | $C_3$ | 3 | 三方单锥晶类 |
| | | | 17．$\underline{L^33L^2}$ | $D_3$ | 32 | 三方偏方面体晶类 |
| | | | 18．$\underline{L^33P}$ | $C_{3v}$ | $3m$ | 复三方单锥晶类 |
| | | | 19．$L^3C$ | $C_{3i}=S_6$ | $\bar{3}$ | 菱面体晶类 |
| | | | 20．$\underline{L^33L^23PC}$ | $D_{3d}$ | $\bar{3}m\left(\bar{3}\frac{2}{m}\right)$ | 复三方偏三角面体晶类 |
| | 六方晶系 | 有一个$L^6$或$L_i^6$ | 21．$L_i^6$ | $C_{3h}$ | $\bar{6}$ | 三方双锥晶类 |
| | | | 22．$L_i^63L^23P$ | $D_{3h}$ | $\bar{6}2m$ | 复三方双锥晶类 |
| | | | 23．$L^6$ | $C_6$ | 6 | 六方单锥晶类 |
| | | | 24．$L^66L^2$ | $D_6$ | 62(622) | 六方偏方面体晶类 |
| | | | 25．$L^6PC$ | $C_{6h}$ | $6/m$ | 六方双锥晶类 |
| | | | 26．$L^66P$ | $C_{6v}$ | $6mm$ | 复六方单锥晶类 |
| | | | 27．$\underline{L^66L^27PC}$ | $D_{6h}$ | $6/mmm\left(\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$ | 复六方双锥晶类 |
| 高级晶族（有数个高次轴） | 等轴晶系 | 有四个$L^3$ | 28．$3L^24L^3$ | $T$ | 23 | 五角三四面体晶类 |
| | | | 29．$\underline{3L^24L^33PC}$ | $T_h$ | $m3\left(\frac{2}{m}\bar{3}\right)$ | 偏方复十二面体晶类 |
| | | | 30．$\underline{3L_i^44L^36P}$ | $T_d$ | $\bar{4}3m$ | 六四面体晶类 |
| | | | 31．$\underline{3L^44L^36L^2}$ | $O$ | 43(432) | 五角三八面体晶类 |
| | | | 32．$\underline{3L^44I^36L^29PC}$ | $O_h$ | $m3m\left(\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}\right)$ | 大八面体晶类 |

① 下边划有横线者为较常见的重要对称型。

轴或对称面多于一个)；属于中级晶族的四方晶系（有一个四次轴)、三方晶系（有一个三次轴）和六方晶系（有一个六次轴)；属于高级晶族的等轴晶系（有四个三次轴)。

在结晶学及矿物学的研究中，熟练地掌握三个晶族、七个晶系、三十二个对称型这一晶体分类体系及其划分依据是十分必要的。

为了便于推导和记忆 32 对称型，掌握晶体分类体系，必须熟知各晶族、晶系的对称特点（表Ⅰ—4—4的一、二、三栏）和对称要素及其组合的基本类型（表Ⅰ—4—3的七种共同式和等轴晶系对称型体系)。如低级晶族无高次轴，其中三斜晶系无$L^2$和$P$，则只能有$L^1$和$L_i^1=C$两个对称型；单斜晶系$L^2$及$P$均不多于一个，则只能有$L^2$、$P$和$L^2PC$三个对称型；斜方晶系$L^2$或$P$多于一个，则必只有$L^2$间的组合$L^2\times L^2\rightarrow L^2\,2\,L^2(3\,L^2)$、$L^2$与$P$的组合$L^2\times P_{//}\rightarrow L^2\,2\,P$以及$L^2$、$L^2$、$P$间的组合$L^2\times L^2\times P\rightarrow 3\,L^2\,3\,PC$三个对称型。中级晶族只有一个高次轴，则以三次轴（$L^3$、$L_i^3$)、四次轴（$L^4$、$L_i^4$)、六次轴（$L^6$、$L_i^6$）为基础，按对称要素组合的七种基本类型（表Ⅰ—4—3的七种共同式，极易导出三方、四方、六方每个晶系的七种对称型（具三次轴的两个对称型$L^3P=L_i^6$、$L^3\,3\,L^2\,4\,P=L_i^6\,3\,L^2\,3\,P$应属六方晶系，故三方晶系只有五种对称型)。高级晶族有数个高次轴，其所属的等轴晶系的五个对称型中由八面体导出者有$3\,L^4\,4\,L^3\,6\,L^2$和$3\,L^4\,4\,L^3\,6\,L^2\,9\,PC$(前者加入九个对称面)，由四面体导出者有$3\,L^2\,4\,L^3$、$3\,L^2\,4\,L^3\,3\,PC$、$3\,L_i^4\,4\,L^3\,6\,P$（后两者系前者分别入了三个或六个对称面构成)。

**2．各对称型中对称要素的空间分布**

32 对称型中对称要素的空间分布及其赤平投影见表Ⅰ—4—5。表中最末一栏“一般形”的概念将于第六章详述，晶类以一般形的名称命名，一般形的晶面分布及其赤平投影可由该对称型中全部对称要素的作用导出。

在探讨对称要素的空间分布时，必须首先对晶体进行定向，要确立通过晶体中心的坐标轴（X、Y、Z 轴)——晶轴（表Ⅰ—5—1 第三栏)。晶轴选择的原则是尽量使之与对称轴或对称面的法线重合。各晶系对称特点不同，晶轴之间的夹角(轴角)$\alpha$(Y∧Z)、$\beta$(Z∧X)、$\gamma$(X∧Y) 特征亦有所不同。三斜晶系X、Y、Z轴均斜交，即$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$；单斜晶系X轴与Z轴斜交，即$\alpha=\gamma=90°$，$\beta>90°$；斜方晶系、四方晶系和等轴晶系皆具直角坐标，即$\alpha=\beta=\gamma=90°$；三方和六方晶系为适应其对称特点，一般选择X、Y、U和Z四个晶轴，其轴角特征是Z轴与X、Y、U轴直交，$\alpha=\beta=90°$，X、Y、U轴的正端之间的夹角$\gamma$为 120°。在中级晶族的三方、四方和六方晶系中，唯一的高次轴，即三次、四次或六次轴必须作为直立的Z轴；在等轴晶系中用三个互相垂直的$L^4$或$L_i^4$或$L^2$作为X、Y、Z轴，32 对称型的晶轴选择、对称要素的空间分布、符合该对称的晶面分布（一般形)及其赤平投影综合列于表Ⅰ—4—5。逐一探讨并熟练地掌握它们是研究晶体对称性和晶体形态的基础。

**3．对称型的符号**

表Ⅰ—4—4 第五栏列出了对称型的两种符号。现分别予以阐明。

（1）圣佛利斯（Schönflies）符号

这种符号是根据上述对称要素组合的规律拟就的。

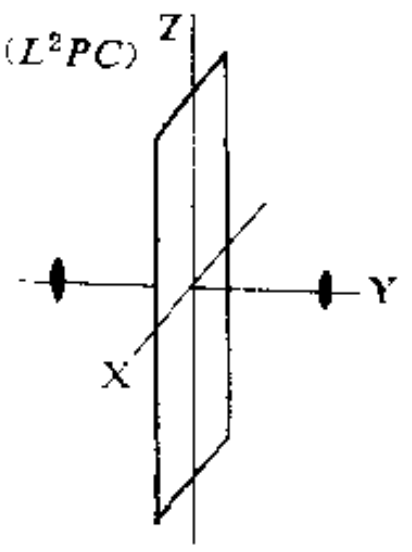
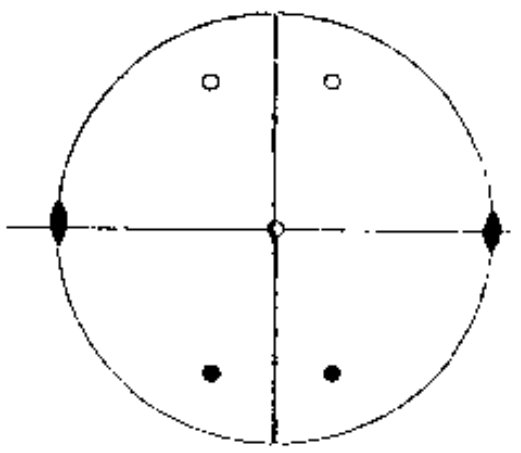
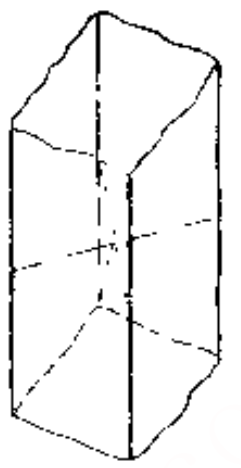
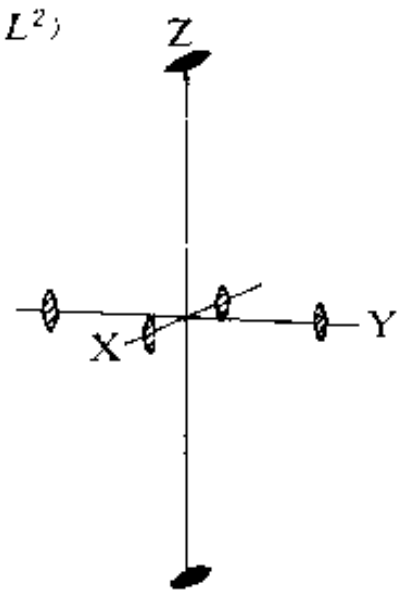
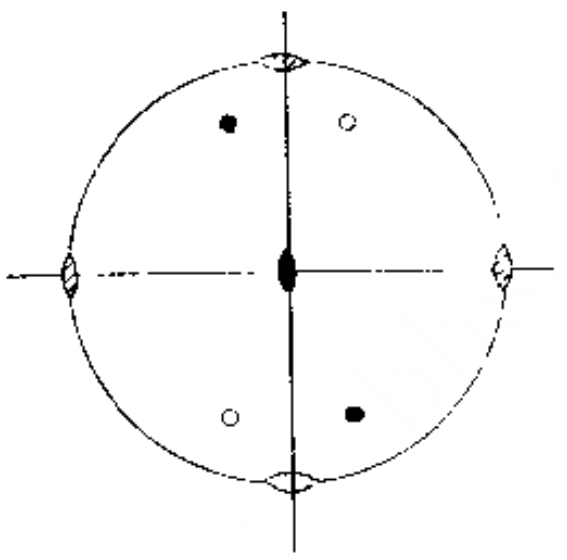
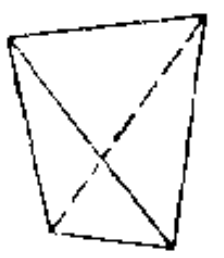
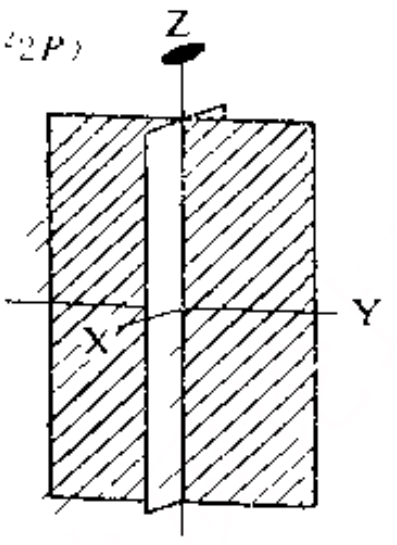
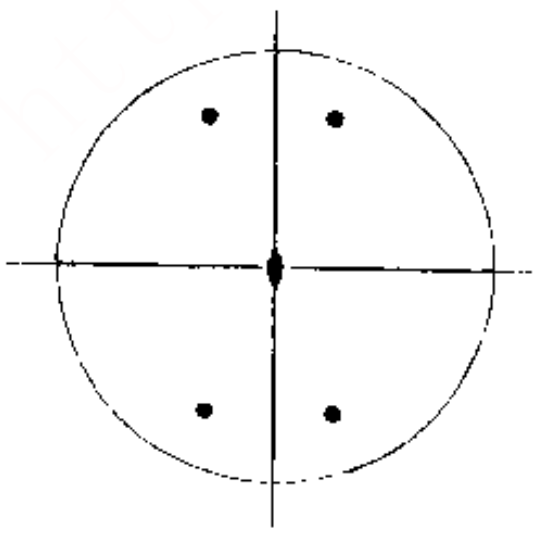
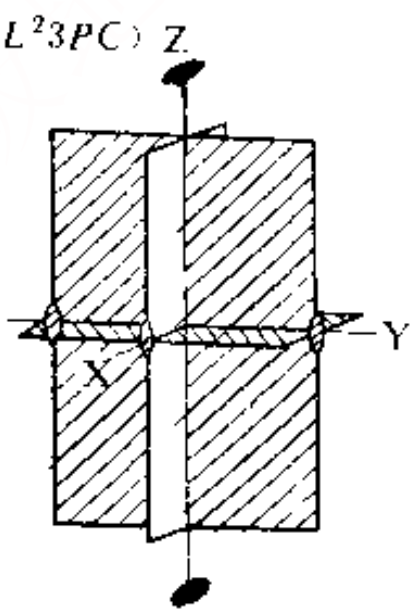
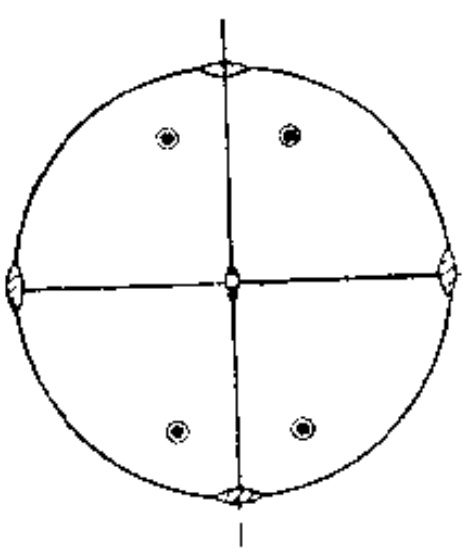
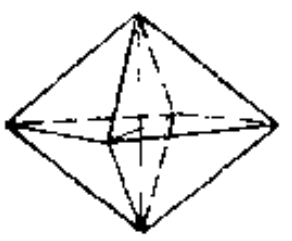
$C_n$ 表示$L^n$，如$C_1$、$C_2$、$C_3$、$C_4$、$C_6$分别表示$L^1$、$L^2$、$L^3$、$L^4$、$L^6$。

$C_{nh}$(*h*——水平的) 表示$L^n\times P_\perp\rightarrow L^nP_\perp(C)$组合。如$C_{1h}$、$C_{2h}$、$C_{3h}$、$C_{4h}$、$C_{6h}$分别

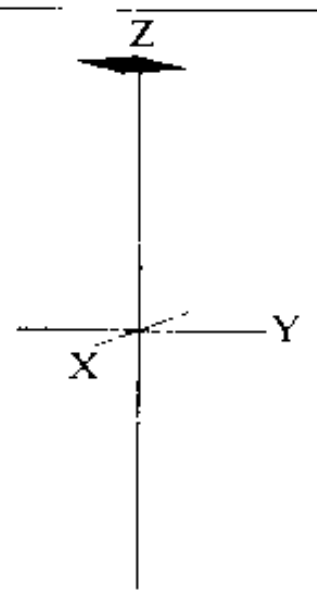
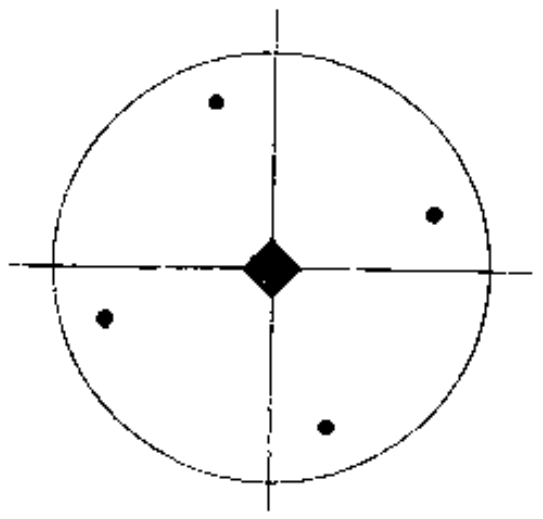
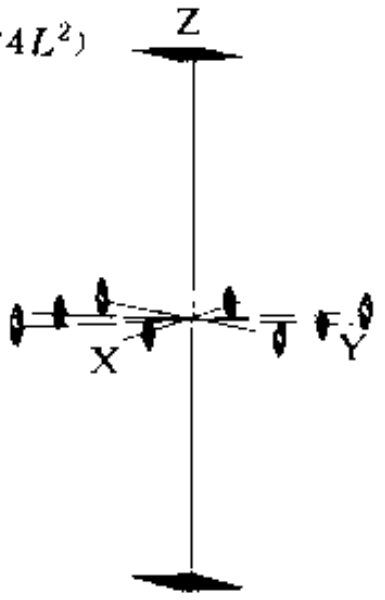
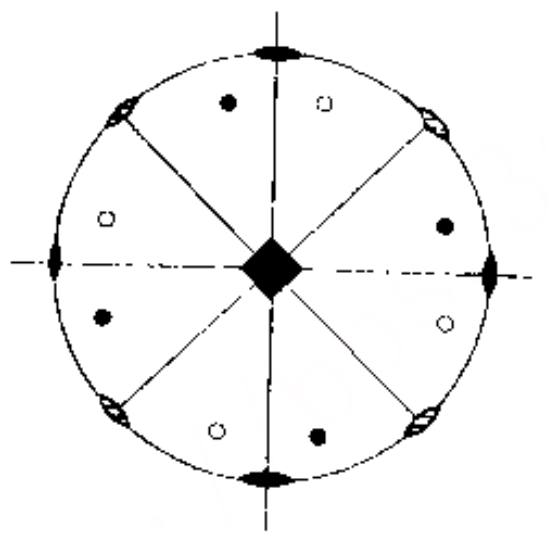
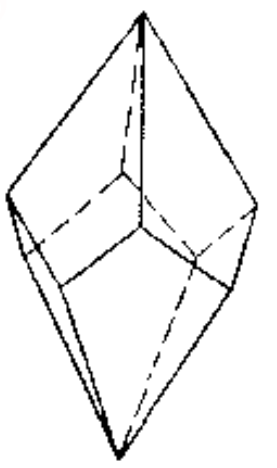
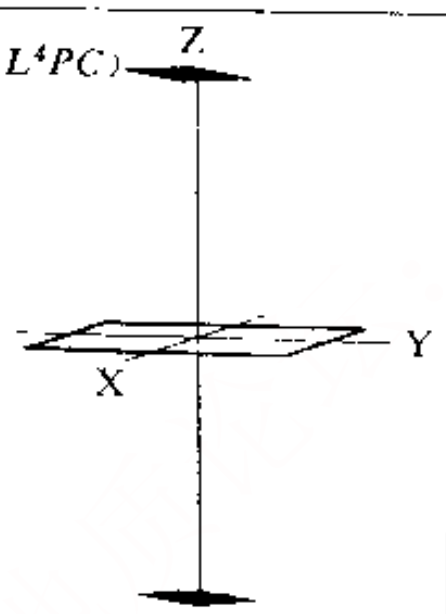
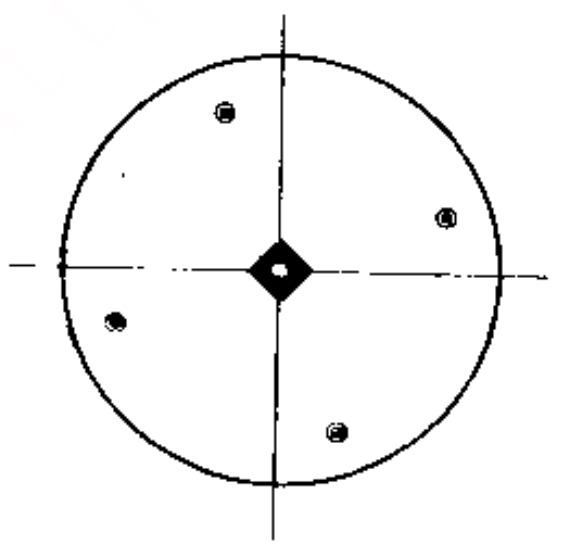
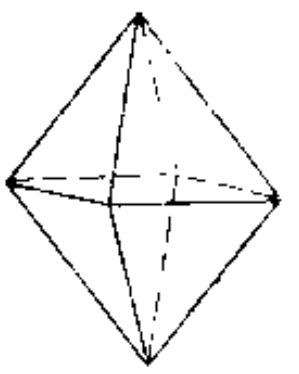
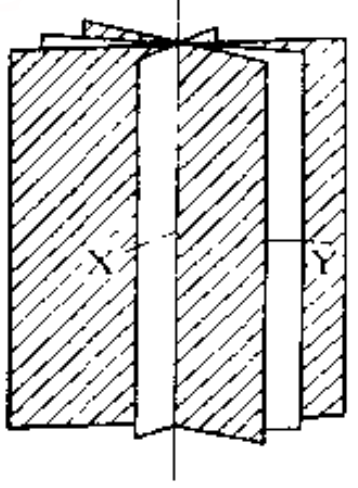
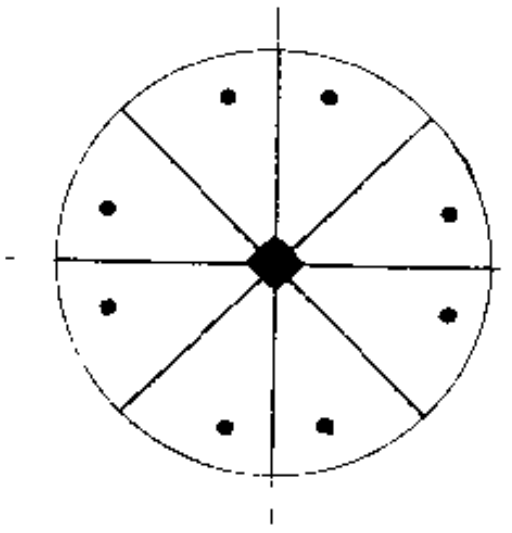
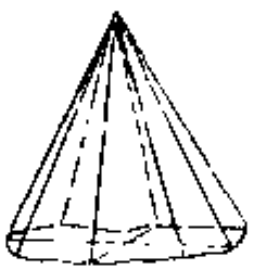
表 Ⅰ—4—5　32对称型中对称要素、一般形及其极射赤平投影

| 晶系 | 晶类 | 对称要素及其在空间的分布 | 极射赤平投影 | 一般形 |
|---|---|---|---|---|
| 三斜晶系 | (1) 单面晶类 | 1($L^1$) | | |
| | (2) 平行双面晶类 | $\bar{1}$($C$) | | |
| 单斜晶系 | (3) 轴双面晶类 | 2($L^2$) | | |
| | (4) 反映双面晶类 | $m$($P$) | | |

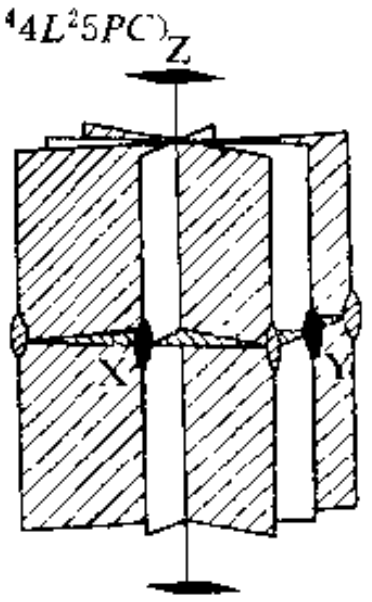
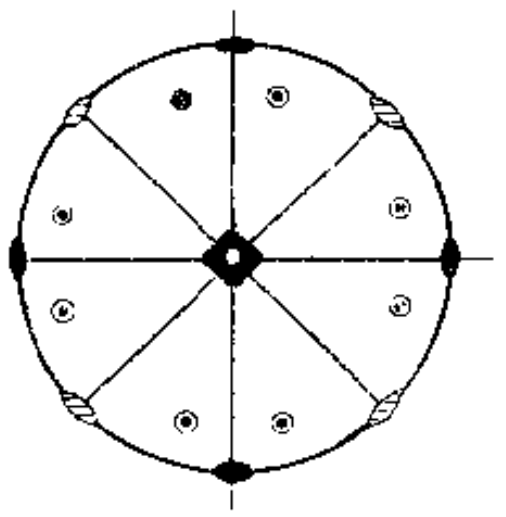
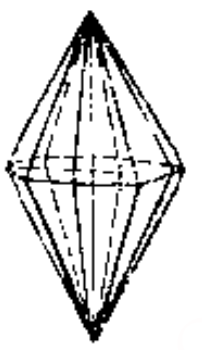
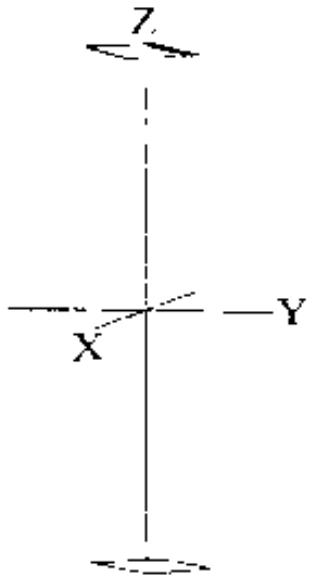
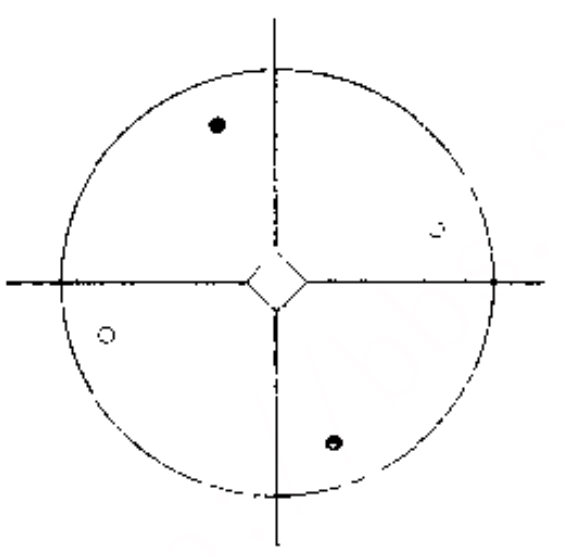
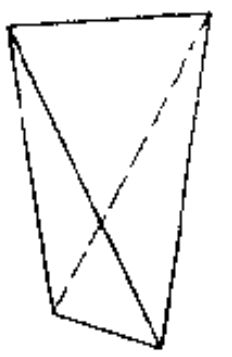
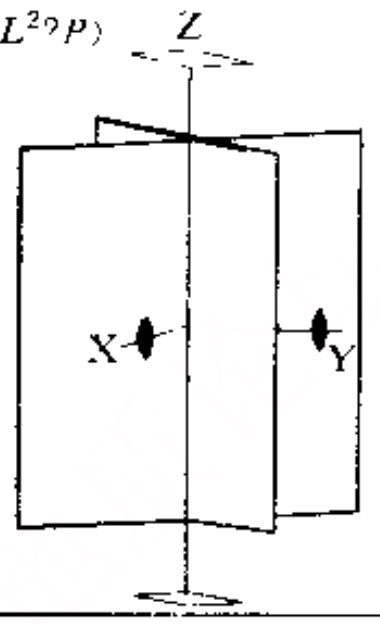
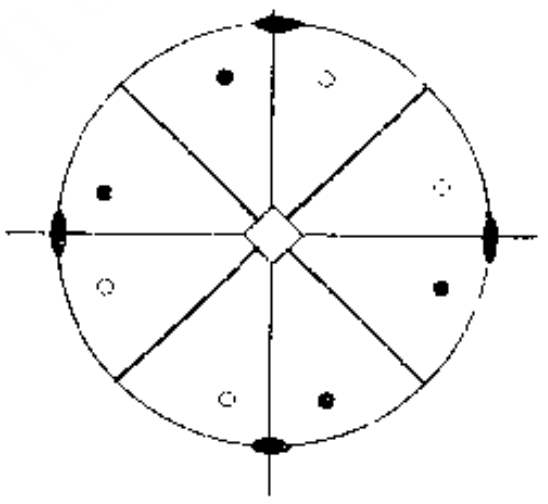
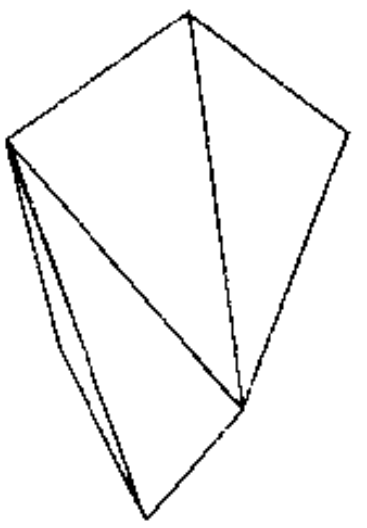
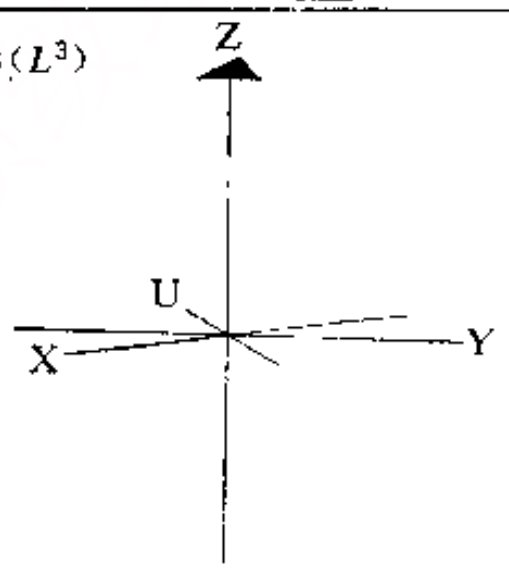
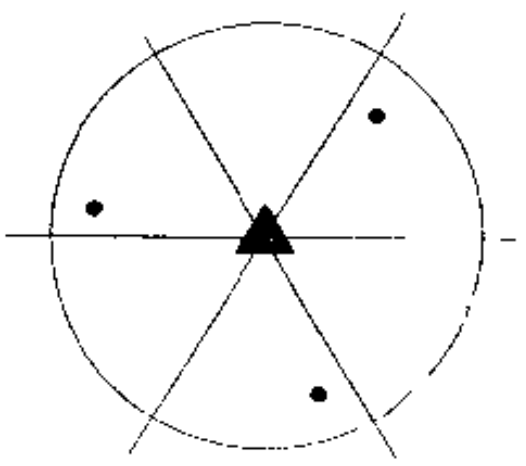
续表

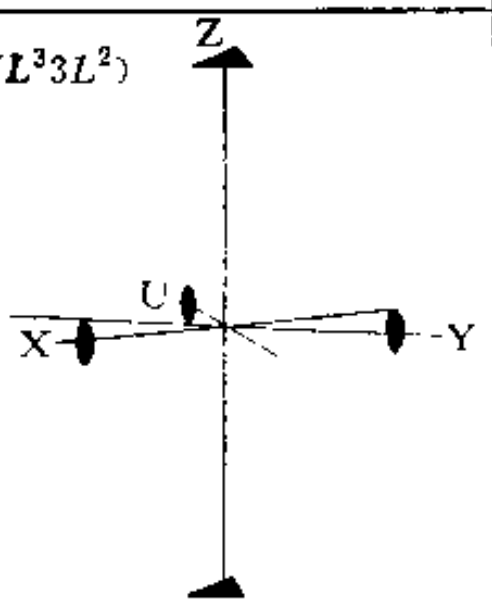
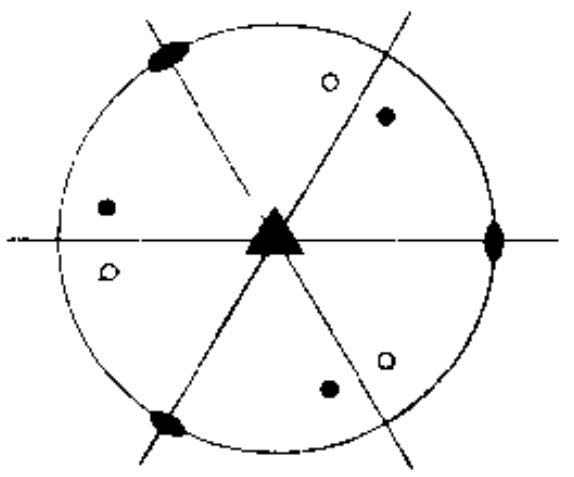
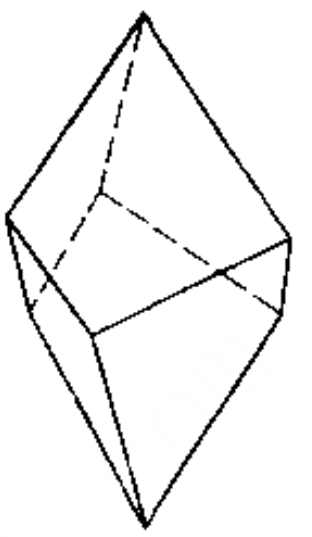
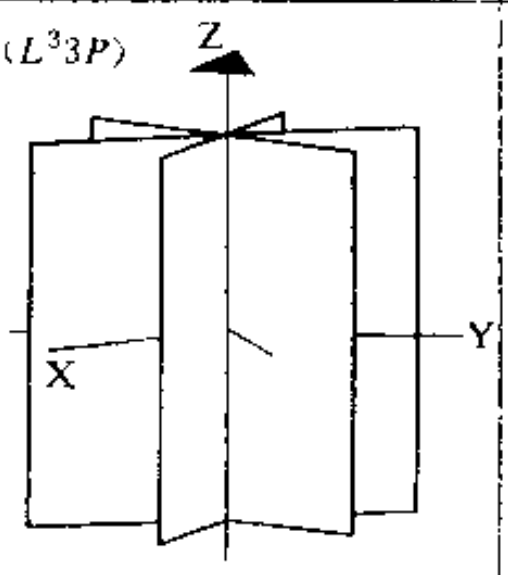
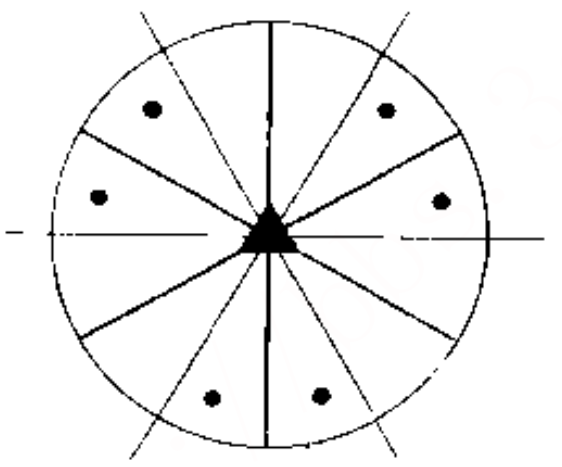
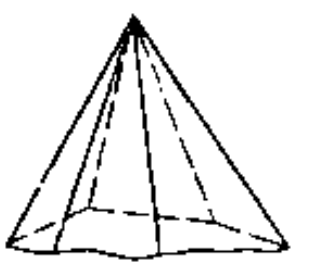
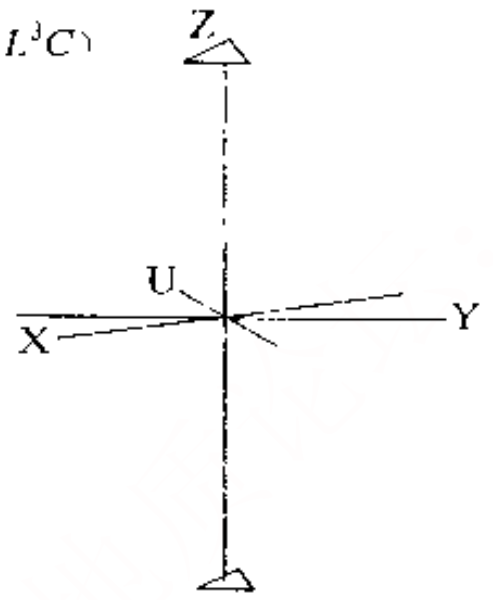
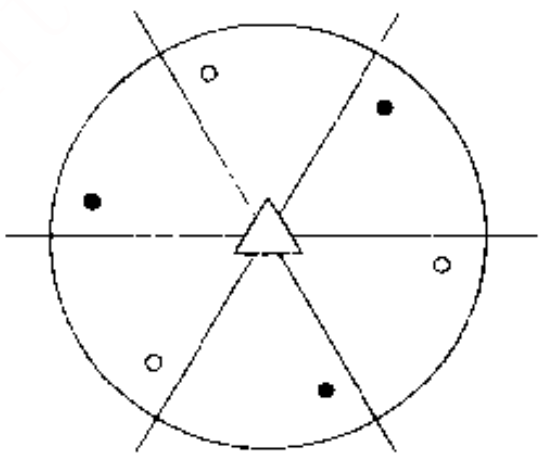
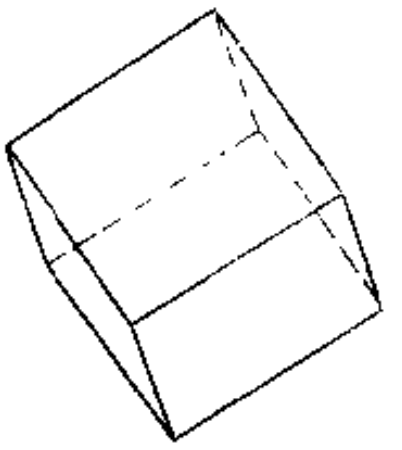
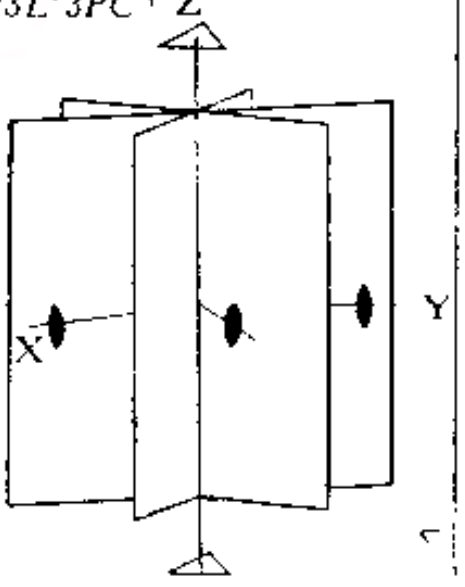
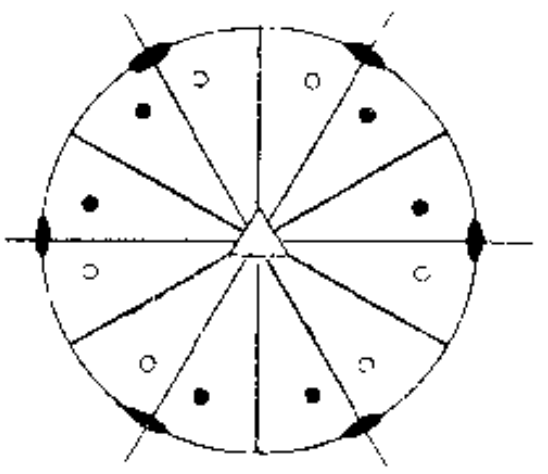
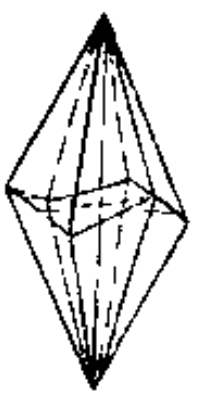
| 晶系 | 晶类 | 对称要素及其在空间的分布 | 极射赤平投影 | 一般形 |
|---|---|---|---|---|
| 单斜晶系 | (5) 斜方柱晶类 | $2/m(L^2PC)$   |  |  |
| 斜方晶系 | (6) 斜方四面体晶类 | $222(3L^2)$   |  |  |
| | (7) 斜方单锥晶类 | $mm(L^22P)$   |  |  |
| | (8) 斜方双锥晶类 | $mmm(3L^23PC)$   |  |  |

续表

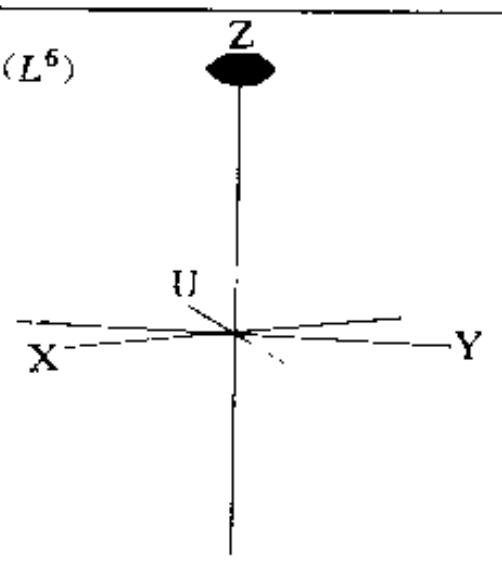
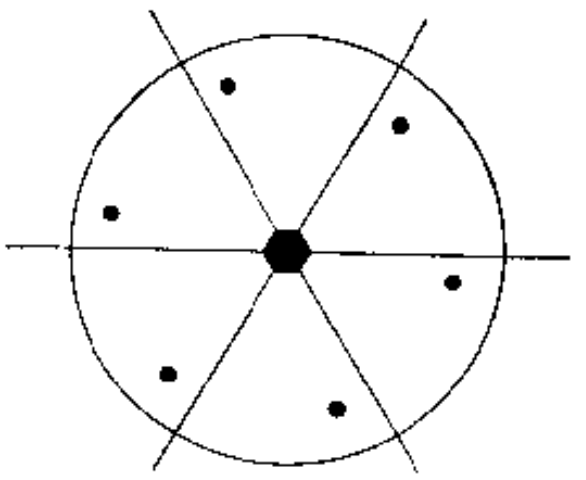
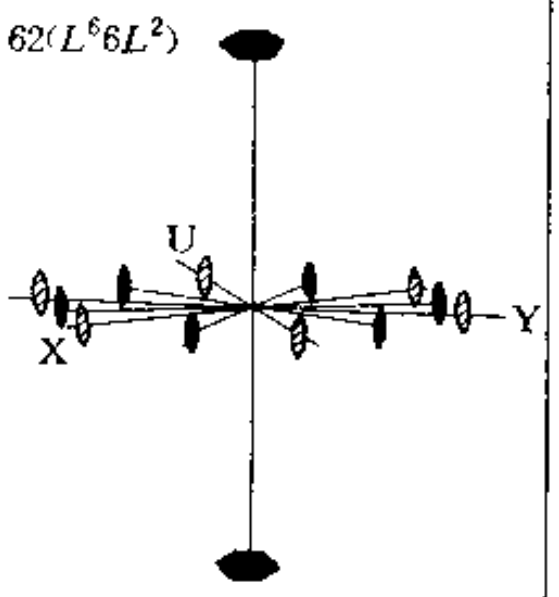
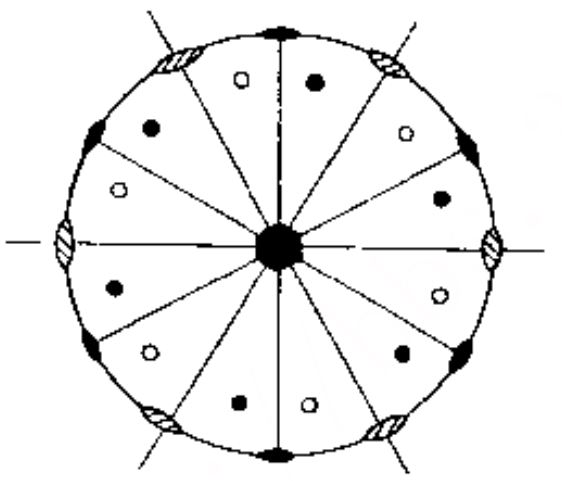
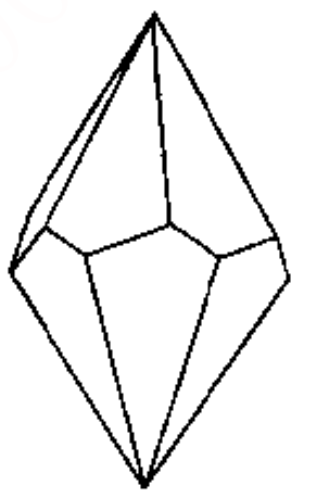
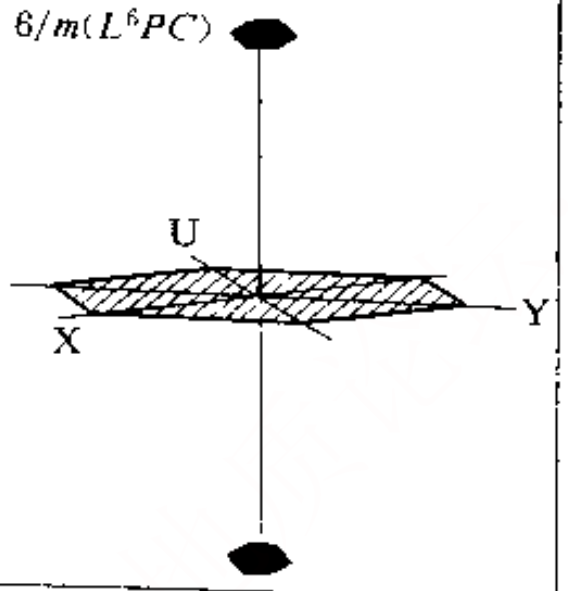
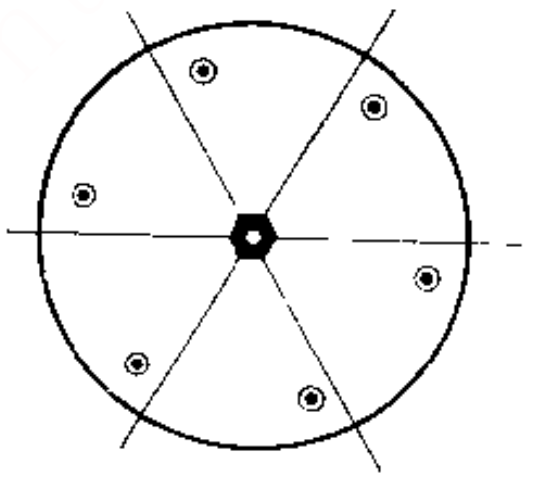
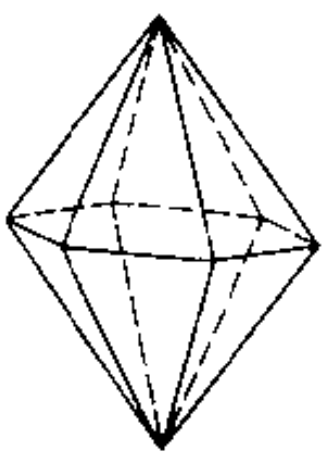
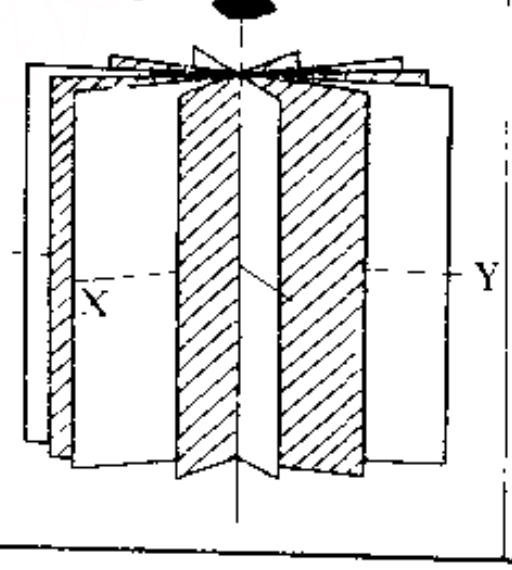
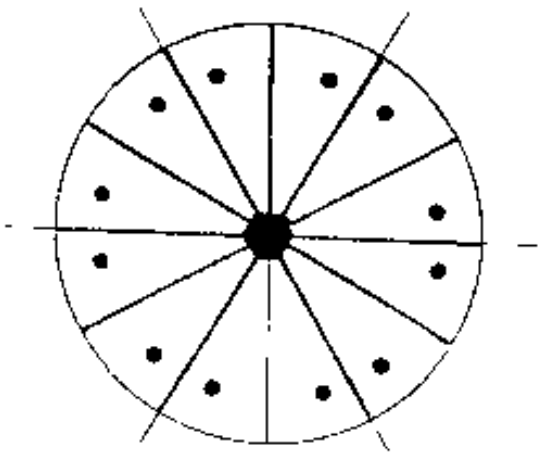
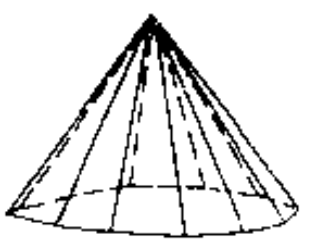
| 晶系 | 晶类 | 对称要素及其在空间的分布 | 极射赤平投影 | 一般形 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 四方晶系 | (9) 四方单锥晶类 | $4(L^4)$   |  |  |
| | (10) 四方偏方面体晶类 | $42(L^4 4L^2)$   |  |  |
| | (11) 四方双锥晶类 | $4/m(L^4PC)$   |  |  |
| | (12) 复四方单锥晶类 | $4mm(L^4 4P)$   |  |  |

续表

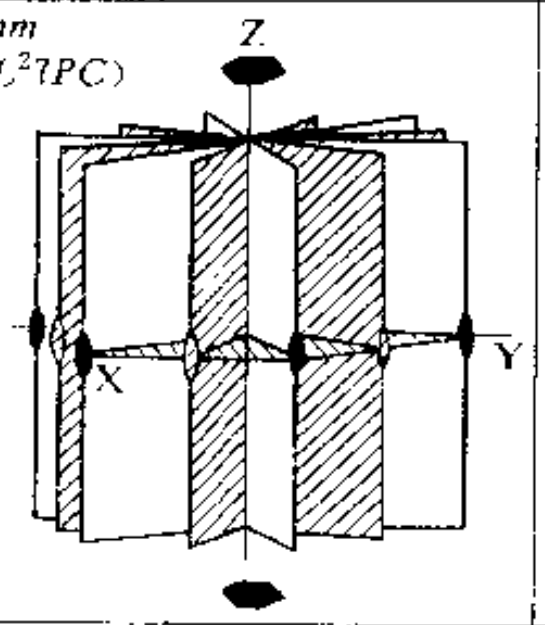
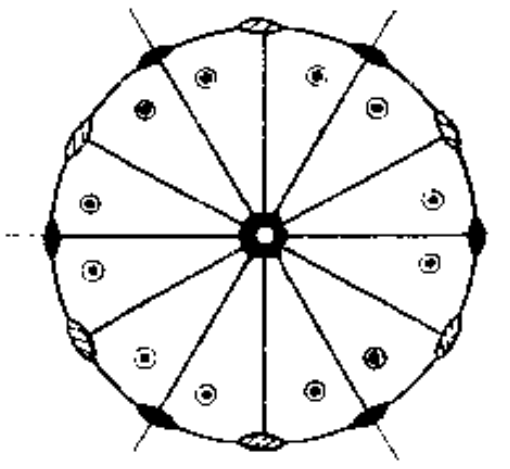
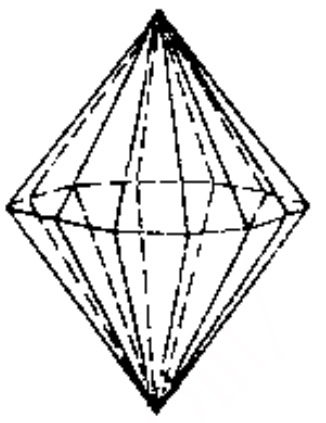
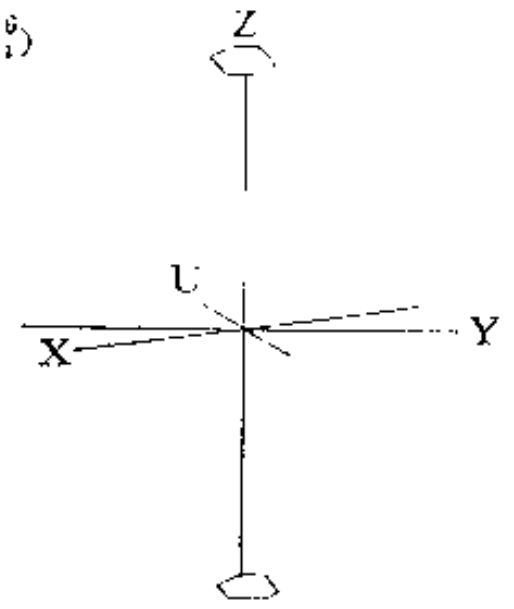
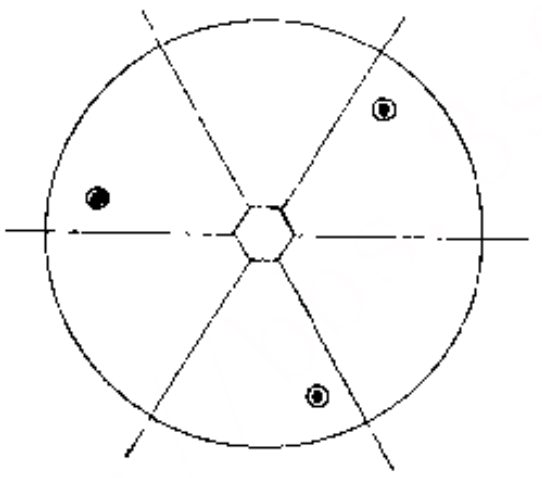
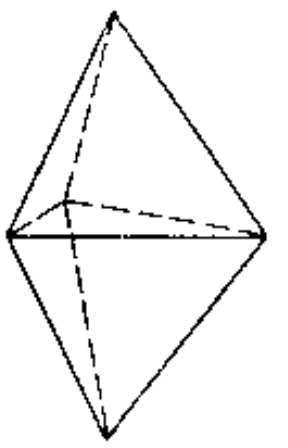
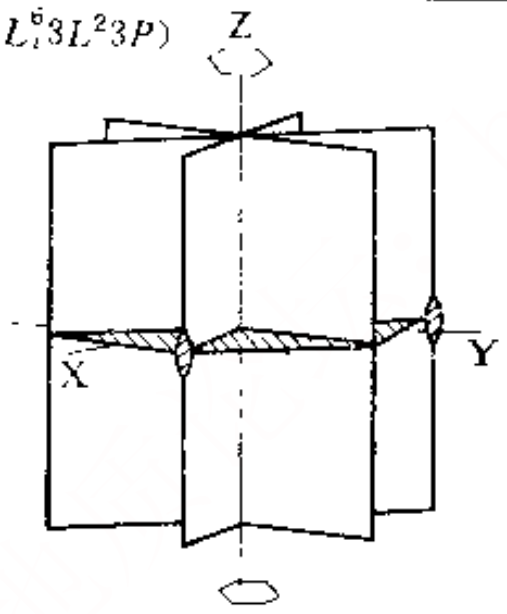
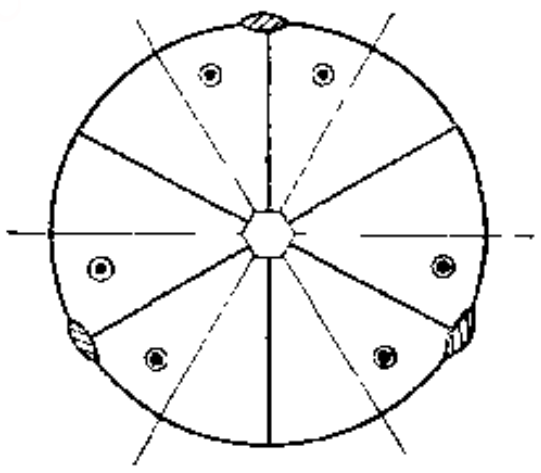
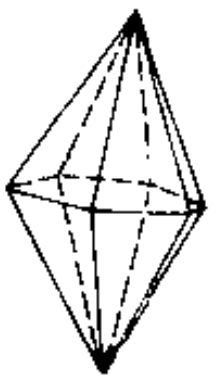
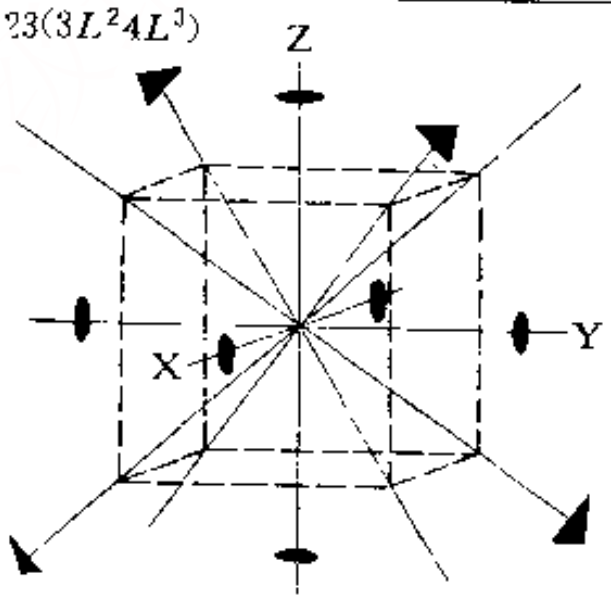
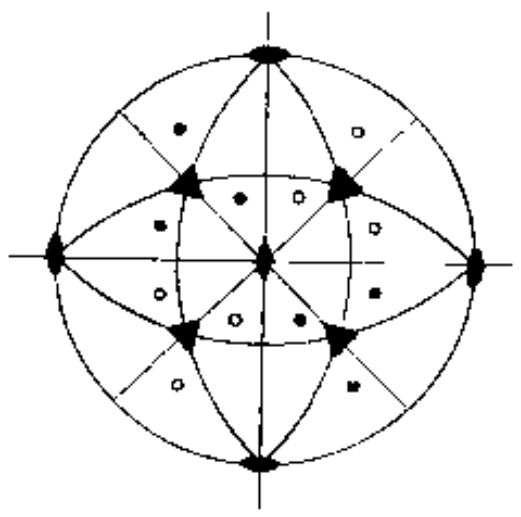
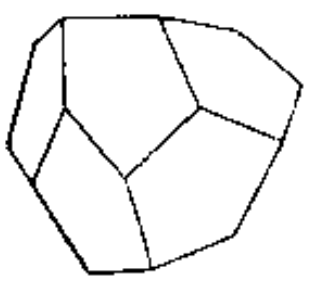
| 晶系 | 晶类 | 对称要素及其在空间的分布 | 极射赤平投影 | 一般形 |
|---|---|---|---|---|
| 四方晶系 | (13) 复四方双锥晶类 | $4/mmm(L^4 4L^2 5PC)$   |  |  |
| | (14) 四方四面体晶类 | $\bar{4}(L_i^4)$   |  |  |
| | (15) 复四方偏三角面体晶类 | $\bar{4}2m(L_i^4 2L^2 2P)$   |  |  |
| 三方晶系 | (16) 三方单锥晶类 | $3(L^3)$   |  |  |

| 晶系 | 晶类 | 对称要素及其在空间的分布 | 极射赤平投影 | 一般形 |
|---|---|---|---|---|
| 三方晶系 | (17) 三方偏方面体晶类 | $32(L^3 3L^2)$   |  |  |
| | (18) 复三方单锥晶类 | $3m(L^3 3P)$   |  |  |
| | (19) 菱面体晶类 | $\bar{3}(L^3 C)$   |  |  |
| 六方晶系 | (20) 复三方偏三角面体晶类 | $\bar{3}m(L^3 3L^2 3PC)$   |  |  |

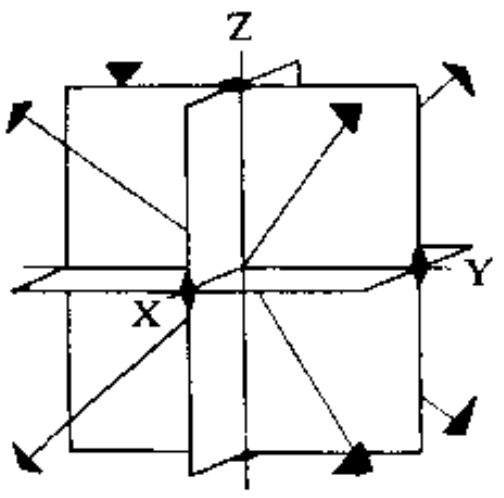
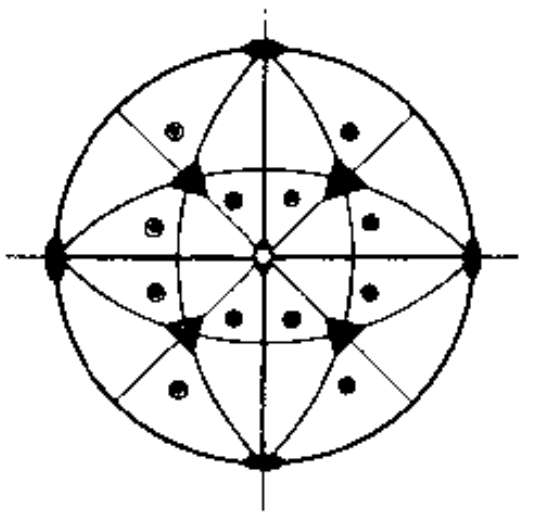
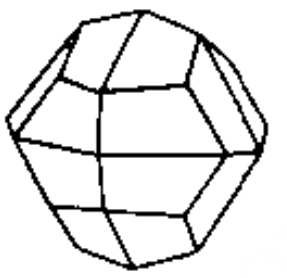
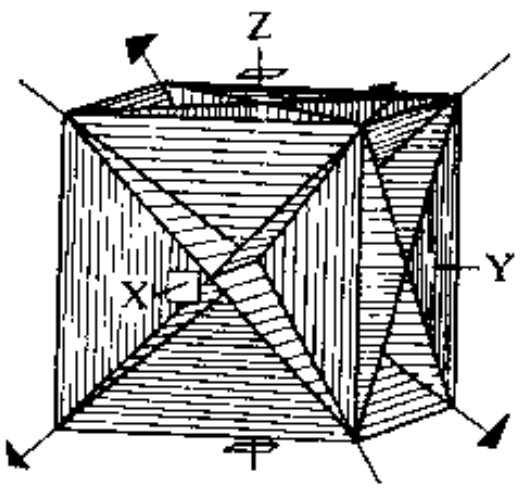
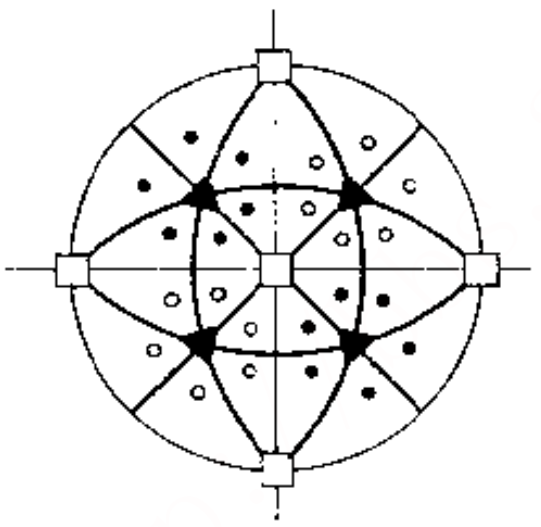
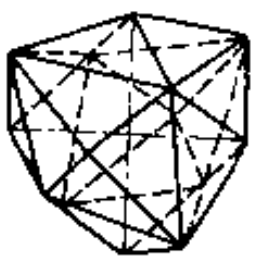
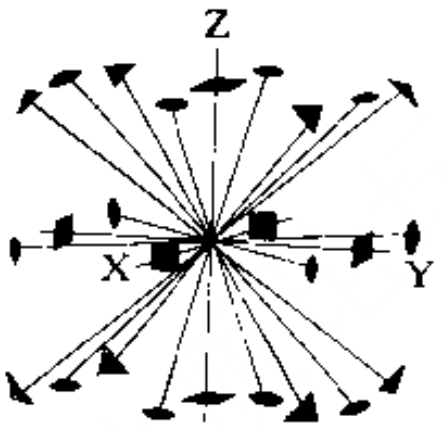
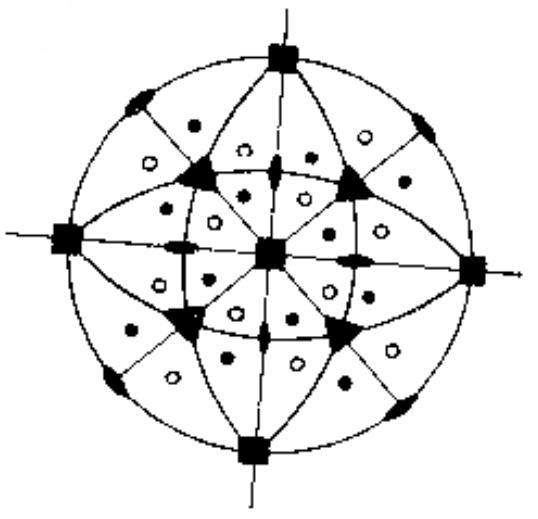
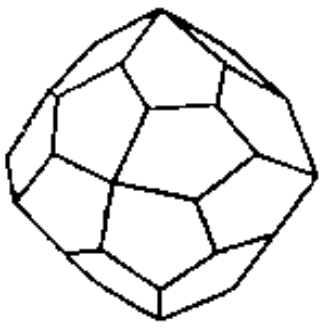
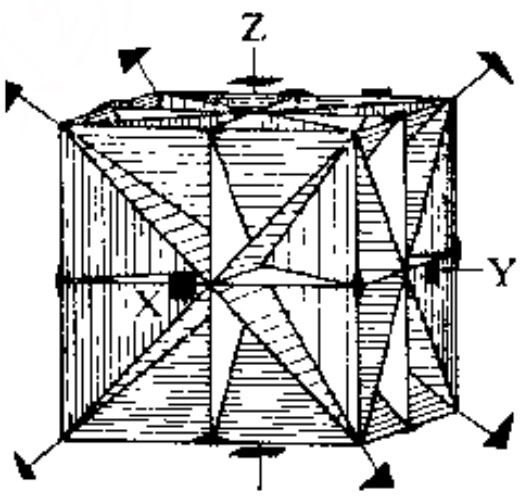
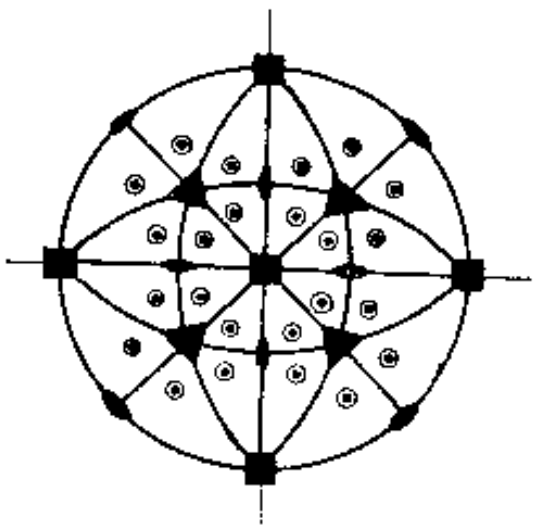
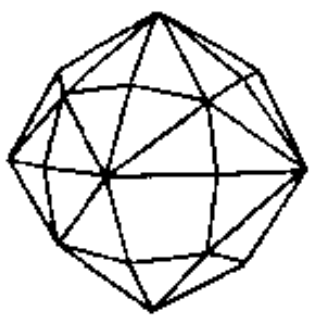
续表

| 晶系 | 晶类 | 对称要素及其在空间的分布 | 极射赤平投影 | 一般形 |
|---|---|---|---|---|
| 六方晶系 | (21) 六方单锥晶类 | $6(L^6)$   |  |  |
| | (22) 六方偏方面体晶类 | $62(L^66L^2)$   |  |  |
| | (23) 六方双锥晶类 | $6/m(L^6PC)$   |  |  |
| | (24) 复六方单锥晶类 | $6mm(L^66P)$   |  |  |

续表

| 晶系 | 晶类 | 对称要素及其在空间的分布 | 极射赤平投影 | 一般形 |
|---|---|---|---|---|
| 六方晶系 | (25) 复六方双锥晶类 | $6/mmm$ $(L^66L^27PC)$   |  |  |
| | (26) 三方双锥晶类 | $\bar{6}(L_1^6)$   |  |  |
| | (27) 复三方双锥晶类 | $\bar{6}m2(L_1^63L^23P)$   |  |  |
| 等轴晶系 | (28) 五角三四面体晶类 | $23(3L^24L^3)$   |  |  |

续表

| 晶系 | 晶类 | 对称要素及其在空间的分布 | 极射赤平投影 | 一般形 |
|---|---|---|---|---|
| 等轴晶系 | (29) 偏方复十二面体晶类 | $m3(3L^2 4L^3 3PC)$   |  |  |
| | (30) 六四面体晶类 | $\bar{4}3m(3L_i^4 4L^3 6P)$   |  |  |
| | (31) 五角三八面体晶类 | $43(3L^4 4L^3 6L^2)$   |  |  |
| | (32) 六八面体晶类 | $m3m(3L^4 4L^3 6L^2 9PC)$   |  |  |

表示 $P$、$L^2PC$、$L^3P(L_i^3)$、$L^4PC$、$L^5PC$。

$C_{nv}$（$v$ ——直立的） 表示 $L^n \times P_v \rightarrow L^n nP_v$ 组合。如 $C_{2v}$、$C_{3v}$、$C_{4v}$、$C_{6v}$ 分别表示 $L^2$ $2P$、$L^3$ $3P$、$L^4$ $4P$、$L^6$ $6P$。

$D_n$ 表示 $L^n \times L_\perp^2 \rightarrow L^n nL^2$ 组合。如 $D_2$、$D_3$、$D_4$、$D_6$ 分别表示 $L^2$ $2L^2$（$3L^2$）、$L^3$ $3L^2$、$L^4$ $4L^2$、$L^6$ $6L^2$。

$D_{nh}$ 表示 $L^n \times L_\perp^2 \times P_\perp \rightarrow L^n nL^2(n+1)P(C)$ 组合。如 $D_{2h}$、$D_{3h}$、$D_{4h}$、$D_{6h}$ 分别表示 $3L^2$ $3PC$、$L^3$ $3L^2$ $4P(L_i^6$ $3L^2$ $3P)$、$L^4$ $4L^2$ $5PC$、$L^6$ $6L^2$ $7PC$。

$D_{nd}$（$d$ ——对角线的） 表示对称轴、二次轴和对称面的组合，但对称面不包含 $L^2$ 而位于对称面之间平分对称面夹角。如 $D_{2d}$ 代表 $L_i^4$ $2L^2$ $2P$，$D_{3d}$ 代表 $L^3$ $3L^2$ $3PC$。

$i$（反伸） $C_i$ 表示 $L_i^1 = C$，$C_{3i}$ 表示 $L_i^6 = L^3C$。

$S$（反映） $C_s$ 表示 $L_S^1 = P$，$S_2$ 代表 $L_S^2 = C$，$S_4$ 代表 $L_S^4 = L_i^4$、$S_6$ 代表 $L_S^6 = L_i^6 = L^3C = C_{3i}$。

$V$ 代表 $D_{2}$，即 $V = D_2$、$V_h = D_{2h}$、$V_d = D_{2d}$。

$T$ 代表四面体中对称轴的组合 $3L^2$ $4L^3$，$T_h$ 代表 $3L^2$ $4L^3$ 中加入了水平对称面获得 $3L^2$ $4L^3$ $3PC$，$T_d$ 代表 $3L^2$ $4L^3$ 中加入了平分 $L^2$ 夹角的对称面获得 $3L_i^4$ $4L^3$ $6P$。

$O$ 代表八面体中对称轴的组合 $3L^4$ $4L^3$ $6L^2$，$O_h$ 代表 $3L^4$ $4L^3$ $6L^2$ 加入了水平对称面获得 $3L^4$ $4L^3$ $6L^2$ $9PC$。

32 对称型的圣佛利斯符号见表 Ⅰ—4—4。

（2）国际符号

是一种比较简明的符号，它既表明了对称要素的组合，也表明了对称要素的方位。

以 1、2、3、4、6 和 $\bar{1}$、$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$、$\bar{6}$ 分别表示各种轴次的对称轴和旋转反伸轴。以 $m$ 表示对称面。

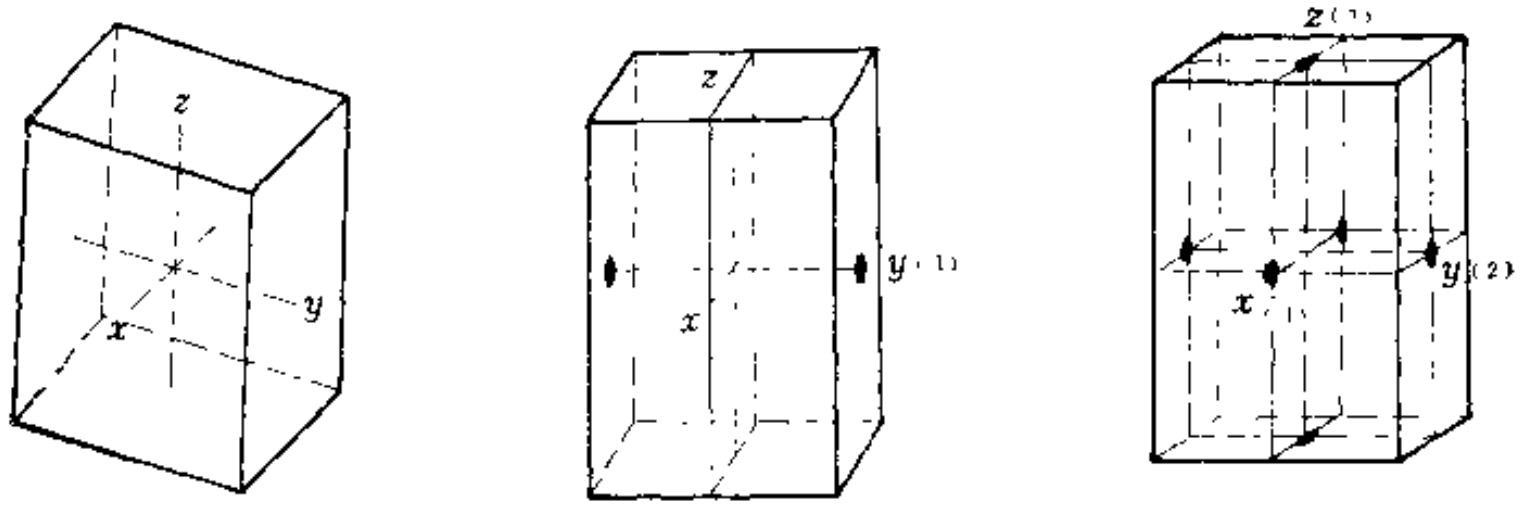
若对称面与对称轴垂直，则两者之间以斜线或横线隔开，如 $L^2PC$ 以 $2/m\left(\text{或}\frac{2}{m}\right)$ 表示 $L^4PC$ 以 $4/m\left(\text{或}\frac{4}{m}\right)$ 表示。

对称型的完整的国际符号中以一定的顺序列出了一定方向上的对称要素，而省略了等同的和派生的对称要素。现按晶系分别说明如下。

三斜晶系的两个对称型 $L^1$ 和 $C$，它们没有取向问题，国际符号分别记为 1 和 $\bar{1}$（图Ⅰ—4—22 $a$）。

单斜晶系有三个对称型 $L^2$、$P$ 和 $L^2PC$。它们各自也只有一个方向的对称要素（对称面的取向是指它的法线方向，在 $L^2PC$ 中 $L^2$ 与 $P$ 的法线方向一致），应使之与晶轴 Y 平行。单斜晶系的三个对称型的国际符号分别记为 2、$m$ 和 $2/m$（图Ⅰ—4—22 $b$）。

斜方晶系中，晶轴 X、Y、Z 相互垂直，它们分别与 $L^2$ 或 $P$ 的法线重合。对称型的国际符号中按 X、Y、Z 轴顺序，依次列出该方向的对称要素。如对称型 $3L^2$、$L^2$ $2P$ 和 $3L^2 3PC$ 的国际符号分别应为 2 2 2、$m\,m$ 2 和 $m\,m\,m\left(\text{亦即}\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\right)$（图Ⅰ—4—22 $c$）。由于在 $\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}$ 中两个对称面的交线必产生 $L^2$，$L^2$ 为派生对称要素可以略去，从而写作




*a*．三斜晶系 1　　*b*．单斜晶系 $2/m$　　*c*．斜方晶系 $m\,m\,m\left(\frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\right)$

*d*．四方晶系 $4/m\,m\,m\left(\frac{4}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\right)$　　*e*．六方晶系 $6/m\,m\,m\left(\frac{6}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\right)$　　*f*．等轴晶系 $m\,3\,m\left(\frac{4}{m}\ \frac{3}{m}\ \frac{2}{m}\right)$

图 Ⅰ—4—22　各晶系对称型中对称要素的空间方位及国际符号的排列顺序

*x*，*y*，*z*—坐标轴；（1）、（2）、（3）—国际符号排列顺序；细线—*P*

*m m m*。同理，在表Ⅰ—4—4 中 *m m* 2 的简略符号写作 *m m*。

对于中级晶族的对称型，唯一的一个高次轴与Z轴重合，在其国际符号中，将Z轴方向的对称要素列为第一位，将X轴（Y轴与之等同）方向的对称要素列在第二位，而将居于X、Y轴之间对称要素列在第三位。

四方晶系中X、Y、Z轴相互垂直，唯一的高次轴即四次轴与Z轴平行，在其对称型的国际符号中将其列于第一位，若有垂直四次轴的对称面则将其写在四次轴之下用斜线（或横线）隔开。国际符号的第二位和第三位则分别列X轴（Y轴与之等同）和X、Y轴间的二次轴或对称面的法线（图Ⅰ—4—22 *d*）。如对称型 $L^4\,4\,L^2\,5\,PC$、$L^4\,4\,L^2$、$L^4\,4\,P$、$L^4PC$ 的国际符号分别写作 $4/mmm\left(\frac{4}{m}\ \frac{2}{m}\ \frac{2}{m}\right)$、4 *z z*、4 *mm*、$4/m$。符号中居于第二位的 *z* 或 *m*，表示X轴方向的 $L^2$ 或法线为X轴的 *P*（因为Z轴为四次轴，绕Z轴旋转90°，X轴与Y轴重合，显然X轴方向与Y轴方向的对称要素等同，故后者可以略去），居于第三位的 *z* 或 *m* 则表示X、Y轴间的二次轴或以此方向为法线的 *P*（在四方晶系中有两个这样的方向彼此等同，在符号中只取其一为代表）。

在三方、六方晶系中，采用X、Y、U、Z四轴坐标。唯一的高次轴平行Z轴，在对称型的国际符号中将其列于第一位，X轴（Y、U轴与之等同）方向的 *z* 或 *m* 列于第二位，与第二位方向成30°角的方向（共有三个等同的方向）的 *z* 或 *m* 列于第三位（图Ⅰ—4—22 *e*）。

如对称型 $L^6\,6\,L^2\,7\,PC$、$L^3\,3\,L^2\,3\,PC$ 的国际符号分别为作$6/mmm$、$3m\left(3\,\frac{2}{m}\right)$。对 $6/mmm$ 来说第二位和第三位的$m$分别代表其法线为X（Y、U）的对称面和其法线与X轴成 30°角的对称面。对 $3\,m\left(3\,\frac{2}{m}\right)$而言，由于在 $L^3\,3\,L^2\,3\,PC$ 中$P$的法线与$L^2$重合居于X（Y、U）轴的方向在国际符号中列于第二位，第三位无对称要素。

在等轴晶系中，对称型符号第一位书写X（Y、Z）轴方向的对称要素；第二位书写X、Y、Z轴之间的，也就是三次轴方向的对称要素；第三位书写X、Y轴之间的对称要素（图Ⅰ—4—22$f$）。如对称型 $3\,L^4\,4\,L^3\,6\,L^2\,9\,PC$ 的国际符号写作 $m3m\left(\frac{4}{m}\ \frac{3}{m}\ \frac{2}{m}\right)$。

总结起来，各晶系对称型的国际符号中各序位所代表的方向如表Ⅰ—4—6所列。

32 对称型的国际符号见表Ⅰ—4—4。

表 Ⅰ—4—6　各晶系对称型的国际符号中各序位所代表的方向

| 晶　系 | 国际符号中的序位 | 代　表　的　方　向 |
|---|---|---|
| 等轴晶系 | 1 | 平行立方体的棱、即X、Y、Z轴方向（$\underline{a}$） |
| | 2 | 平行立方体的对角线，即三次轴方向（$\underline{a}+\underline{b}+\underline{c}$） |
| | 3 | 平行立方体面的对角线，即X、Y或X、Z或Y、Z轴之间（$\underline{a}+\underline{b}$） |
| 三方及六方晶系 | 1 | 六次或三次轴，即Z轴方向（$\underline{c}$） |
| | 2 | 与六次轴垂直，在X、Y、U轴方向（$\underline{a}$） |
| | 3 | 与六次轴垂直，并与位2的方向成30°角（$2a+b$） |
| 四方晶系 | 1 | 四次轴，即Z轴方向（$\underline{c}$） |
| | 2 | 与四次轴垂直，在X、Y轴方向（$\underline{a}$） |
| | 3 | 与四次轴垂直，并与位2成45°角（$\underline{a}+\underline{b}$） |
| 斜方晶系 | 1 | X轴方向（$\underline{a}$） |
| | 2 | Y轴方向（$\underline{b}$） |
| | 3 | Z轴方向（$\underline{c}$） |
| 单斜晶系 | 1 | Y轴方向（$\underline{b}$） |
| 三斜晶系 | 1 | 任意方向 |

## 七、五次对称轴、二十面体与准晶

### 1．五次对称轴及准晶的发现

长期以来人们熟知固态物质有非晶质与晶质之分。前者其组成质点的排列是长程无序的；后者的组成质点的排列长程有序，且在三维空间作周期重复，即具有格子构造。

等同部分的重复即是对称。晶体的对称性既是取决于其格子构造，又受到格子构造的限制，即晶体中不可能出现与格子构造不相容的五次、七次以及七次以上的对称轴。

1984 年在 AlMn 合金的透射电子显微镜的研究中首次发现了五次对称轴；其颗粒的点群为$m\bar{3}5$。在其结构中配位多面体是定向长程有序的，但没有平移周期，即不具有格子构造（参看第一章绪论图Ⅰ—1—3）。这类物质俟后被陆续发现，受到很多学者的重视。它们

被认为是介于非晶态和结晶态之间的一种新物态——准晶态。五次对称轴在晶体中虽然不能出现，但“草木花多五出”说明其在生物界却颇常见。有人认为具有五次对称轴的准晶的发现，为非生物和生物结构的研究搭起了一座桥梁。

在五次轴的准晶之后，继而又有十次轴准晶的研究，从而导出的新点群计有：

等轴晶系：$m35$；$235$

五方晶系：$5$；$\bar{5}$；$5m$；$\bar{5}m$；$52$

十方晶系：$10$；$\bar{10}$；$10m$；$\bar{10}m$；$10,2$；$10/m$；$10/mmm$

**2．二十面体配位**

准晶结构虽有待最终揭示，但通过 AlMn 准晶已有二十面体配位结构单元被提出。图Ⅰ—4—23 为由 12 个 Al 原子围绕 Mn 原子形成的 $Al_{12}Mn$二十面体配位，二十面体边长 $a_0=0.3nm$，Mn—Al 间距 $d=0.28nm$。这种二十面体单元，以适当方式相互联结，构成准晶结构。

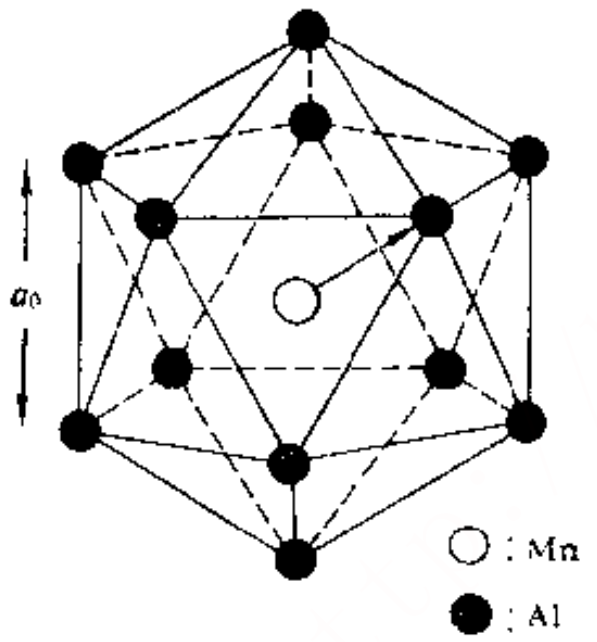



图 Ⅰ—4—23　$Al_{12}Mn$二十面体配位

如前所述，高次轴多于一个的对称轴的组合，相当于正多面体中对称轴的组合。正多面体如表Ⅰ—4—2 所列，共有四面体、八面体、正方体、正五角十二面体和正三角二十面体共五种。设二者因为具有与格子构造不相容的五次对称轴，因此，在以往的结晶学中被排除。准晶的发现，使二十面体的探讨又被提出。

就配位数为 12 而言，二十面体在能量上应是一种合适的配位形式。图Ⅰ—4—24中绘出了三种 12 次配位的三种配位形式。图中 $a$ 的配位见于立方最紧堆积晶体结构中（详见第九章）。在这种结构中，所有的配位原子都是等效的，但每个配位原子周围的原子不是均等分布的，从图中可以明显地看出每个配位原子与周围配位原子联线的交角中，两个对顶角为 90°，另两个对顶角为 60°，角度分布为 90°、60°、90°、60°。图 $b$ 的配位见于六方最紧密堆积晶体结构中。在这种结构中配位原子不是等效的，它们分为两类，一类其周围原子的分布与图 $a$ 中相同，另一类每个原子与周围原子的联线交角顺序为 90°、90°、60°、60°。这两类原子周围原子都不是均等分布的。图 $c$ 的二十面体配位中，配位原子全部等效，而且每个原子周围的五个原子均等分布，联线交角都是 60°，能量分布均匀，配位原子之间的斥力能达到平衡，应是最为稳定的。因此，对单个原子孤立的十二次配位来说，二十面体配位是一种最理想的形式。只是由于几何原因，它不能联结成空间格子构造，在

晶体中规则的二十面体配位不能存在。但对大小相近的离子在其形成独立配位体时，是有形成二十面体配位的倾向的。这一客观规律是物质组成过程中，特别是由无序混沌状态开始向规律组织发展的初期应起重要作用，在准晶、生物界这一规律得到了很好的发挥。

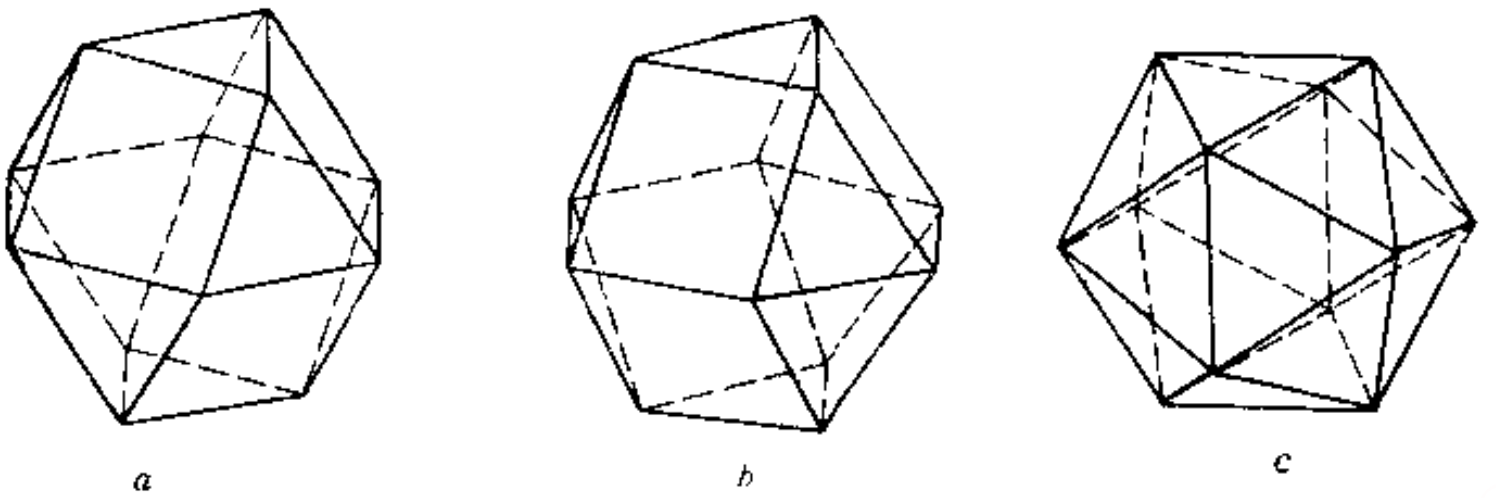



图 Ⅰ—4—24 几种配位数为12的配位多面体

至于具有五次轴的正五角十二面体配位，则只有几何意义，因为此时中心离子与配位离子半径之比，反过来为1/1.801＝0.555，更倾向于形成八面体配位（详见第九章表Ⅰ—3—3）。

# 第五章　晶体定向、晶面符号与晶带

在上一章讨论对称要素的空间分布(表Ⅰ—4—5)时，已经涉及晶体的定向。由于对称性和各向异性是晶体最突出的基本特性，因此不论在晶体形态、物性、内部结构的研究中，或是进行矿物晶体鉴定工作，晶体定向都是必需的。

晶体定向后，晶体上的各个晶面和晶棱的空间方位即可以一定的指数（晶面或晶棱符号）予以表征。

## 一、晶　体　定　向

**1．晶体定向的概念**

晶体定向就是在晶体中确定坐标系统。具体说来，就是要选定坐标轴（晶轴）和确定各晶轴上单位长（轴长）之比（轴率）。

（1）晶轴　如图Ⅰ—5—1所示，晶轴系交于晶体中心的三条直线，它们分别为X轴（前端为“+”，后端为“—”）、Y轴（右端为“+”，左端为“—”）和Z轴(上端为”+”，下端为“—”)；对于三方和六方晶系要增加一个U轴（前端为“—”，后端为“+”）（图Ⅰ—5—1 $c$）。

晶轴相当于格子构造中的行列，并一般应与对称轴或对称面的法线重合。

（2）轴角　系指晶轴正端之间的夹角，它们分别以$\alpha$(Y∧Z)、$\beta$(Z∧X)和$\gamma$(X∧Y)表示。等轴、四方和斜方晶系晶轴为直角坐标 $\alpha=\beta=\gamma=90°$；在三方和六方晶系中 $\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$（X轴和Y轴正端夹角)；单斜晶系中一轴倾斜从而使 $\alpha=\gamma=90°$，$\beta>90°$；三斜晶系中三晶轴彼此斜交，$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$。(参见图Ⅰ—5—1)。

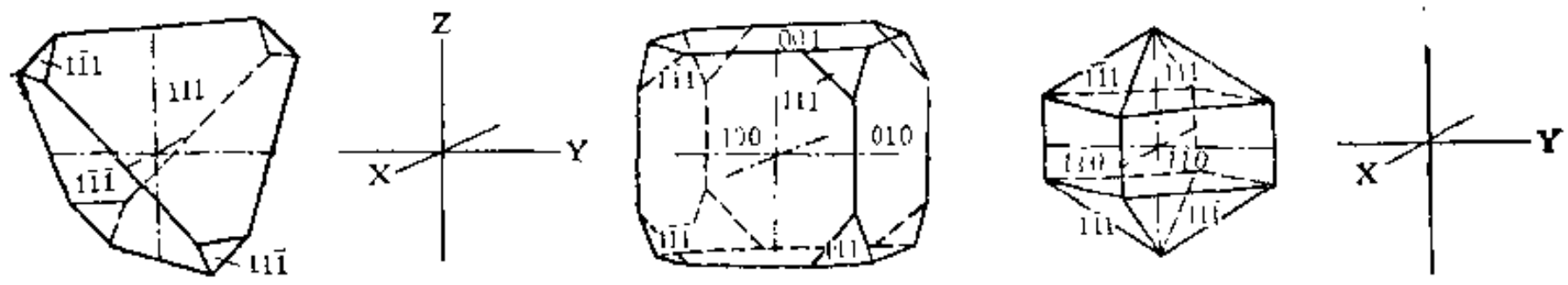
（3）轴长与轴率　晶轴系格子构造中的行列，该行列上的结点间距称为轴长。X、Y、Z轴上的轴长分别以$a_0$、$b_0$、$c_0$表示。由于结点间距极小（以nm计），需藉X射线分析方能测定。根据晶体外形的宏观研究不能定出轴长，但应用几何结晶学的方法可以求出它们的比率$a:b:c$，这一比率称为轴率。

不同物质的晶体结构不同，结点间距不同，轴长各异。如图Ⅰ—5—1 a 闪锌矿的$a_0=0.540$nm，方铅矿的$a_0=0.594$nm。

等轴晶系晶体对称程度高，晶轴X、Y、Z为彼此对称的行列，它们通过对称要素的作用可以相互重合，因此它们的轴长是相同的，即 $a=b=c$，轴率 $a:b:c=1:1:1$（图Ⅰ—5—1 $a$）。

中级晶族（四方、三方和六方晶系）晶体中只有一个高次轴，以高次轴为Z轴，通过高次轴的作用可使X轴与Y轴重合，因此轴长$a=b$，但与$c$不等，轴率$a:c$因晶体的种别而异（图Ⅰ—5—1 $b$、$c$、$d$）。

低级晶族（斜方、单斜和三斜晶系）晶体对称程度低，X、Y、Z轴不能通过对称要素的作用而重合，所以$a\neq b\neq c$，晶体的种别不同，轴率$a:b:c$数值不同（图Ⅰ—5—1 $e$、




*a*. 等轴晶系 $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
闪锌矿（左） 方铅矿（右）

*b*. 四方晶系 $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
锆石 $a:c=1:0.64037$

*c*. 三方及六方晶系 $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$
方解石（三方） （左） $a:c=1:0.8543$
绿柱石（六方） （右） $a:c=1:0.4989$

*d* 斜方晶系 $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$
十字石 $a:b:c=0.4734:1:0.6828$

*e*. 单斜晶系 $a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°$ $\beta\neq90°$
棚石 $a:b:c=0.7547:1:0.8543$ $\beta=119°43'$

*f*. 三斜晶系 $a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$
钠长石 $a:b:c=0.6335:1:0.5577$ $\alpha=94°3'$
$\beta=116°29'$ $\gamma=88°9'$

图 Ⅰ—5—1 各晶系晶体定向及晶面符号举例

*f*）。

（4）晶体常数 轴率 $a:b:c$ 和轴角 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 合称晶体常数。它是表征晶体坐标系统的一组基本参数。它与内部结构研究中表征晶胞的晶胞参数（轴长 $a_0$、$b_0$、$c_0$，轴角 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$）一致。如果轴长 $a_0$、$b_0$、$c_0$ 和轴角 $\alpha$、$\beta$、$\gamma$ 已知，就可以知道晶胞的形状和大小；如果轴率 $a:b:c$ 和轴角已知，虽然不知晶胞的大小但可以知道晶胞的形状（图Ⅰ—5—2）。

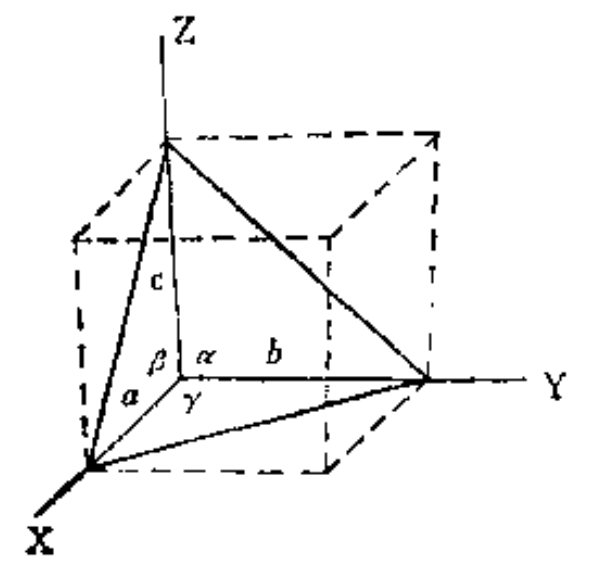



图 Ⅰ—5—2 晶体常数与晶胞形状的关系

**2. 晶轴的选择与各晶系晶体常数特点**

晶轴的选择不是任意的，应遵守下列原则：

1）应符合晶体所固有的对称性。因此，晶轴应与对称轴或对称面的法线重合；若无对称轴和对称面，则晶轴可平行晶棱选取。

2）在上述前提下，应尽可能使晶轴垂直或近于垂直，并使轴长趋于近于相等，即尽

可能使之趋向于$\alpha=\beta=\gamma=90°$，$a=b=c$。

各晶系的对称特点不同，因而各有其具体选择晶轴的方法。其晶体常数特点也不一样。现将它们综合列于表Ⅰ—5—1。晶轴与对称要素的关系及其赤平投影见上章表Ⅰ—4—5。

表 Ⅰ—5—1　各晶系选择晶轴的原则及晶体常数特点

| 晶　系 | 选 择 晶 轴 的 原 则 | 晶体常数特点 |
|---|---|---|
| 等轴晶系 | 以相互垂直的$L^4$或$L_i^4$为晶轴无$L^4$或$L_i^4$时以相互垂直的$L^2$为晶轴 | $a=b=c$<br>$\alpha=\beta=\gamma=90°$ |
| 四方晶系 | 以$L^4$或$L_i^4$为Z轴；以垂直Z轴并相互垂直的$L^2$或$P$的法线为X、Y轴。当无$L^2$或$P$时，X、Y轴平行晶棱选取 | $a=b\neq c$<br>$\alpha=\beta=\gamma=90°$ |
| 三方晶系<br>及六方晶系 | 以$L^3$、$L^6$、$L_i^6$为Z轴；以垂直Z轴并彼此以120°相交（正端间）的$L^2$或$P$的法线为X、Y、U轴，无$L^2$及$P$时X、Y、U轴平行晶棱选取 | $a=b\neq c$<br>$\alpha=\beta=90°$<br>$\gamma=120°$ |
| 斜方晶系 | 以相互垂直的三个$L^2$为X、Y、Z轴；在$L^2$ 2$P$对称型中以$L^2$为Z轴，两个$P$的法线为X、Y轴 | $a\neq b\neq c$<br>$\alpha=\beta=\gamma=90°$ |
| 单斜晶系 | 以$L^2$或$P$的法线为Y轴，以垂直Y轴的主要晶棱方向为X、Z轴 | $a\neq b\neq c$<br>$\alpha=\gamma=90°$<br>$\beta>90°$ |
| 三斜晶系 | 以不在同一平面内的三个主要晶棱的方向为X、Y、Z轴 | $a\neq b\neq c$<br>$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$ |

## 二、晶　面　符　号

### 1．晶面符号的概念

晶体定向后，晶面在空间的相对位置即可根据它与晶轴的关系予以确定。这种相对位置可以用一定的符号来表征。表征晶面空间方位的符号，称为晶面符号（参看图Ⅰ—5—1）。

晶面符号有多种型式，通常所采用的是米氏符号，系英国人米勒尔（W. H. Miller）于1839所创。

米氏符号用晶面在三个晶轴上的截距系数的倒数比来表示。现举例说明如下。

如图Ⅰ—5—3所示，设有一个晶面$HKL$在X、Y、Z轴上的截距分别为$2a$、$3b$、$6c$。2、3、6称为截距系数，其倒数比为1/2:1/3:1/6=3:2:1，去其比例符号，以小括号括之，写作（321），即为该晶面的米氏符号。小括号内的数字称为晶面指数。晶面指数是按照X、Y、Z轴顺序排列的，一般式写作（$hkl$）；对于三方、六方晶系晶面指数按X、Y、U、Z轴顺序排列，一般式写作（$hki\bar{l}l$）。若晶面平行于某晶轴，则晶面在晶轴上的截距系数为∞，截距系数的倒数应为0。如图Ⅰ—5—1$a$中(100)晶面与Y、Z轴平行；图Ⅰ—5—1$b$中（110）晶面与Z轴平行；图Ⅰ—5—1$c$中（0001）晶面与X、Y、U轴平行。如晶面相交于晶轴的负端，则在该相应的指数上加“—”号。例如图Ⅰ—5—1$b$中（1$\bar{1}$0)晶面截

Y轴于负端；图Ⅰ—5—1 $a$ 中晶面（1$\bar{1}$1）截Y轴及Z轴于负端等。

**2．晶面在晶轴上截距系数之比为简单整数比**

晶面指数一般是小整数。这是因为晶面在晶轴上的截距系数之比为简单整数比。现阐明如下：

1）晶面是面网，晶轴是行列，晶面截晶轴于结点，或者晶面平移（在各晶轴上的截距之比不变，晶面符号不变）后截晶轴于结点(见图Ⅰ—5—4)。因此，若以晶轴上的结点间距 $a$、$b$、$c$ 作为度量单位，则晶面在晶轴上截距系数之比必为整数比。

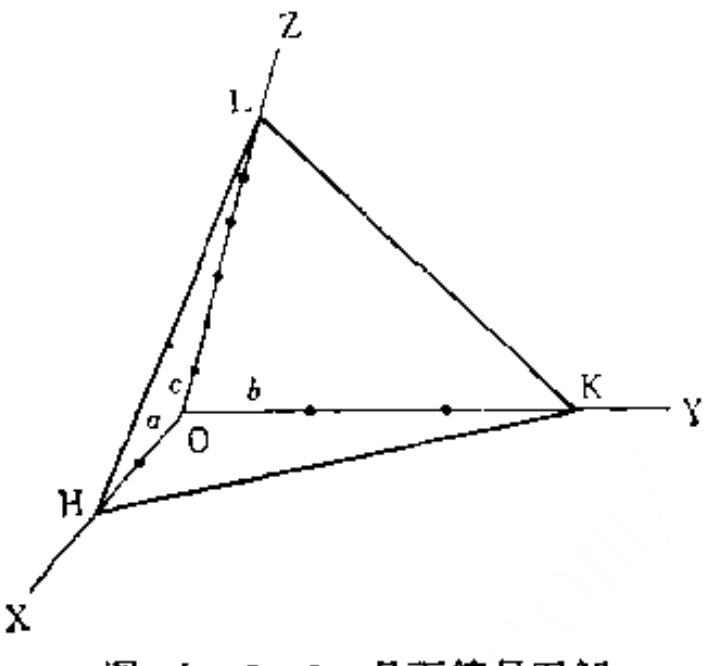



图 Ⅰ—5—3 晶面符号图解

2）图Ⅰ—5—5表示平行Z轴的一组面网（垂直纸面），它们均截X轴于 $a_1$ 点，截Y轴分别于 $b_1$、$b_2$、$b_3$、$b_4$……$b_n$ 点。从网面密度来看，$a_1b_1 > a_1b_2 > a_1b_3 > \cdots\cdots a_1b_n$，它们在X、Y轴上的截距系数之比则分别为 $a_1b_1 = 1:1$、$a_1b_2 = 1:2$、$a_1b_3 = 1:3\cdots\cdots a_1b_n = 1:n$。显然，网面密度愈大，晶面在晶轴上的截距系数之比愈简单。

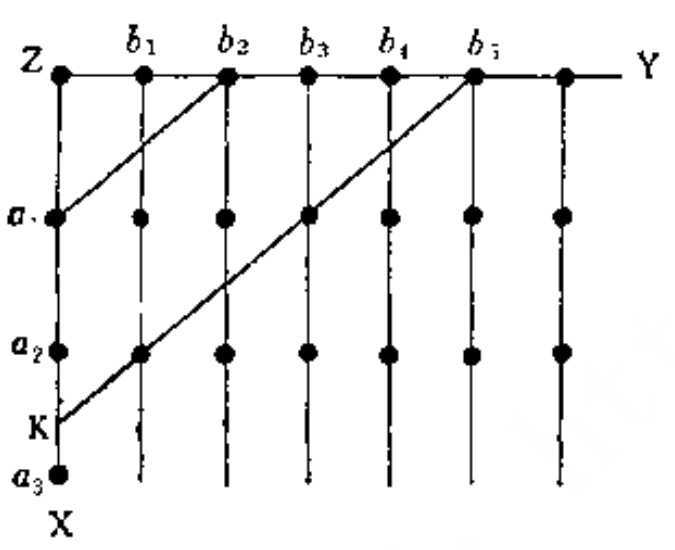



图 Ⅰ—5—4 面网K$b_5$（垂直纸面）截X轴在结点之间，平移至$a_1b_2$处截X轴在结点上

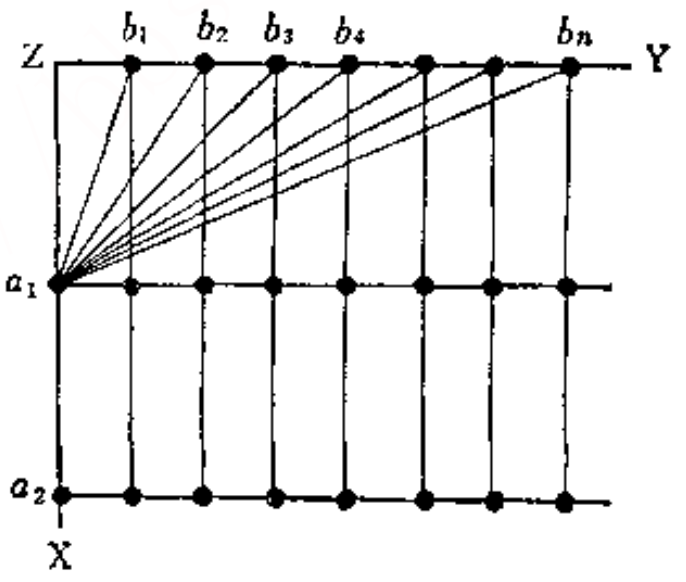



图 Ⅰ—5—5 晶面（垂直纸面）的网面密度愈大，在晶轴上截距系数之比愈简单

从布拉维法则可知，晶体被网面密度较大的晶面所包围。因此，晶面在晶轴上的截距系数之比为简单整数比。

上述规律，远在1774年即为法国学者阿羽依（R. J. Haüg）所发现。当时他不可能知道 $a$、$b$、$c$ 的长度，但他发现“晶体上任意二晶面，在相交于一点且不在同一平面内的晶棱上的截距的比值之比为简单整数比”。这一规律被称为整数定律或有理指数定律。

晶面符号的使用，远早于X射线的发现。因此，当时不可能知道 $a$、$b$、$c$ 的真长，只能依据对比晶面在晶轴上的截距来计算轴率 $a:b:c$ 和晶面符号。其方法是选择一个最发育的晶面为单位面，设其晶面符号为（111）。根据布拉维法则，晶体被网面密度较大（晶面指数为小整数）的晶面所包围，单位面的选择是可能的。单位面（111）在晶轴上的截距之比等于轴率 $a:b:c$。以单位面在晶轴上的截距之比与其它晶面在晶轴上的截距之比相比，即可求出其它晶面的符号。

## 三、晶棱符号、晶带与晶带定律

### 1. 晶棱符号

晶棱符号是表征晶棱（直线）方向的符号，它不涉及晶棱的具体位置，即所有平行棱具有同一个晶棱符号。

确定晶棱符号的方法如下。

将晶棱平移，使之通过晶轴的交点，然后在其上任取一点，求出此点在三个晶轴上的坐标（$x$、$y$、$z$），并以轴长来度量，即求得晶棱符号$\frac{x}{a}:\frac{y}{b}:\frac{z}{c}=r:s:t$。晶棱符号采用[ ]，写作[$rst$]。现举例说明。

如图Ⅰ—5—6，设晶体上有一晶棱OP，将其平移使通过晶轴的交点，并在其上任意取一点M，M点在三个晶轴上的坐标分别为MR、MK和MF，三个轴的轴长分别为$a$、$b$、$c$，则$r:s:t=\frac{MR}{a}:\frac{MK}{b}:\frac{MF}{c}=\frac{1a}{a}:\frac{2b}{b}:\frac{3c}{c}=1:2:3$。故该晶棱的符号为[123]。

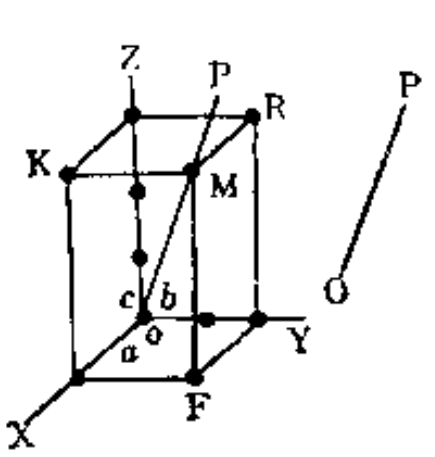
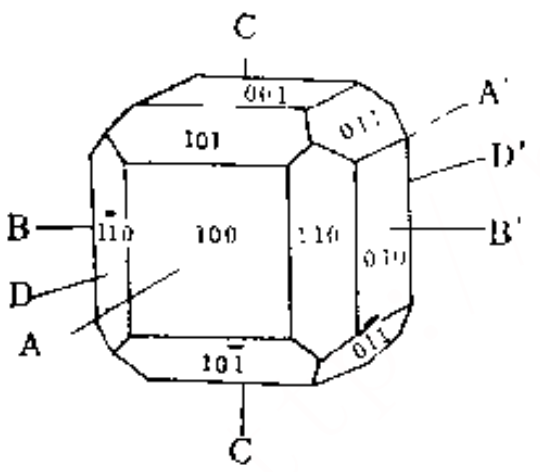



图 Ⅰ—5—6 晶棱符号的表示方法



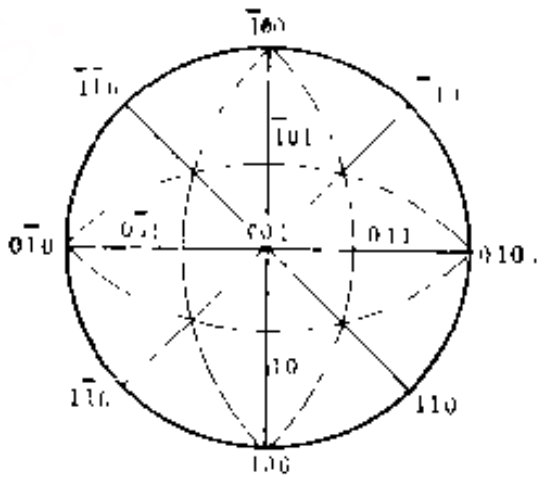




图 Ⅰ—5—7 晶带及其赤平投影

### 2. 晶带

由布拉维法则可知，晶面都是网面密度较大的面网，所以晶体上所出现的实际晶面为数是有限的；相应地，晶面的交棱也应当是结点分布较密的行列，这种行列的方向也是为数不多的；所以晶体上的许多晶棱常具有共同的方向而相互平行。

交棱相互平行的一组晶面的组合，称为一个晶带。

图Ⅰ—5—7绘出了一个晶体及其赤平投影。晶面($1\bar{1}0$)、(100)、(110)、(010)、($\bar{1}10$)、($\bar{1}00$)、($\bar{1}\bar{1}0$)、($0\bar{1}0$)（后四个晶面在晶体的后面、晶体图上未绘出）交棱相互平行，组成一个晶带；平行此组平行晶棱，通过晶体中心的直线CC′称该晶带的晶带轴；该组晶棱的符号也就是该晶带轴的符号，亦即此晶带的符号为[100]。该晶带上所有晶面的赤平投影点落于同一个大圆上。同理，晶面(100)、(101)、(001)、($\bar{1}01$)、($\bar{1}00$)、($\bar{1}0\bar{1}$)、(00$\bar{1}$)、(10$\bar{1}$)等又组成一个晶带轴为BB′的[010]晶带。此外，还可以找出晶带轴为AA′的[$\bar{1}$00]晶带，晶带轴为DD′的[$1\bar{1}0$]晶带等等。

### 3. 晶带定律

晶体是一个封闭的几何多面体，每一晶面与其它晶面相交，必有两个以上的互不平行

的晶棱。因此，晶体上任一晶面至少属于两个晶带。这一规律称为晶带定律。它也可以这样来表述，即：任意二晶棱（晶带）相交必可决定一个可能晶面，而任意二晶面相交必可决定一可能晶棱（晶带）。

根据这一规律，我们可以由若干已知晶面或晶带推导出晶体上一切可能的晶面的位置。在晶体定向、投影和运算中，晶带和晶带定律得到了广泛的应用。

晶带定律和整数定律分别以不同的形式阐述了晶面（面网）与晶棱（行列）相互依存的几何关系。

**4．晶带符号（晶棱符号）与晶面符号的关系**

设晶面（$hkl$）位于晶带$[rst]$上，亦即$[rst]$直线位于平面（$hkl$）之中，则根据平面方程式可以导出：$hr+ks+lt=0$。

根据上述基本公式，可以做如下的运算和推导。

（1）求晶（$hkl$）和晶面（$mnp$）所决定的晶棱$[rst]$。

因为：　　$hr+ks+lt=0 \quad mr+ns+pt=0$

则：　　$r:s:t=(kp-nl):(lm-ph):(hn-mk)$

上式右方可用行列式表示：

$$\begin{vmatrix} k & l \\ n & p \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l & k \\ p & m \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h & k \\ m & n \end{vmatrix}$$

或写作：

$$\begin{matrix} h & k & l & h & k \\ m & n & p & m & n \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} l \\ p \end{matrix}$$

此式颇易记忆，即将每一晶面的指数依次写两次，将两晶面的指数写成上下两横列，用竖线隔开并删去左右两纵行，然后交叉相乘并依次取其乘积之差。现举例说明如下。

求晶面（100）和晶面（010）所决定的晶带：

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0 \\ 0 \end{matrix}$$

$$r=0\times 0-1\times 0=0,\quad s=0\times 0-0\times 1=0,\quad t=1\times 1-0\times 0=1$$

即此晶带的符号应为$[001]$。

（2）求位于晶带$[rst]$和晶带$[uvw]$交点的晶面（$hkl$）。

因为：　　$hr+ks+lt=0 \quad hu+kv+lw=0$

则与例（1）类比，可用下列行列式计算：

$$\begin{matrix} r & s & t & r & s \\ u & v & w & u & v \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} t \\ w \end{matrix}$$

举例：求位于$[010]$和$[001]$两晶带交点的晶面的晶面符号（$hkl$）。

$$\begin{matrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ \times \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} 0 \\ 1 \end{matrix}$$

$$h=1\times 1-0\times 0=1 \quad k=0\times 0-1\times 0=0 \quad l=0\times 0-0\times 1=0$$

即该晶面的符号为（100）。

（3）已知晶面（$hkl$）和（$mnp$）在同一晶带上求位于此晶带上介于此二晶面之间

的另一晶面的符号。

因为　　$hr+ks+lt=0 \quad mr+ns+pt=0$

则　　$(h+m)r+(k+n)s+(l+p)t=0$

即此晶带上介于（$hkl$）和（$mnp$）晶面间的另一晶面的指数为$h+m$、$k+n$和$l+p$。

举例：已知晶面（100）和（010）位于一晶带上，则在此晶带上介于此二晶面之间的另一晶面的指数应为（1+0）、（0+1）、（0+0）即（110）。

上述三例的赤平投影参见图Ⅰ—5—7。

根据两晶面可决定一晶带，两晶带决定一晶面的规律，即可在一个晶体上，根据几个已知晶面，推导出该晶体上一切可能的晶面和晶棱。

此为试读，需要完整PDF请访问：http://www.ertongbook.com

# 第六章　单形和聚形

我们在以上的章节里研究了晶体的对称和定向。但属于同一对称型的晶体，可以具有完全不同的形态。如图Ⅰ—6—1所示的立方体和八面体，同属于 $m3m$ 对称型，但形态迥异。

本章将讨论晶体的具体形态。

晶体形态可分为两种类型。属于第一类者，由同种晶面（即性质相同的晶面，在理想的情况下，这些晶面应该是同形等大的）所组成（图Ⅰ—6—2*a*），称为单形；另一类则系由两种以上的晶面所组成，称为聚形（图Ⅰ—6—2*b*）。聚形由单形聚合而成。

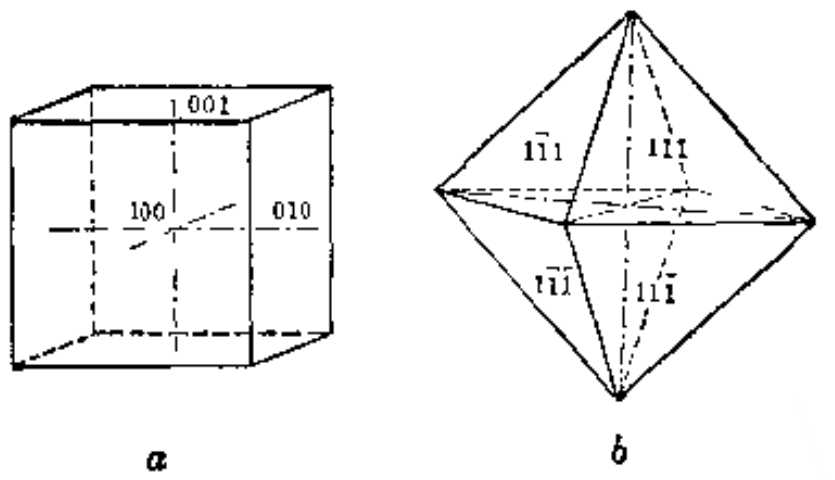



图　Ⅰ—6—1　单形
*a*.立方体；*b*.八面体

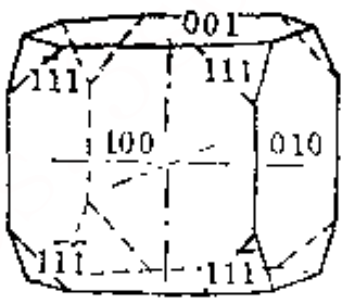



图　Ⅰ—6—2　聚形
立方体与八面体相聚

## 一、单　　形

**1．单形的概念**

单形是由对称要素联系起来的一组晶面的总合。换句话说，单形也就是藉对称型中全部对称要素的作用可以使它们相互重复的一组晶面。因此，同一单形的所有晶面彼此都是等同的。所谓等同，是指它们具有相同的性质以及在理想的情况下晶面彼此同形等大。如图Ⅰ—6—1*a*中所示的单形为立方体，它的六个正方形晶面同形等大，通过其对称型中的对称要素的作用可以相互重复。

**2．单形符号**

单形符号简称形号，它是指在单形中选择一个代表面，把该晶面的晶面指数用“{ }”括起来，用以表征组成该单形的一组晶面的结晶学取向的符号。

单形是由对称要素联系起来的一组晶面，晶轴是在服从晶体固有对称性的前提下，依对称要素选择的。因此，同一单形的各个晶面与晶轴都有着基本相同的相对位置。如图Ⅰ—6—1中的立方体的每一个晶面都与一个晶轴垂直面与另两个晶轴平行；八面体的每一个晶面都截三个晶轴等长。因此，同一单形的各个晶面的指数的绝对值不变，而只有正负号的区别。如立方体有六个晶面，其晶面符号应分别为(100)、(010)、(001)、($\bar{1}$00)、

(0Ī0)、(00Ī)（在图Ⅰ—6—1*a*中后三个晶面符号未标出）；八面体有八个晶面，其晶符号应分别为（111）、(1Ī1)、(11Ī)、(1Ī Ī)、(Ī11)、(Ī Ī1)、(Ī1Ī)、(Ī Ī Ī)（在图Ⅰ—6—1*b*中后四个晶面符号未标出）。知道了单形的一个晶面的符号，则该单形的其它晶面的符号即可导出。因此，可以选择一个代表晶面，定出单形符号，如立方体的形号为{100}，八面体的形号为{111}等。习惯上，选择代表晶面定形号时，一般是选择正指数最多的晶面，同时还遵循先前（即X轴上指数最大）、次右（即Y轴上的指数次大）、后上（即Z轴上的指数最小）的原则。

各种单形的形号列于表Ⅰ—6—1。从下节“聚形”的叙述可知，依据形号，可以帮助我们识别聚形中的单形。

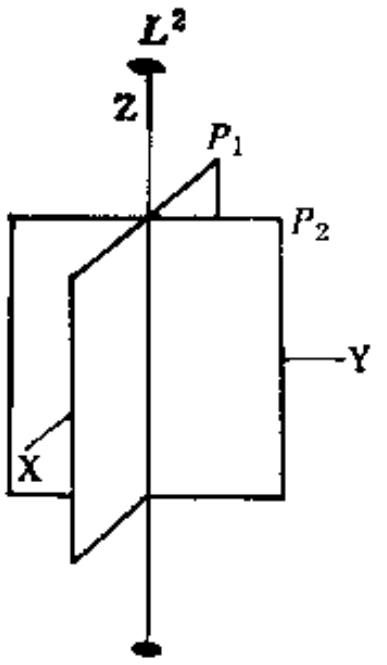



图 Ⅰ—6—3 *mm* 2 对称型中对称要素的空间分布

### 3．单形的推导

单形的各个晶面既然可以通过对称型中对称要素的作用相互重复，那么将一个原始晶面置于对称型中，通过对称型中全部对称要素的作用，必可以导出一个单形的全部晶面。可以设想，不同的对称型可以导出不同单形；在同一对称型中原始晶面与对称要素的相对位置不同，也可以导出不同的单形来。

现举例说明如下。

对称型 *mm* 2 的对称要素的空间分布如图Ⅰ—6—3。根据晶体定向的原则，以二次轴$L^2$为Z轴，分别以两个对称面*P*的法线为X、Y轴。原始晶面与对称要素间可能的相对位置有如下七种（图Ⅰ—6—4及图Ⅰ—6—5）。

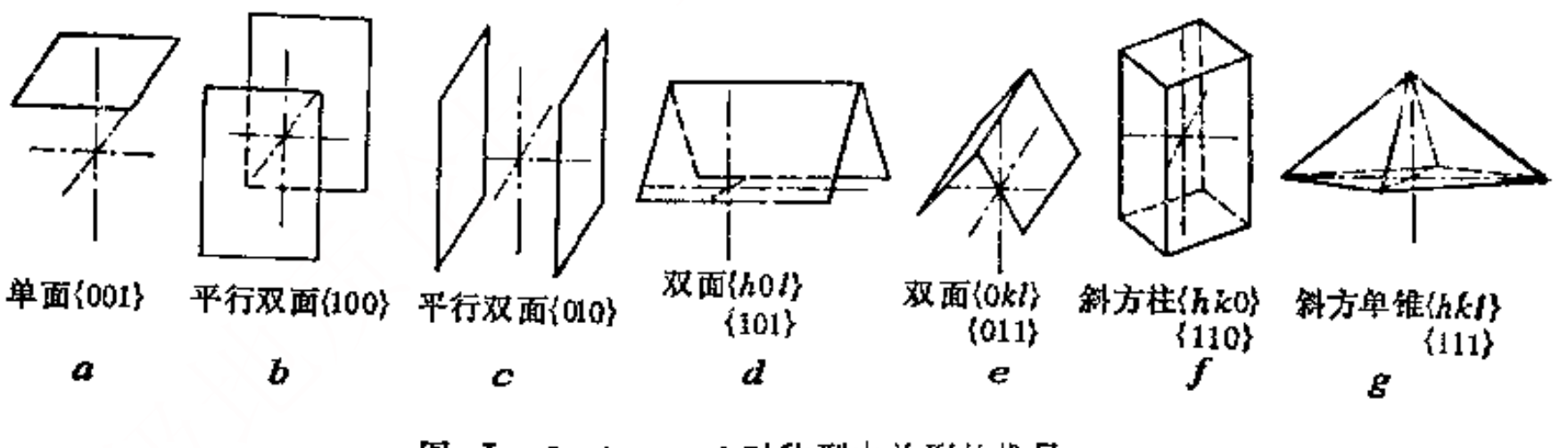



图 Ⅰ—6—4 *mm* 2 对称型中单形的推导

1）位置1（图Ⅰ—6—4*a*及图Ⅰ—6—5），原始晶面（001）与$L^2$和2*P*垂直，对称要素的作用不能使之产生新的晶面，这一个晶面构成一个单形——单面。

2）位置2（图Ⅰ—6—4*b*及图Ⅰ—6—5），原始晶面（100）平行二次轴$L^2$（Z轴）和对称面$P_2$而与对称面$P_1$垂直。通过$L^2$或$P_2$的作用可以在2′位置产生一个与原始晶面等同且平行的晶面（Ī00），晶面2（100）与2′（Ī00）组成一个单形——平行双面{100}。

3）位置3（图Ⅰ—6—4*c*及图Ⅰ—6—5），原始晶面（010）与二次轴$L^2$及对称面$P_1$平行面与对称面$P_2$垂直。通过$L^2$或$P_1$的作用可以在3′位置获得一个与原始晶面等

同且平行的晶面$(0\bar{1}0)$，晶面 3 (010) 和晶面 $3'(0\bar{1}0)$ 组成一个单形——平行双面{010}。

4）位置 4（图Ⅰ—6—4 *d* 与图Ⅰ—6—5），原始晶面 $(h0l)$ 与 $L^2$ 及 $P_2$ 斜交而与 $P_2$ 垂直，通过 $L^2$ 或 $P_2$ 的作用可以在 4′ 位置产生一个与原始晶面等同且相交的晶面 $(\bar{h}0l)$。晶面 4 $(h0l)$ 与 $4'(\bar{h}0l)$ 组成一个单形——双面 $\{h0l\}$。

5）位置 5（图Ⅰ—6—4 *e* 与图Ⅰ—6—5），原始晶面 $(0kl)$ 与 $L^2$ 及 $P_1$ 斜交而与 $P_2$ 垂直，通过 $L^2$ 或 $P_1$ 的作用在 5′ 位置产生一个与原始晶面等同且相交的晶面 $(0\bar{k}l)$，晶面 5 $(0kl)$ 与 $5'(0\bar{k}l)$ 组成一个单形——双面 $\{0kl\}$。

6）位置 6（图Ⅰ—6—4 *f* 与图 1—6—5），原始晶面 $(hk0)$ 与 $L^2$ 平行面与 $P_1$ 及 $P_2$ 斜交，通过 $P_1$、$P_2$ 或 $L^2$ 与 $P_1$（或 $P_2$）的作用，共获得与原始晶面等同并相互平行的四个晶面，即 6 $(hk0)$、$6'(\bar{h}k0)$、$6''(\bar{h}\bar{k}0)$ 和 $6'''(h\bar{k}0)$，这四个平行 $L^2$（Z 轴）的晶面组成一个单形——斜方柱 $\{hk0\}$。

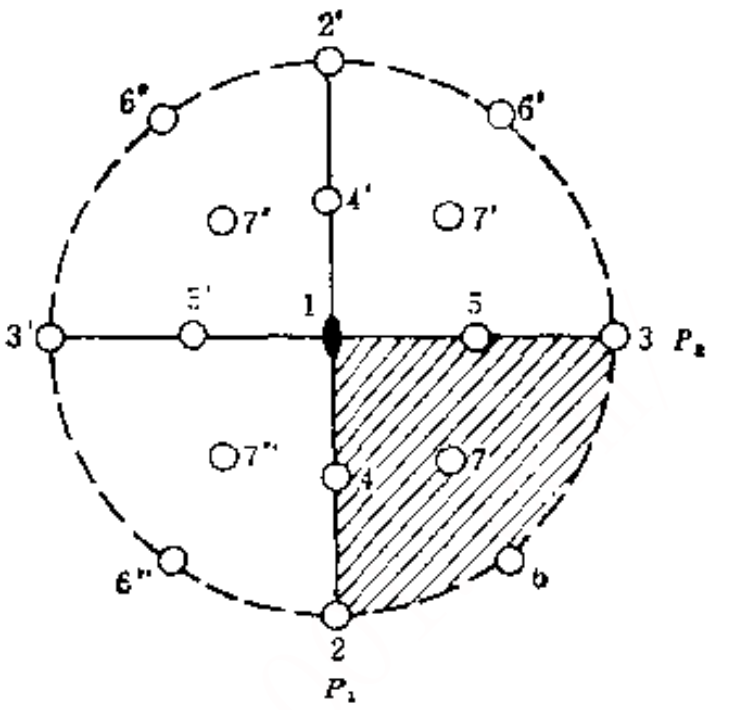


图 Ⅰ—6—5 在 $L^2 2P$ 对称型中推导单形的极射赤平投影

7）位置 7（图Ⅰ—6—4 *g* 与图Ⅰ—6—5），原始晶面 $(hkl)$ 与 $L^2$ 及 $P_1$、$P_2$ 均斜交，通过 $P_1$、$P_2$ 或 $L^2$ 与 $P_1$（或 $P_2$）的作用，共获得四个等同并相交于 Z 轴上一点的四个晶面 7 $(hkl)$、$7'(\bar{h}kl)$、$7''(\bar{h}\bar{k}l)$ 和 $7'''(h\bar{k}l)$，它们组成一个单形——斜方单锥 $\{hkl\}$。

由上例可以看出，单形的推导在赤平投影图上颇易进行，在对称型的对称要素赤平投影图上可以找到彼此能相互重复的三角形（如图Ⅰ—6—5 中的斜线部分），每一个三角形中只有七个可能的位置，即三角形的三个角顶、三个边和三角形中。晶体定向后这七种位置的空间方位可以用晶面符号表征，如上例中的 1 (001)、2 (100)、3 (010)、4 $(h0l)$、5 $(0kl)$、6 $(hk0)$ 和 $(hkl)$。通过对称型中全部对称要素的作用，即可由这七种位置导出七种单形。将各该晶面的晶面指数用 { } 括起来即为代表该单形的单形符号。各对称型中对称要素的空间分布及其赤投影见第四章表Ⅰ—4—5。现将各对称型所导出的单形列于表Ⅰ—6—1。

总结起来，在几何形态上不同的单形共有 47 种，称有几何单形。它们在各晶族中的分布如表Ⅰ—6—2 所列。对它们的形态将于下节予以描述。

如果不仅考虑几何形态，同时还要考虑其对称性的话，则单形共有 146 种（见表Ⅰ—6—1 中单形编号），称为结晶单形。

几何单形与结晶单形数目不同。这是因为有些单形虽然几何形态相同，但其本身的对称性是不同的。例如，等轴晶系的五个对称型中都可以推导出立方体来，但这些立方体的对称性是不同的。图Ⅰ—6—6 用五种晶面花纹，示意其不同的对称性：*a* 图中晶面具 $L^4 4P$，立方体具 $O_h$—$m3m$ 对称；*b* 图中晶面具 $L^2$ 和平行正方形晶面对角线的 $2P$，立方体具 $T_d$—$\bar{4}3m$ 对称；*c* 图中晶面只具 $L^4$，立方体具 $O$—432 对称；*d* 图中晶面具 $L^2$ 和平行晶棱的 $2P$，立方体具 $T_h$—$m3$ 对称；*e* 图中晶面只具 $L^2$，立方体具 $T$—23 对称。事实上，在矿物学实际工作中，我们也常可根据矿物晶体的晶面特征，来确定它所属的晶系或晶类。

表 Ⅰ—6—1 各晶系晶类的单形

1. 三斜晶系的单形

| 对称型 / 形号 | 1(C¹) | $\bar{1}(C)$ |
|---|---|---|
| {hkl} | 1. *单　面（1）** | 2. 平行双面（2） |
| {0kl} | 单　面（1） | 平行双面（2） |
| {h0l} | 单　面（1） | 平行双面（2） |
| {hk0} | 单　面（1） | 平行双面（2） |
| {100} | 单　面（1） | 平行双面（2） |
| {010} | 单　面（1） | 平行双面（2） |
| {001} | 单　面（1） | 平行双面（2） |

* 数字为146种结晶单形的序号；**括号内数字为单形晶面的数目，下同。

2. 单斜晶系的单形

| 对称型 / 形号 | $2(L^2)$ | $m(P)$ | $2/m(L^2PC)$ |
|---|---|---|---|
| {hkl} | 3. 轴 双 面（2） | 6. 反映双面（2） | 9. 斜 方 柱（4） |
| {0kl} | 轴 双 面（2） | 反映双面（2） | 斜 方 柱（4） |
| {h0l} | 4. 平行双面（2） | 7. 单　面（1） | 10. 平行双面（2） |
| {hk0} | 轴 双 面（2） | 反映双面（2） | 斜 方 柱（4） |
| {100} | 平行双面（2） | 单　面（1） | 平行双面（2） |
| {010} | 5. 单　面（1） | 8. 平行双面（2） | 11. 平行双面（2） |
| {001} | 平行双面（2） | 单　面（1） | 平行双面（2） |

3. 斜方晶系的单形

| 对称型 / 形号 | $222(3L^2)$ | $mm(L^2P)$ | $mmm(3L^23PC)$ |
|---|---|---|---|
| {hkl} | 12. 斜方四面体（4） | 15. 斜方单锥（4） | 20. 斜方双锥（8） |
| {0kl} | 13. 斜 方 柱（4） | 16. 反映双面（2） | 21. 斜 方 柱（4） |
| {h0l} | 斜 方 柱（4） | 反映双面（2） | 斜 方 柱（4） |
| {hk0} | 斜 方 柱（4） | 17. 斜 方 柱（4） | 斜 方 柱（4） |
| {100} | 14. 平行双面（2） | 18. 平行双面（2） | 22. 平行双面（2） |
| {010} | 平行双面（2） | 平行双面（2） | 平行双面（2） |
| {001} | 平行双面（2） | 19. 单　面（1） | 平行双面（2） |

## 4. 四方晶系的单形

| 形号 \ 对称型 | 4($L^4$) | 42($L^44L^2$) | 4/m($L^4PC$) | 4mm($L^44P$) | 4/mmm($L^44L^25PC$) | $\bar{4}$($L_i^4$) | $\bar{4}2m$($L_i^42L^22P$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| {hkl} | 23. 四方单锥(4) | 26. 四方偏方面体 (8) | 31. 四方双锥(8) | 34. 复四方单锥(8) | 39. 复四方双锥(16) | 44. 四方四面体(4) | 47. 复四方偏三角面体(8) |
| {hhl} | 四方单锥(4) | 27. 四方双锥 (8) | 四方双锥(8) | 35 四方单锥 (4) | 40. 四方双锥 (8) | 四方四面体(4) | 48. 四方四面体 (4) |
| {h0l} | 四方单锥(4) | 四方双锥 (8) | 四方双锥(8) | 四方单锥 (4) | 四方双锥 (8) | 四方四面体(4) | 49. 四方双锥 (8) |
| {hk0} | 24. 四方柱 (4) | 28. 复四方柱 (8) | 32. 四方柱 (4) | 36. 复四方柱 (8) | 41. 复四方柱 (8) | 45. 四方柱 (4) | 50. 复四方柱 (8) |
| {110} | 四方柱 (4) | 29. 四 方 柱 (4) | 四方柱 (4) | 37. 四方柱 (4) | 42. 四方柱 (4) | 四方柱 (4) | 51. 四 方 柱 (4) |
| {100} | 四方柱 (4) | 四 方 柱 (4) | 四方柱 (4) | 四方柱 (4) | 四方柱 (4) | 四方柱 (4) | 52. 四 方 柱 (4) |
| {001} | 25. 单 面 (1) | 30. 平行双面 (2) | 33. 平行双面(2) | 38. 单 面 (1) | 43. 平行双面 (2) | 46. 平行双面 (2) | 53. 平行双面 (2) |

## 5. 三方晶系的单形

| 形号 \ 对称型 | 3($L^3$) | 32($L^33L^2$) | 3m($L^33P$) | $\bar{3}$($L^3C$) | 3m($L^33L^23PC$) |
|---|---|---|---|---|---|
| {hkil} | 54. 三方单锥 (3) | 57. 三方偏方面体 (6) | 64. 复三方单锥 (6) | 71. 菱面体 (6) | 74. 复三方偏三角面体(12) |
| {h0$\bar{h}$l} | 三方单锥 (3) | 58. 菱面体 (6) | 65. 三方单锥 (3) | 菱面体 (6) | 75. 菱面体 (6) |
| {hh2$\bar{h}$l} | 三方单锥 (3) | 59. 三方双锥 (6) | 66. 六方单锥 (6) | 菱面体 (6) | 76. 六方双锥 (12) |
| {hki0} | 55. 三方柱 (3) | 60. 复三方柱 (6) | 67. 复三方柱 (6) | 72. 六方柱 (6) | 77. 复六方柱 (12) |
| {10$\bar{1}$0} | 三方柱 (3) | 61. 六方柱 (3) | 68. 三方柱 (3) | 六方柱 (6) | 78. 六方柱 (6) |
| {11$\bar{2}$0} | 三方柱 (3) | 62. 三方柱 (3) | 69. 六方柱 (6) | 六方柱 (6) | 79. 六方柱 (6) |
| {0001} | 56. 单 面 (1) | 63. 平行双面 (2) | 70. 单 面 (1) | 73. 平行双面 (2) | 80. 平行双面 (2) |

## 6．六方晶系的晶形

| 对称型 / 形号 | $6(L^6)$ | $\bar{6}(L^3P)$ | $6m(L^6PC)$ | $6mm(L^66P)$ | $6/mmm(L^66L^27PC)$ | $\bar{6}(L_i^6)$ | $6m2(L^33L^23P)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\{hk\bar{i}l\}$ | 81．六方单锥（6） | 84．六方偏方面体(12) | 89．六方双锥(12) | 92．复六方单锥(12) | 97．复六方双锥(24) | 102．三方双锥（6） | 105．复三方双锥(12) |
| $\{h0\bar{h}l\}$ | 六方单锥（6） | 85．六方双锥（12） | 六方双锥(12) | 93．六方单锥（6） | 98．六方双锥（12） | 三方双锥（6） | 106．三方双锥（6） |
| $\{hh\bar{2}hl\}$ | 六方单锥（6） | 六方双锥（12） | 六方双锥(12) | 六方单锥（6） | 六方双锥（12） | 三方双锥（6） | 107．六方双锥（12） |
| $\{hk\bar{i}0\}$ | 82．六方柱（6） | 86．复六方柱（12） | 90．六方柱（6） | 94．复六方柱（12） | 99．复六方柱（12） | 103．三方柱（3） | 108．复三方柱（6） |
| $\{10\bar{1}0\}$ | 六方柱（6） | 87．六方柱（6） | 六方柱（6） | 95．六方柱（6） | 100．六方柱（6） | 三方柱（3） | 109．三方柱（3） |
| $\{11\bar{2}0\}$ | 六方柱（6） | 六方柱（6） | 六方柱（6） | 六方柱（6） | 六方柱（6） | 三方柱（3） | 110．六方柱（6） |
| $\{0001\}$ | 83．单　面（1） | 88．平行双面（2） | 91．平行双面(2) | 96．单　面（1） | 101．平行双面（2） | 104．平行双面（2） | 111．平行双面（2） |

## 7．等轴晶系的单形

| 对称型 / 形号 | $23(3L^24L^3)$ | $m3(3L^24L^33PC)$ | $\bar{4}3m(3L_i^44L^36P)$ | $43(3L^44L^36L^2)$ | $m3m(3L^44L^36L^29PC)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\{hkl\}$ | 112．五角三四面体（12） | 119．偏方复十二面体（24） | 126．六四面体（24） | 133．五角三八面体（24） | 140．六八面体（48） |
| $\{hhl\}$ | 113．四角三四面体（12） | 120．三角三八面体（24） | 127．四角三四面体（12） | 134．三角三八面体（24） | 141．三角三八面体（24） |
| $\{hkk\}$ | 114．三角三四面体（12） | 121．四角三八面体（24） | 128．三角三四面体（12） | 135．四角三八面体（24） | 142．四角三八面体（24） |
| $\{111\}$ | 115．四　面　体（4） | 122．八　面　体（8） | 129．四　面　体（4） | 136．八　面　体（8） | 143．八　面　体（8） |
| $\{hk0\}$ | 116．五角十二面体（12） | 123．五角十二面体（12） | 130．四六面体（24） | 137．四六面体（24） | 144．四六面体（24） |
| $\{110\}$ | 117．菱形十二面体（12） | 124．菱形十二面体（12） | 131．菱形十二面体（12） | 138．菱形十二面体（12） | 145．菱形十二面体（12） |
| $\{100\}$ | 118．立　方　体（6） | 125．立　方　体（6） | 132．立　方　体（6） | 139．立　方　体（6） | 146．立　方　体（6） |

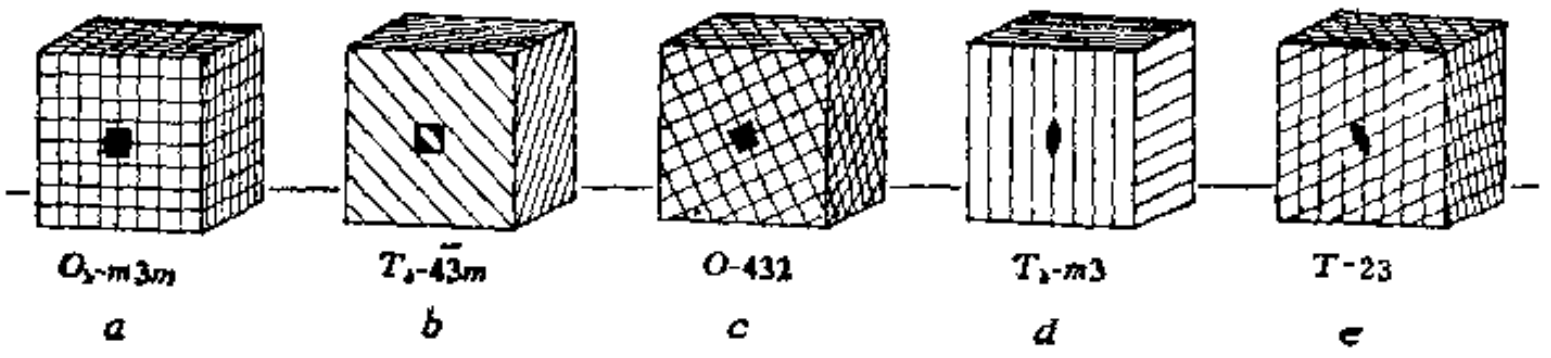



图 Ⅰ—6—6 等轴晶系五个对称型中的立方体的晶面对称性示意图

**4．四十七种几何单形**

47 种几何单形的形状见表Ⅰ—6—2。现将它们按低、中、高级晶族依次描述如下。一般说来，对于一个单形的描述，包括晶面的形状、数目、相互关系，晶面与对称要素的相对位置以及单形横切面的形状等。当晶体定向后，晶面符号（单形符号）是识别单形最重要的依据，有关这方面的情况将在各晶系晶体分述中详加讨论。本节将只对 47 种几何单形作概括的流览。

（1）低级晶族的单形

低级晶族共有七种单形。

1）单面　由一个晶面组成。

2）平行双面　由一对相互平行的晶面组成。

3）双面　由两个相交的晶面组成。若此二晶面由二次轴 $L^2$ 相联系时称轴双面；若由对称面 $P$ 相联系时称反映双面。

4）斜方柱　由四个两两平行的晶面组成。它们相交的晶棱互相平行而形成柱体，横切面为菱形。

5）斜方四面体　由四个不等边的三角形的晶面所组成。晶面互不平行，每一晶棱的中点，都是$L^2$的出露点，通过晶体中心的横切面为菱形。这一单形仅见于斜方晶系 3 $L^2$对称型中，形号{*hkl*}。

6）斜方单锥　由四个不等边三角形的晶面相交于一点而形成的单锥体，锥顶出露 $L^2$，横切面为菱形，仅见于斜方晶系 $L^2$2 $P$ 对称型中，形号{*hkl*}。

7）斜方双锥　由八个不等边三角形的晶面所组成的双锥体。犹如两个斜方单锥以底面相联结而成。每四个晶面会聚于一点，横切面为菱形。仅见于斜方晶系 3 $L^2$ 3 $PC$ 对称型中，形号{*hkl*}。

上述低级晶族七种单形中，三斜晶系仅见单面（当不具对称中心时）和平行双面（当具对称中心时）；单斜晶系增加了双面和斜方柱；斜方晶系又增加了斜方单斜、斜方双锥和斜方四面体，而这三种单形都分别只出现于一个特定的对称型中（见表Ⅰ—6—1、Ⅰ—6—2）。

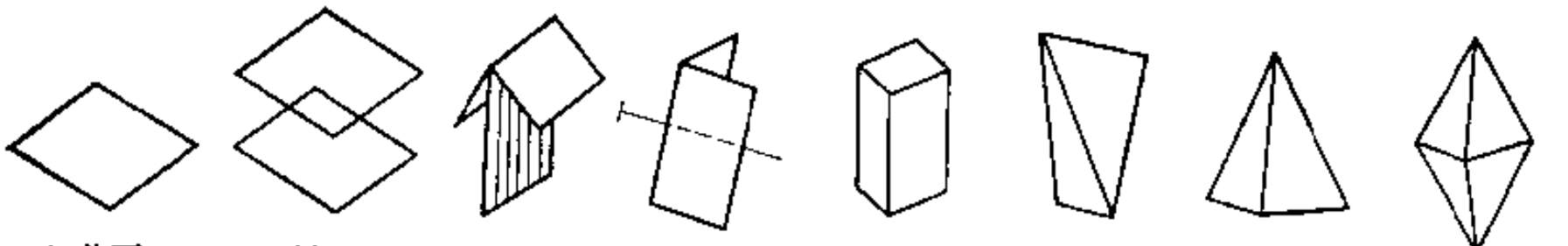
（2）中级晶族的单形

在中级晶族中，除垂直高次轴（Z 轴）可以出现形号为{001}（或{0001}）的单面或平行双面之外，尚可出现下列 25 种单形。现分类简述如下。

1）柱类　属于本类的单形系由若干晶面围成柱体。它们的交棱相互平行并平行于高次轴（Z 轴），因此在其形号中，Z 轴上的指数为0。按其横切面的形状可分为如下六种单形：即属于四方晶系的四方柱、复四方柱，属于三、六方晶系的三方柱、复三方柱、六方柱。

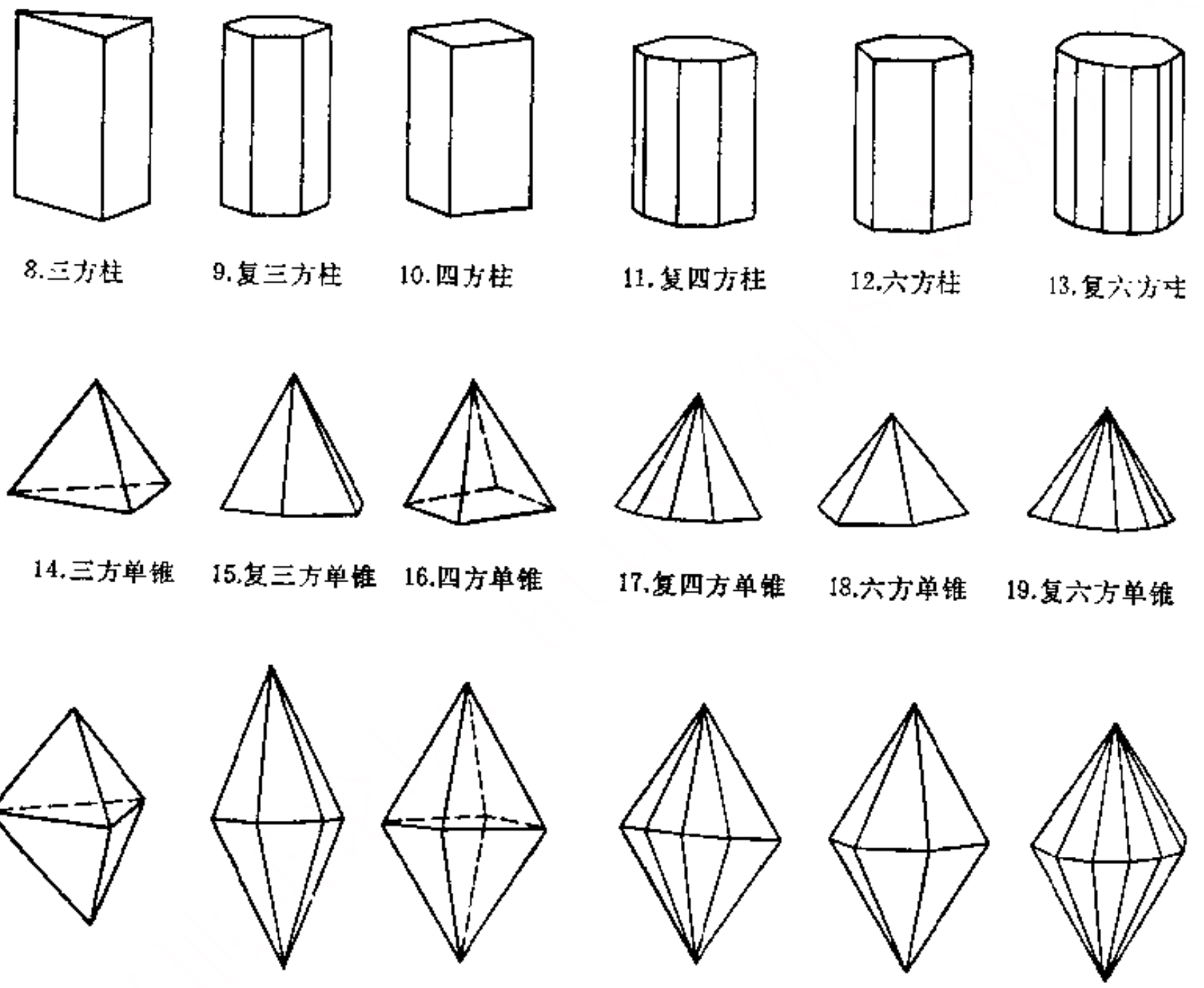
## 表 Ⅰ—6—2　四十七种单形

### Ⅰ. 低级晶族的单形



1. 单面　2. 平行双面　3. 反映双面及轴双面　4. 斜方柱　5. 斜方四面体　6. 斜方单锥　7. 斜方双锥

### Ⅱ. 中级晶族的单形



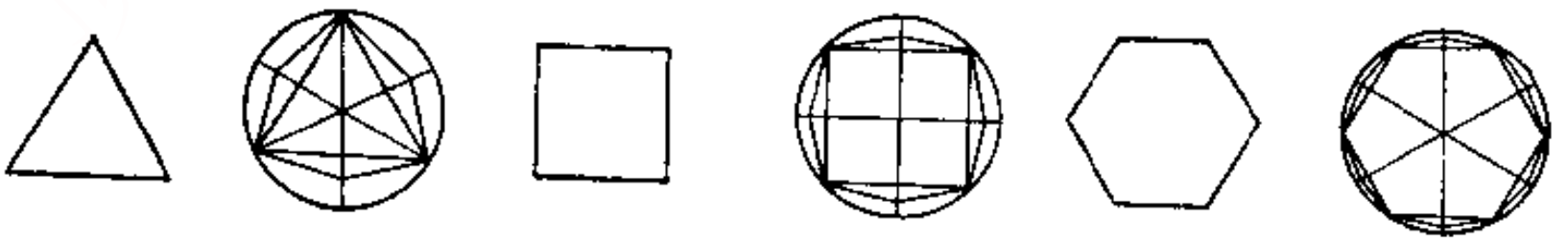
8. 三方柱　9. 复三方柱　10. 四方柱　11. 复四方柱　12. 六方柱　13. 复六方柱



14. 三方单锥　15. 复三方单锥　16. 四方单锥　17. 复四方单锥　18. 六方单锥　19. 复六方单锥

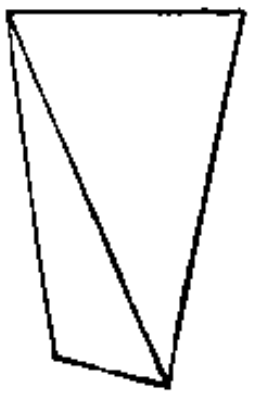


20. 三方双锥　21. 复三方双锥　22. 四方双锥　23. 复四方双锥　24. 六方双锥　25. 复六方双锥

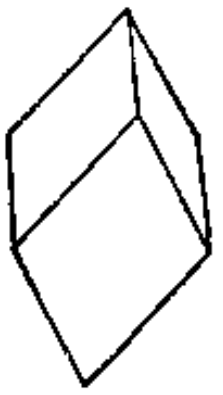


各种柱、锥的横切面

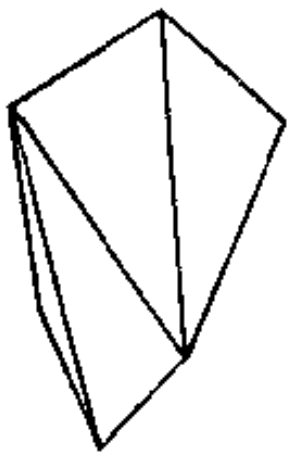
续表



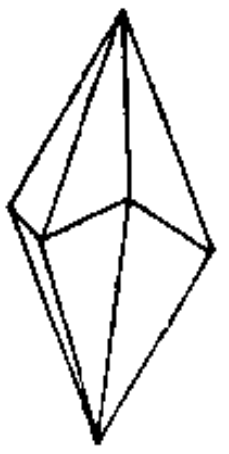
26.四方四面体



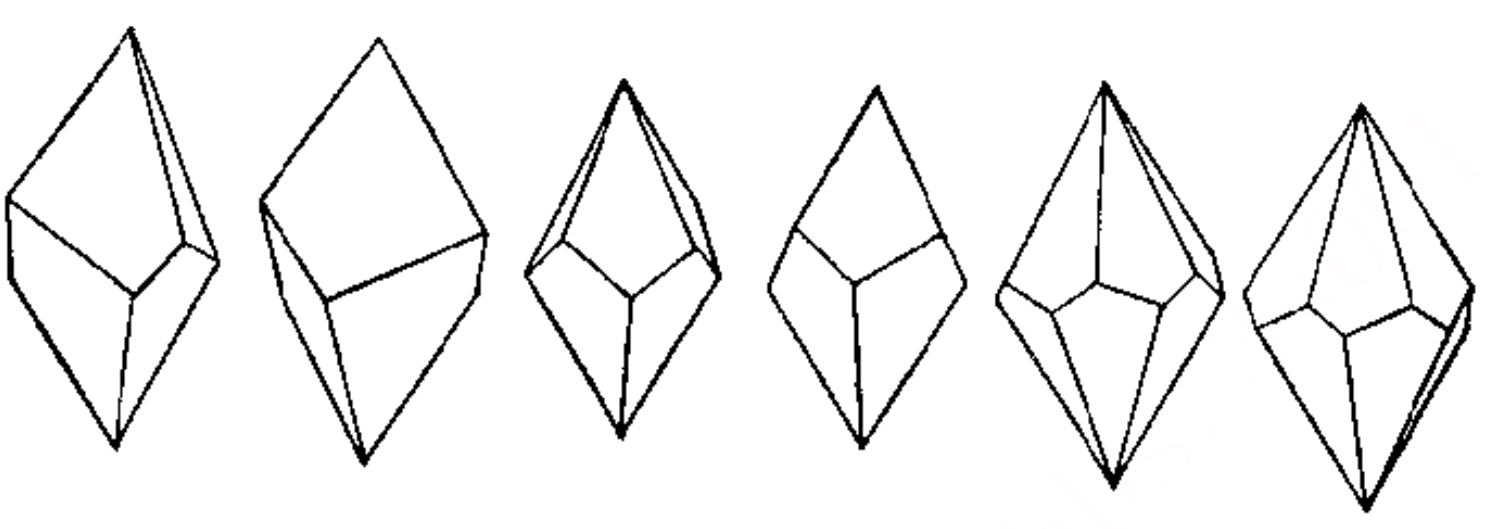
27.菱面体



28.复四方偏三角面体



29.复三方偏三角面体



左形 右形

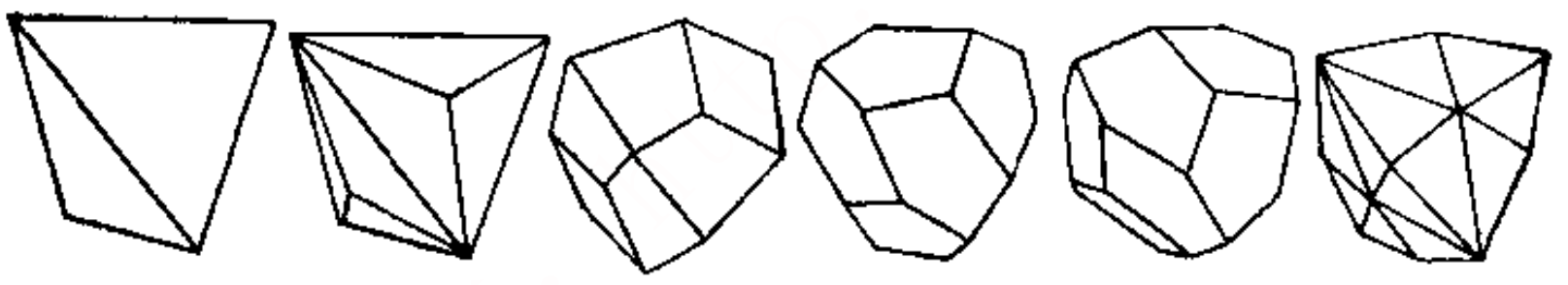
30.三方偏方面体

左形 右形

31.四方偏方面体

左形 右形

32.六方偏方面体

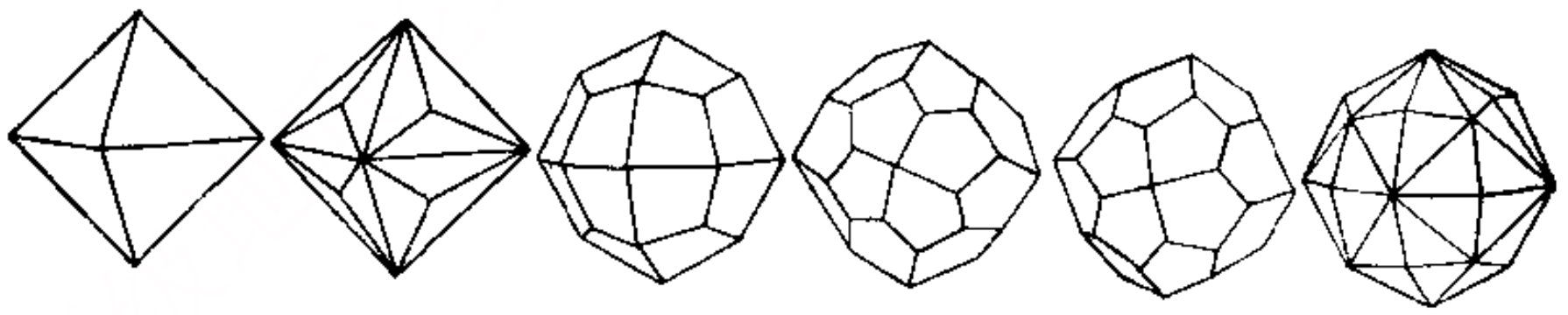


33.四面体　34.三角三四面体　35.四角三四面体

左形 右形

36.五角三四面体

37.六四面体

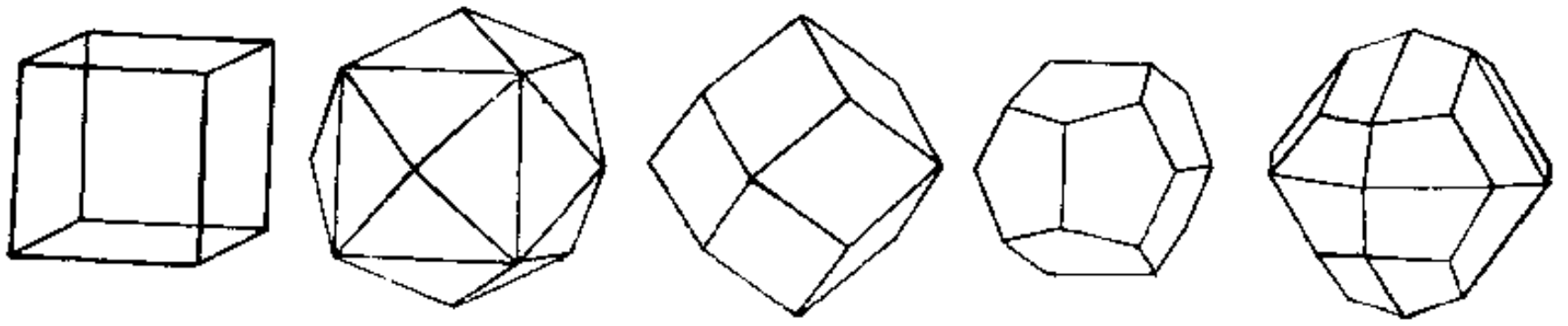


38.八面体　39.三角三八面体　40.四角三八面体

左形 右形

41.五角三八面体

42.六八面体



43.立方体　44.四六面体　45.菱形十二面体　46.五角十二面体　47.偏方复十二面体

复六方柱。值得指出的是复三方、复四方和复六方不等于六方、八方和十二方，因为复柱晶面的交角是相间地相等的（参看表Ⅰ—6—2 中所绘出的横断面形状）。

2）单锥类　属于本类的单形系由若干晶面相交于高次轴上的一点而形成的单锥体。与柱的情况相似，按其横切面的形状，可分为属于四方晶系的四方单锥、复四方单锥，属于三、六方晶系的三方单锥、复三方单锥、六方单锥、复六方单锥等六种单形。

3）双锥类　属于本类的单形系由若干晶面分别相交于高次轴上的两点而形成的双锥体。同样地，根据横切面的形状，可以分为属于四方晶系的四方双锥、复四方双锥，属于三、六方晶系的三方双锥、复三方双锥、六方双锥、复六方双锥六种单形。

4）四方四面体和复四方偏三角面体　四方四面体由互不平行的四个等腰三角形晶面所组成。晶面两两以底边相交，其交棱的中点为 $L_i^4$ 的出露点，围绕 $L_i^4$ 上部二晶面与下部二晶面错开 90°，通过中心的横切面为正四方形。

如果设想将四方四面体的每一个晶面平分成两个不等边的偏三角形晶面，则由这样的八个晶面所组成的单形即为复四方偏三角面体。它的通过中心的横切面为复四方形。

5）菱面体与复三方偏三角面体　菱面体由两两平行的六个菱形的晶面组成，上下各三个晶面均各自分别交 $L^3$ 于一点，上下晶面绕 $L^3$ 相互错开 60°。

如果设想将菱面体的每一个晶面平分为两个不等边的偏三角形晶面，则由这样的十二个晶面所组成的单形即为复三方偏三角面体。围绕 $L^3$ 它的上部六个晶面与下部六个晶面交错排列。

6）偏方面体类　组成本类单形的晶面都呈具有两个等边的偏四方形。与双锥类似，上部与下部的晶面分别各自交高次轴于一点，但不同的是围绕高次轴上下部晶面不是上下相对，而是错开了一定角度。

三方偏方面体，上下部各有三个晶面，共由六个晶面组成，通过中心的横切面为复三方形。见于 $L^3\,3\,L^2$ 对称型中。

四方偏方面体，上下部各有四个晶面，共由八个晶面组成，通过中心的横切面为复四方形。见于 $L^4\,4\,L^2$ 对称型中。

六方偏方面体，上下部各有六个晶面，共由十二个晶面组成，通过中心的横切面为复六方形。见于 $L^6\,6\,L^2$ 对称型中。

（3）高级晶族的单形

高级晶族共有 15 个单形，为了便于描述和记忆，我们将其分为三组。

1）四面体组：

四面体，由四个等边三角形晶面所组成。晶面与 $L^3$ 垂直；晶棱的中点出露 $L^2$ 或 $L_i^4$。

三角三四面体，犹如四面体的每一个晶面突起分为三个等腰三角形晶面而成。

四角三四面体，犹如四面体的每一个晶面突起分为三个四角形晶面而成。四角形的四个边两两相等。

五角三四面体，犹如四面体的每一晶面突起分为三个偏五角形晶面而成。

六四面体，犹如四面体的每一个晶面突起分为六个不等边三角形而成。

2）八面体组：

八面体，由八个等边三角形晶面所组成。晶面垂直 $L^3$。

与四面体组的情况类似，设想八面体的每一个晶面突起平分为三个晶面，则根据晶面

的形状分别可形成三角三八面体、四角三八面体、五角三八面体。而设想八面体的一个晶面突起平分为六个不等边三角形则可以形成六八面体。

3）立方体组：

立方体，由两两相互平行的六个正四边形晶面所组成，相邻晶面间均以直角相交。

四六面体，设想立方体的每个晶面突起平分为四个等腰三角形晶面，则这样的二十四个晶面组成了四六面体。

五角十二面体，设想立方体每个晶面突起平分为两个具四个等边的五角形晶面，则这样的十二个晶面组成五角十二面体。

偏方复十二面体，设想五角十二面体的每个晶面再突起平分为两个具两个等长邻边的偏四方形晶面，则这样的二十四个晶面组成偏方复十二面体。

菱形十二面体，由十二个菱形晶面所组成。晶面两两平行。相邻晶面间的交角为 90°120°。

总结以上，几何单形共 47 种。从不同的角度出发，又可将它们做如下的几种划分。

（1）一般形与特殊形

这是根据单形晶面与对称要素的相对位置来划分的。凡是单形晶面处于特殊位置，即晶面垂直或平行于任何对称要素，或者与相同的对称要素以等角相交，则这种单形即称为特殊形；反之，单形晶面处于一般位置，即不与任何对称要素垂直或平行（等轴晶系中的一般形有时可平行三次轴的情况除外），也不与相同的对称要素以等角相交，则这种单形称为一般形。

一个对称型中，只可能有一种一般形，晶类即以其一般形的名称来命名（参看第四章表Ⅰ—4—1）。在表Ⅰ—6—1 中，各对称型中所列出的第一个单形即为该对称型的一般形。表Ⅰ—4—5 绘出了 32 对称型的对称要素及其一般型的极射赤平投影。

（2）开形和闭形

根据单形的晶面是否可以自相闭合来划分，凡是单形的晶面不能封闭一定空间者称开形，例如平行双面、各种柱等等；反之，凡是其晶面可以封闭一定空间者，则称为闭形，例如各种双锥以及等轴晶系的全部单形等等。

（3）左形和右形

互为镜象，但不能以旋转操作使之重合的两个图形，称为左右形。

从几何形态来看偏方面体、五角三四面体和五角三八面体都有左形和右形之分（参看表Ⅰ—6—2 各该单形的形态）。识别它们的左右可采用如下的办法。

对于偏方面体，可以上部晶面的两个不等长的边为准，长边在左者为左形，长边在右者为右形。

对五角三四面体（图Ⅰ—6—7），在其两个 $L^3$ 的出露点之间可以找到由三条晶棱组成的一条折线，我们还可以联系两个 $L^3$ 的出露点再作一条假想的直线来辅助观察，若组成折线的最下边的一条晶棱偏向左上方，即为左形；反之，即为右形。

对于五角三八面体（图Ⅰ—6—8），在其两个 $L^4$ 的出露点之间也可找到由三条晶棱组成的一条折线，我们再联系该两个 $L^4$ 的出露点作一条假想直线来辅助观察，若折线中最上边的一条晶棱偏向直线的左下方，即为左形；反之，则为右形。

左右形只出现于仅具对称轴面不具对称面、对称中心和旋转反伸轴的对称型中。若不

仅考虑外形而同时考虑其本身的对称性的话，则属于这类对称型的全部单形应均有左形和右形的区分。

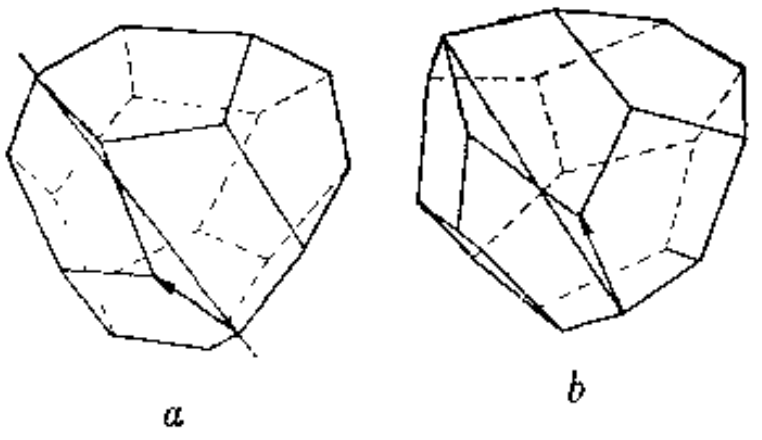


图 Ⅰ—6—7 五角三四面体的左形（*a*）和右形（*b*）

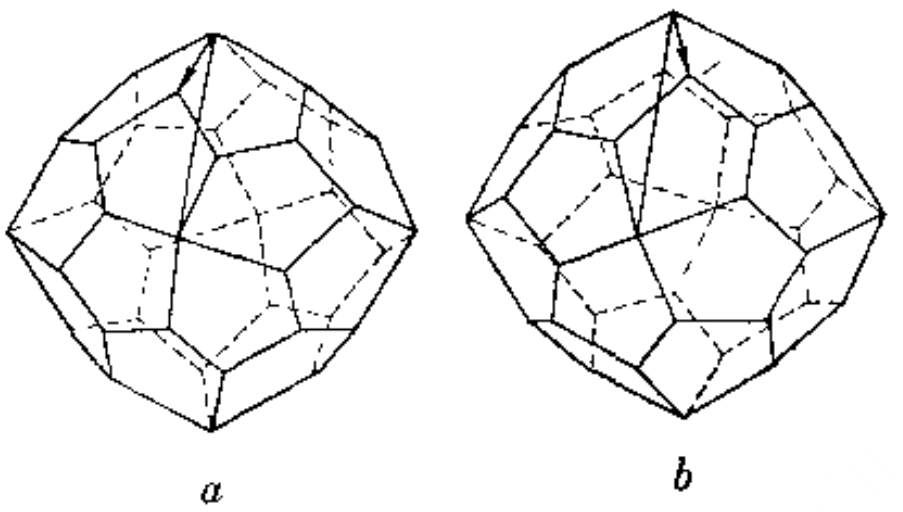


图 Ⅰ—6—8 五角三八面体的左形（*a*）和右形（*b*）

（4）正形和负形

取向不同的两个相同的单形，如果相互间能借助旋转操作而彼此重合者，则互为正负形。例如图Ⅰ—6—9 和图Ⅰ—6—10 分别表示出四面体和五角十二面的正形和负形，它们的负形相当于正形旋转了 90°。

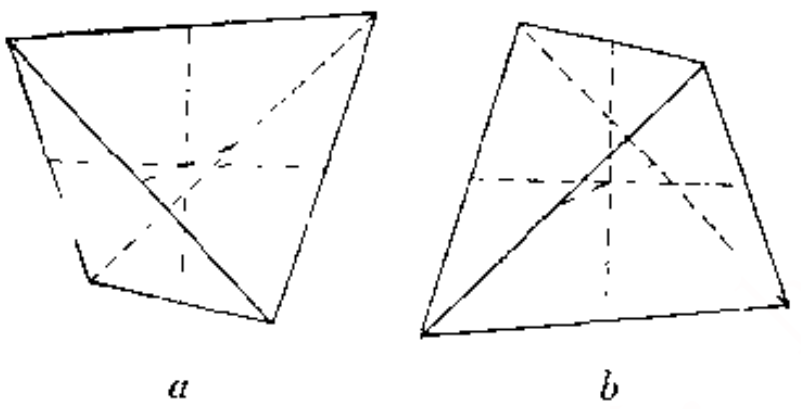


图 Ⅰ—6—9 四面体的正形（*a*）和负形（*b*）

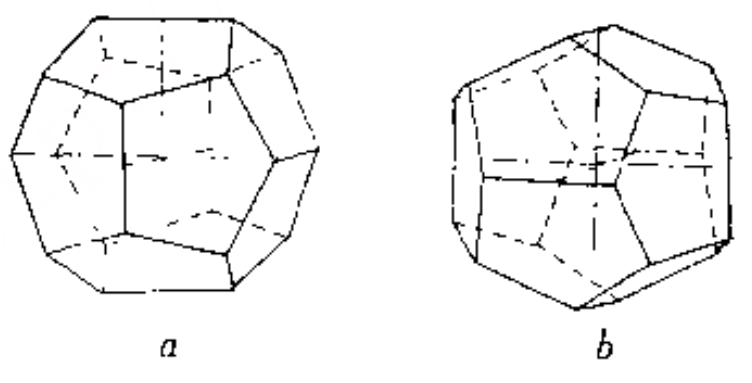


图 Ⅰ—6—10 五角十二面体的正形（*a*）和负形（*b*）

（5）定形和变形

一种单形其晶面间的角度为恒定者，属于定形；反之，即为变形。属于定形者有单面、平行双面、三方柱、四方柱、六方柱、四面体、立方体、八面体和菱形十二面体九种单形；其余单形皆为变形。以变形五角十二面体为例，图Ⅰ—6—11 表示了它的面角随晶面指数的不同而变化。

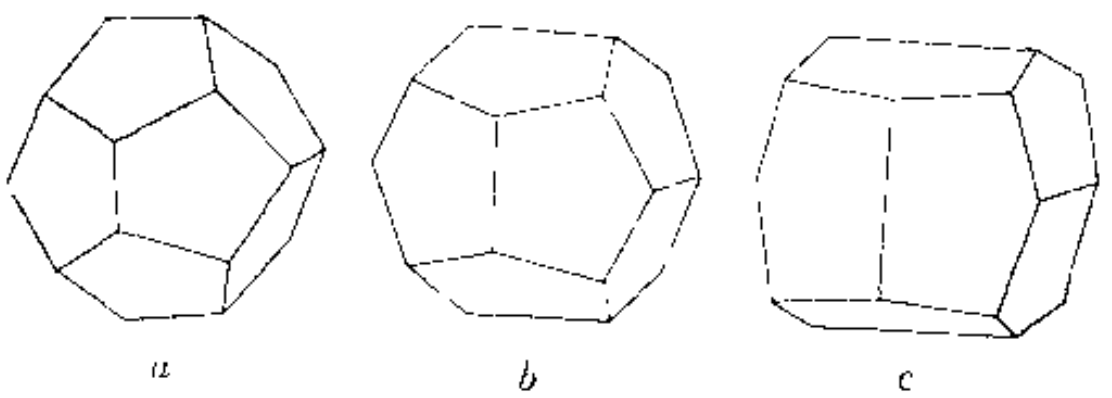


图 Ⅰ—6—11 具有不同面角的五角十二面体

*a*.{320}；*b*.{210}；*c*.{410}

## 二、聚　　形

两个以上的单形的聚合称为聚形。

图Ⅰ—6—12、Ⅰ—6—13分别表示了四方柱和四方双锥、立方体和菱形十二面体的聚合，用粗线勾划出了它们的聚形的形态。

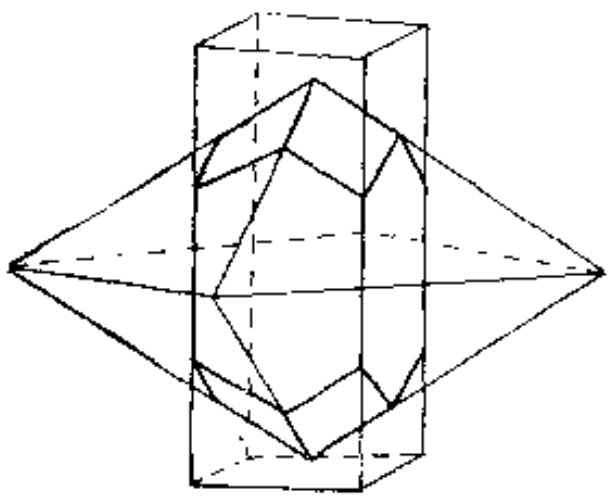


图 Ⅰ—6—12　四方柱和四方双锥的聚形

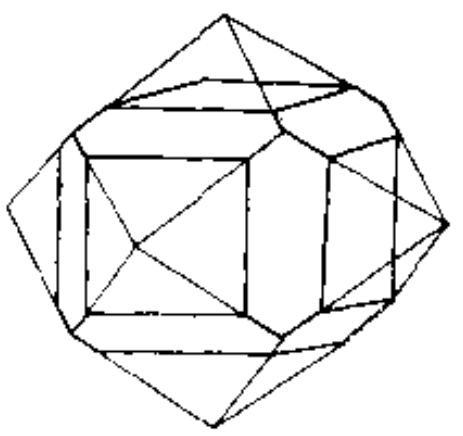


图 Ⅰ—6—13　立方体和菱形十二面体的聚形

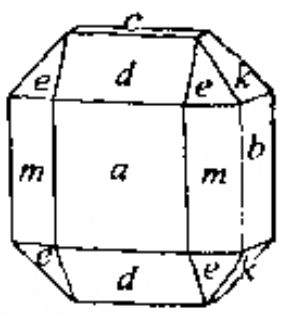



图 Ⅰ—6—14　橄榄石晶体

显然，有多少种单形相聚，其聚形上就会出现多少种不同的晶面，它们的性质各异；对于理想形态而言，同一单形的晶面同形等大。

从图Ⅰ—6—12、Ⅰ—6—13中尚可以看出，在聚形中，各单形的晶面数目及晶面的相对位置都没有改变；但由于单形彼此相互割切，致使晶面的形状与原来在单形中相比，可能会有所变化。因此，决不能依据晶面的形状来判定组成该聚形的单形的名称。

单形的聚合不是任意的，必须是属于同一对称型的单形才能相聚，换句话说，也就是聚形也必属于一定的对称型，因此，聚形中的每一单形的对称型当然都与该聚形的对称型一致。

判别一个聚形由何种单形所组成，可依据对称型、单形晶面的数目和相对位置、晶面符号以及假想单形的晶面扩展相交以后设想单形的形状等，进行综合分析。兹以橄榄石晶体的理想形态（图Ⅰ—6—14）为例，分析如下。

1）它所属的对称型为斜方晶系 *mmm*（$3L^2 3PC$）。据此，由表Ⅰ—6—1可以查出该对称型中可能出现的单形。

2）晶体上具有 *a*、*b*、*c*、*d*、*e*、*m*、*k* 七种不同的晶面，因而可知它有相应的七种单形。

3）进行晶体定向，选择3个 $L^2$ 分别做为X、Y、Z轴。则可定出上述七种单形的形号，并可从表Ⅰ—6—1中查出属于 *mmm* 对称型，具有上述形号的单形名称：*a*.平行双面{100}、*b*.平行双面{010}、*c*.平行双面{001}、*d*.斜方柱{*h*0*l*}、*e*.斜方双锥{*hkl*}、*m*.斜方柱{*hk*0}、*k*.斜方柱{0*kl*}。

4）根据各单形晶面的数目、晶面间的相互关系以及想像地使晶面扩展相交后单形的形状，使上述单形的名称进一步确认。

## 三、各晶系晶体定向及单形分述

### 1. 等轴晶系

等轴晶系晶体的对称特点是皆有 $4L^3$；在不同的晶类中，分别选择相互垂直且彼此相等的三个 $L^4$ 或 $L_i^4$ 或 $L^2$ 为晶轴；晶体常数特点是 $a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$。本晶系包含五个晶类，共出现几何单形 15 种。

（1）六八面体晶类（$m3m$） 其对称要素的赤平投影如图 I—6—15。投影图的最小重复单位是以 $L^4$、$L^3$、$L^2$ 为角顶的三角形（图中以斜线标出）。据此，可以看出单形原始晶面与对称要素和晶轴的相对位置共有七种（三角形的三个角顶、三条边上和三角形内），从而可导出七种单形。

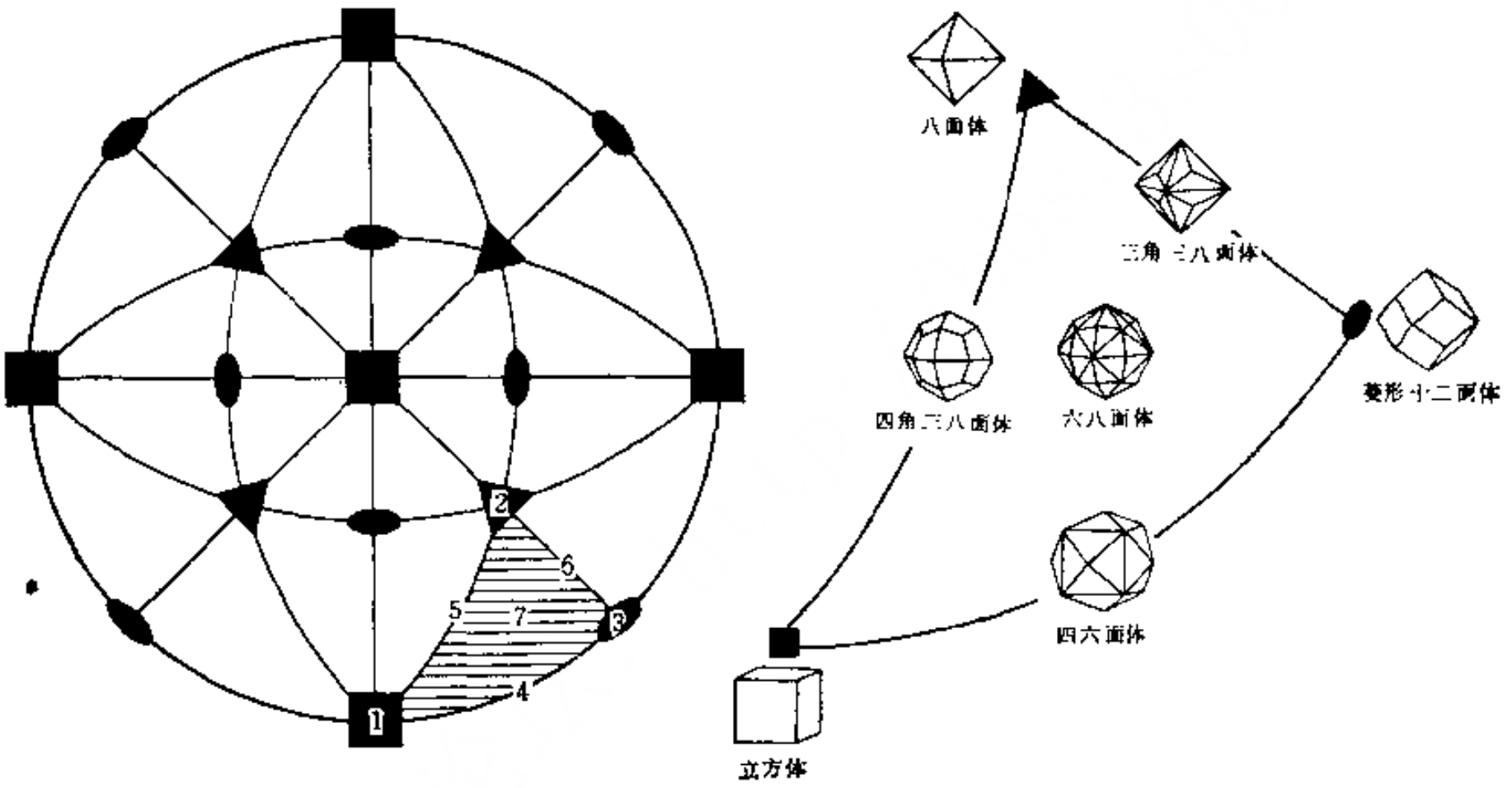
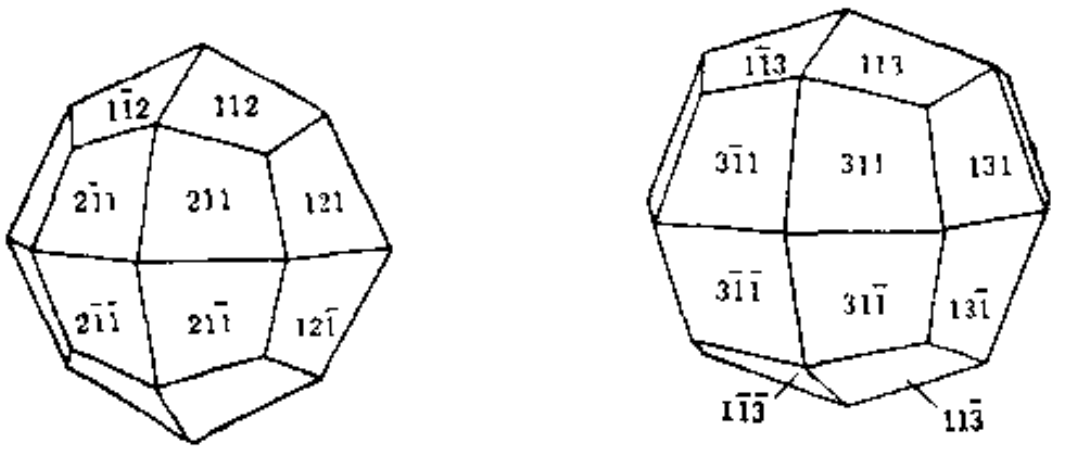



图 I—6—15 六八面体晶类对称要素及单形的赤平投影

当原始晶面垂直 $L^4$、$L^3$ 和 $L^2$ 时，可分别导出立方体{100}、八面体{111}和菱形十二面体{110}，它们有固定的投影位置（分别在重复三角形的三个角顶）和晶面指数，是为定形。原始晶面垂直一个对称面时，其位置可能有三种，它们的投影点分别位于三角形的三个边上，所导出的单形为四六面体{$hk0$}、四角三八面体{$hkk$}和三角三八面体{$hhl$}，这三种单形的投影点的位置可分别沿重复三角形的三条边移动，从而使单形的面角和晶面指数也相应地改变，是为变形。如四角三八面体{$hkk$}的投影点可以沿 $L^4$ 和 $L^3$ 为端点的三角形的一个边移动，晶面指数可以为{211}、{311}（图 I—6—16）等等，面角也相应地改变，如 $211\wedge21\bar{1}=48°11'30''$、$211\wedge121=33°33'30''$；$311\wedge31\bar{1}=35°5'45''$、$311\wedge131=50°28'45''$。晶面指数{$hkk$}和形态的变化介于立方体{100}和八面体{111}（该两单形的投影点位于此三角形边的两个端点）之间，当指数 $k$ 值逐渐增大至 $k=h$ 时，形号变

为{111}即八面体；当 $k$ 值逐渐缩小至 $k=0$ 时，形号变为{100}即立方体。同理，三角三八面体 $\{hkl\}$ 在菱形十二面体 {110} 和八面体 {111} 之间变化；四六面体 $\{hk0\}$ 在立方体 {100}和菱形十二面体{110}之间变化。

投影点位于三角形之中的六八面体 $\{hkl\}$，当然也是变形，它的晶面指数和面角有更广泛的变化范围，晶面不与任何对称要素垂直或平行，为本晶类的一般形。




a　　b

图 Ⅰ—6—16　四角三八面体

由以上对六八面体晶类的分析，可知应用对称要素的赤平投影，找出重复三角形，就可以导出该晶类可能出现的七种形号的单形。各晶类的对称要素及一般形的赤平投影见表Ⅰ—4—5，各晶类可能导出的单形见表Ⅰ—6—1。据此，可以对各晶类单形进行推导，并就有关单形间的变化关系做出分析。

（2）五角三八面体晶类（432）　从对称上与六八面体晶类相比，只是取消了全部对称面。由赤平投影图（表Ⅰ—4—5）不难看出对称面的取消，并不影响原来在六八面体晶类中出现过的六种特殊形，即立方体{100}、八面体 {111}、菱形十二面体 {110}、四六面体{$hk0$}、四角三八面体{$hkk$}和三角三八面体 {$hkl$} 的导出。因为六种单形的投影点分别位于重复三角形的三个角顶和三条边上，也就是说它们的晶面都与被取消的对称面垂直。因而对称面的取消并不影响其单形晶面发育的数目和几何形态。而对于一般形{$hkl$}来说，由于其投影点位于重复三角形之内，也就是说晶面分布于对称面的两侧，对称面取消，其单形晶面的数目比六八面体少了一半，从而导出了具有二十四个晶面的五角三八面体，它被视为六八面体的“半面像”，并有左右形之分。

（3）六四面体晶类（$\bar{4}3m$）　与六八面体晶类相比，取消了相互垂直并分别平行(100)、(010)和(001)的三个对称面。由赤平投影图(图Ⅰ—6—17)不难看出，由于这三个对称面的取消，则由它们分割成的八个象限的晶面将相间发育。这样，除投影点位于象限界面上（即晶面垂直被取消的对称面）的三种单形立方体{100}、菱形十二面体{110}和四六面体{$hk0$}保持不变外，其余四个单形都只能发育为半面象，即形号为 {111}、{$hkk$}、{$hhl$}、{$hkl$} 的单形，原来在六八面体晶类为八面体、四角三八面体、三角三八面体、六八面体，现发育成它们的半面像四面体、三角三四面体、四角三四面体、六四面体，并均有正负形之分。如八面体 {111} 具有八个晶面，而它的半面像正四面体 {111} 和负四面体 {1$\bar{1}$1} 各有四个晶面（图Ⅰ—6—18）。值得指出的是正负形与左右形不同的是它们只有定向上的不同而没有形态上的差异。有时在同一晶体上可以有正形和负形同时存在而组成聚形（图Ⅰ—5—1$a$），但两者晶面的性质不同，即正负四面体的聚形，不与八面体等同。

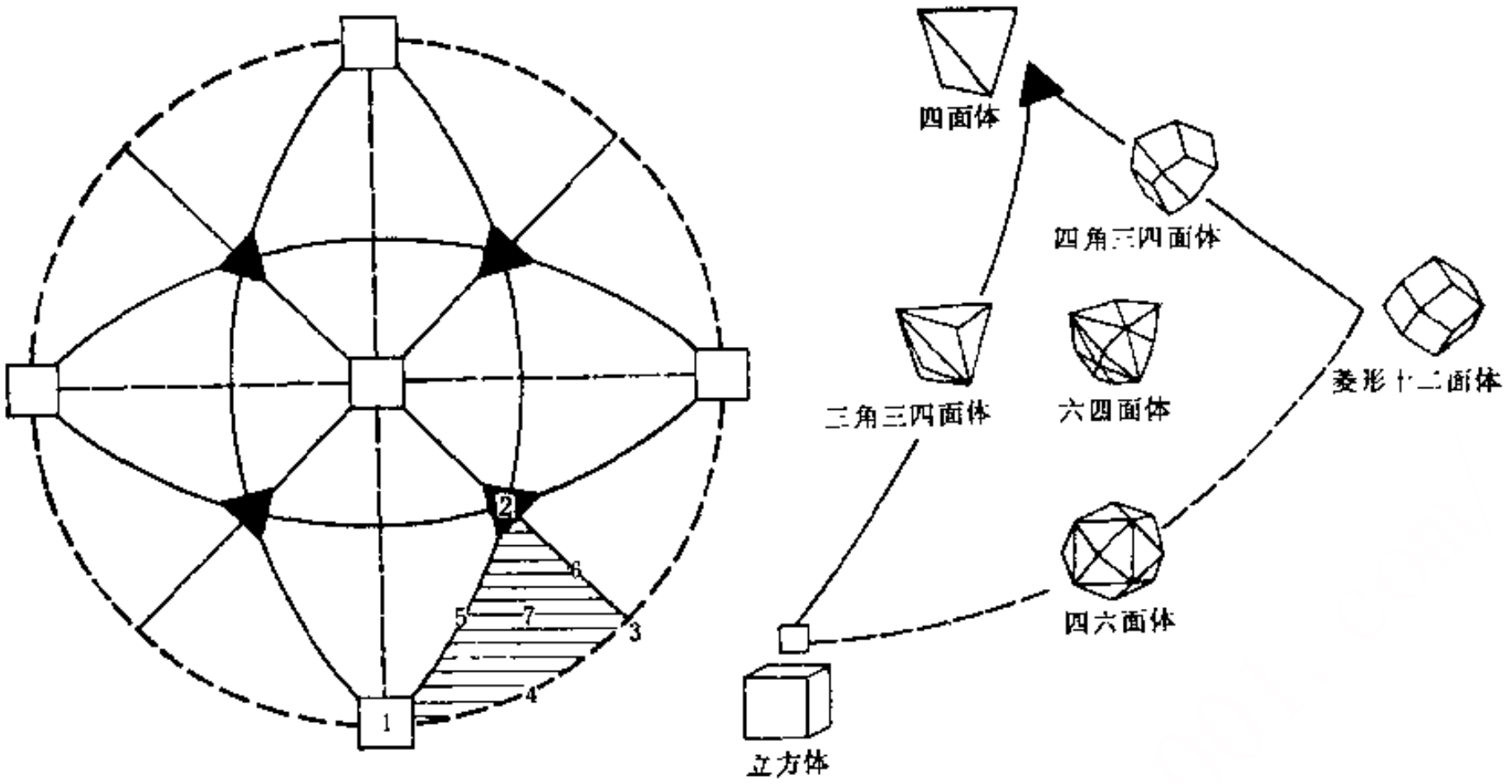



图 Ⅰ—6—17 六四面体晶类对称要素及单形的赤平投影

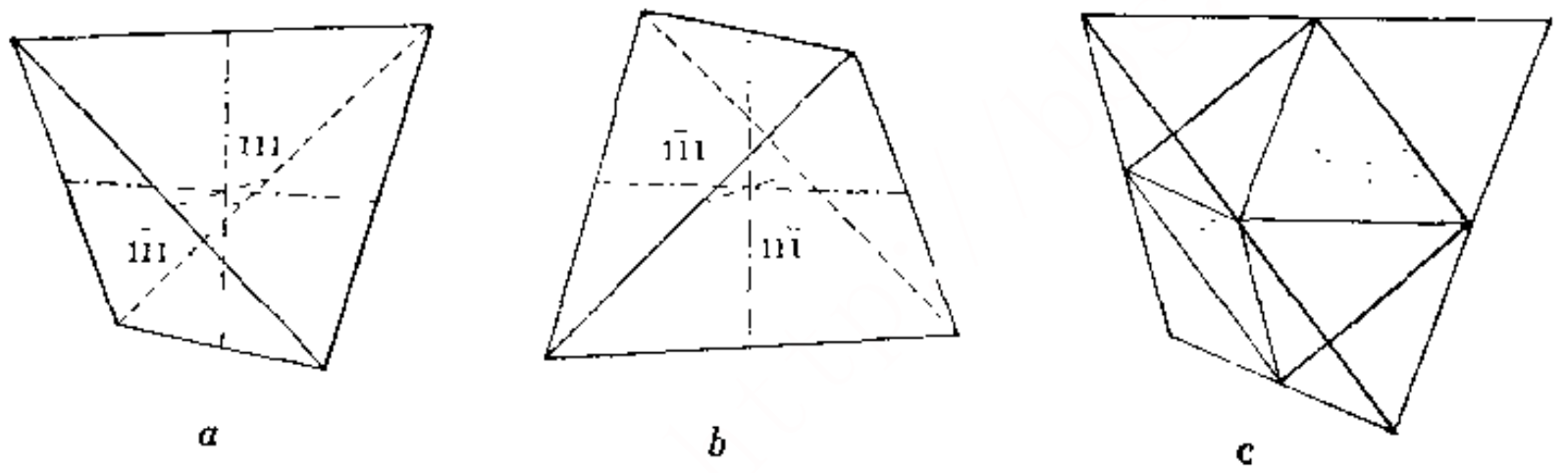



图 Ⅰ—6—18 正四面体（*a*）、负四面体（*b*）、八面体与四面体晶面对比（*c*）

（4）**偏方复十二面体晶类**（*m*3） 与六八面体晶类对比，取消了六个轴间（二晶轴之间）对称面和六个二次轴，从而使做为晶轴的原三个四次轴变为二次轴。从赤平投影图（表Ⅰ—4—5）不难看出，晶面与所取消的对称面垂直的立方体{100}、八面体{111}、菱形十二面体{110}、四角三八面体{*hkk*}、三角三八面体{*hhl*}五种单形不变。而原来的四六面体{*hk*0}和六八面体{*hkl*}的晶面是分布在本晶类所取消的对称面两侧，只能发育半面像，即出现五角十二面体{*hk*0}和偏方复十二面体{*hkl*}，且它们都有正负形之分。图Ⅰ—6—19 绘出了五角十二面体的正形与负形以及五角十二面体与四六面体的对比。

（5）**五角三四面体晶类**（23） 与偏方十二面体晶类相比，又进一步减少了三个对称面。因此，一方面如六四面体晶类那样使八个象限的晶面相间发育，除象限界面上的立方体{100}、菱形十二面体{110}不变外，出现了四面体{111}、三角三四面体{*hkk*}、四角三四面体{*hhl*}，且使一般形{*hkl*}的晶面进一步减半而出现五角三四面体，它被视为六八面体的“四分之一面像”。从赤平投影图（表Ⅰ—4—5）可以明显看出，它既有正负形又有左右形之分。

**聚形举例** 在图Ⅰ—6—20 中列举了六八面体晶类（*a*、*b*、*c*）、偏方复十二面体晶类

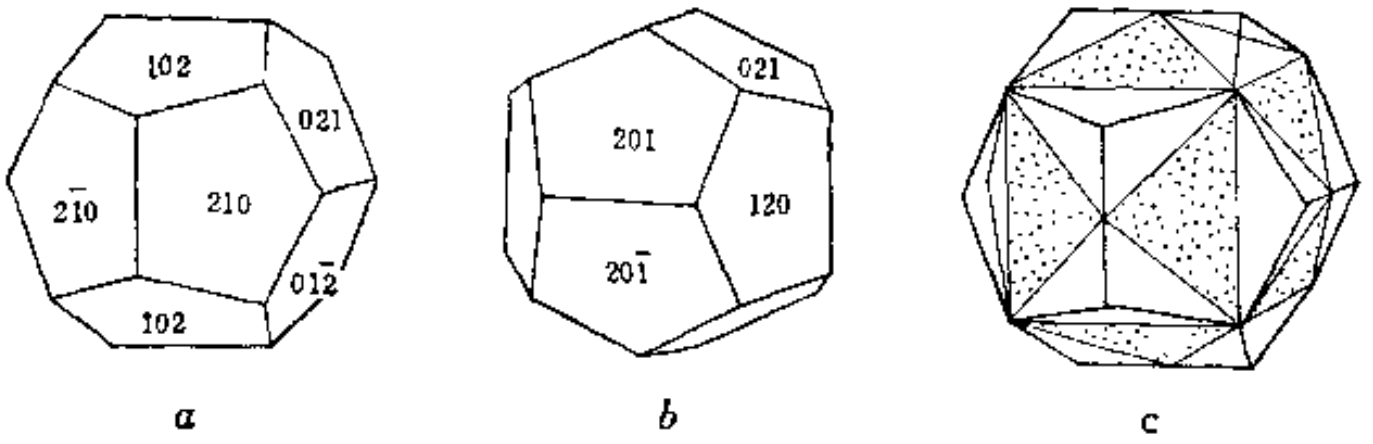



图 Ⅰ—6—19 五角十二面体与四六面体

a. 五角十二面体(正形)；b. 五角十二面体(负形)；c. 五角十二面体与四六面体的对比

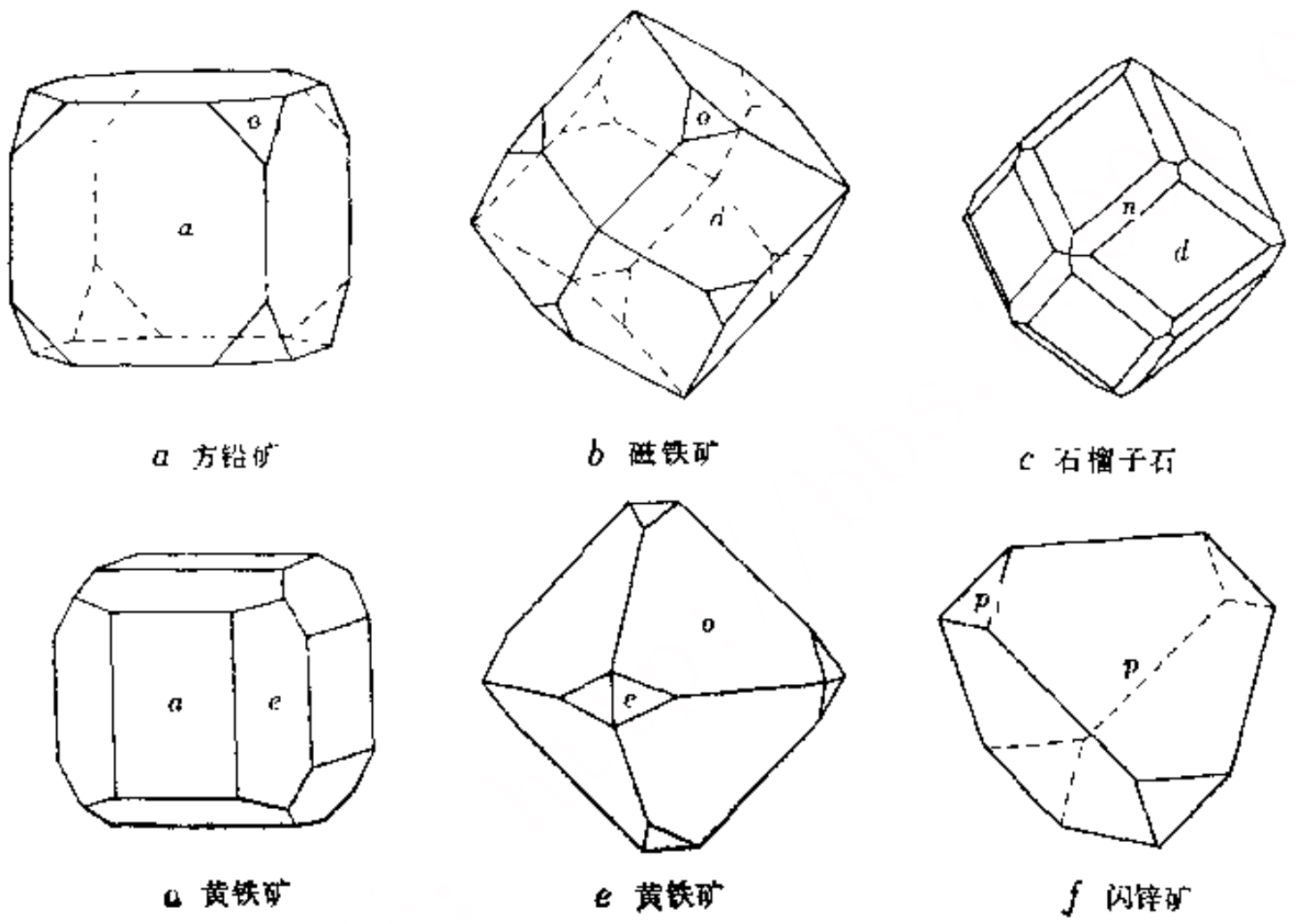



图 Ⅰ—6—20 等轴晶系聚形举例

立方体 $a\{100\}$；八面体 $o\{111\}$；菱形十二面体 $d\{110\}$；四角三八面体 $n\{hkk\}$；五角十二面体 $e\{hk0\}$；四面体 $p\{111\}$、$p_1\{1\bar{1}1\}$

（$d$、$e$）和六四面体晶类（$f$）的聚形。

**2. 四方晶系**

以唯一的四次轴做Z轴，以垂直Z轴并相互垂直的二次轴或对称面法线或晶棱方向为X、Y轴。晶体常数的特点是 $a=b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$。

（1）复四方双锥晶类（$4/mmm$）单形的推导。本晶类对称要素和单形原始晶面的赤平投影如图Ⅰ—6—21，阴影标出了最小重复单位，即以 $L^4$ 和两个 $L^2$ 的出露点为角顶的三角形。单形原始晶面投影点有七种可能位置，它们是重复三角形的三个角顶 {001}、{110}、{100}，三条边{$hk0$}、{$hhl$}、{$h0l$}和三角形内{$hkl$}。垂直Z轴的晶面的投影点位于基圆中心，导出单形平行双面{001}；垂直做为X、Y轴夹角分角线的 $L^2$ 的晶面导出第一四方柱{110}；垂直X轴（或Y轴）的晶面导出第二四方柱{100}；这三种单形的投

影点固定在重复三角形的角顶上是为定形。平行Z轴，其投影点位于四方柱{110}和{100}之间的基圆上的晶面导出单形复四方柱{*hk*0}；与Z轴斜交，投影点位于第一四方柱{110}和平行双面{001}之间的直线上的晶面导出第一四方双锥{*hhl*}（包括{111}）；与Z轴斜交，投影点位于第二四方柱{100}与平行双面{001}之间的直线上的晶面导出第二四方双锥{*h*0*l*}（包括{101}）；与X、Y、Z轴均斜交，不与任何对称要素平行或垂直、投影点位于重复三角形之内的晶面，导出单形复四方双锥{*hkl*}，它是本晶类的一般形；以上四种单形为变形。

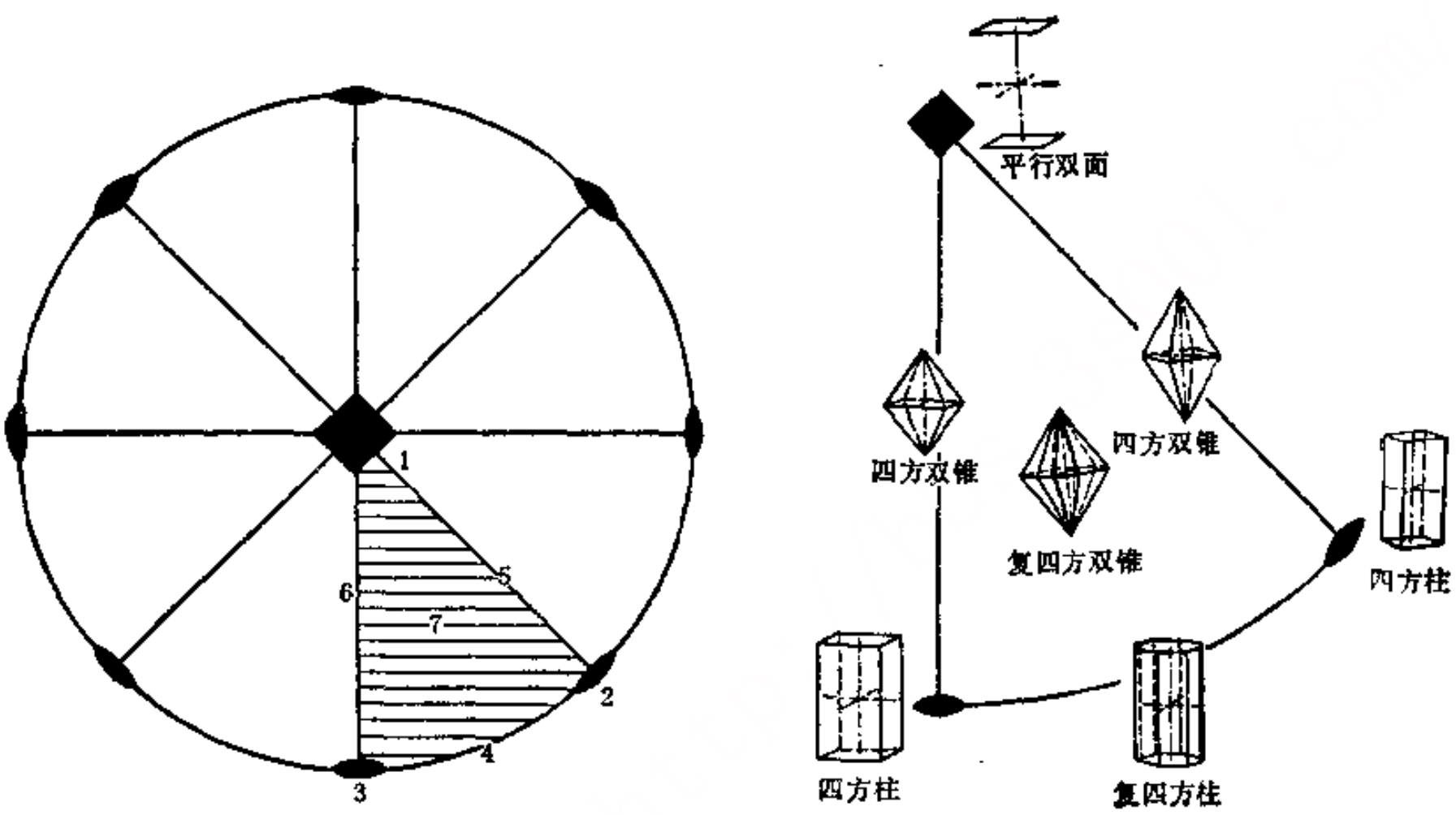



图 Ⅰ—6—21 复四方双锥晶类对称要素及单形的赤平投影

（2）四方晶系共有七个晶类，复四方双锥晶类对称程度最高。在其它晶类中由于对称要素相对地减少，从而所导出的某些单形可视为上述单形的半面象。如在水平对称面和$L^2$被取消的晶类（4、4 *mm*）中，出现了与上述双锥相对应的单锥，与上述平行双面相对应的单面；在只有对称轴的组合而无对称面的晶类（42）中，出现了复四方双锥的半面像——四方偏方面体{*hkl*}，它有左右形之分；在Z轴为$\bar{4}$的晶类（$\bar{4}$、$\bar{4}2m$）中，八个象限（由晶轴划分）的晶面相间地出现，从而形成了四方双锥的半面像——正负四方四面体，在$\bar{4}2m$对称型中出现了复四方双锥的半面像复四方偏三角面体{*hkl*}；在无平行Z轴的对称面的晶类（4/*m*）中出现复四柱的半面像第三四方柱{*hk*0}，复四方双锥的半面像第三四方双锥{*hkl*}，第一、第二、第三四方柱横切面方位的对比见图Ⅰ—6—22；同理，在对称型4中出现第三四方柱{*hk*0}，对称型$\bar{4}$中出现第三四方柱{*hk*0}和复四方双锥的四分之一而像第三四方四面体{*hkl*}。

依据各晶类对称要素赤平投影图（表Ⅰ—4—5）和各晶类单形表（表Ⅰ—6—1），可进行各晶类单形推导。

（3）从上述赤平投影的重复三角形的分析，我们获得了四方晶系单形的七种可能形

号。对四方晶系单形表（表Ⅰ—6—1）进行横向观察，可总结出各形号可能代表的单形。

{001}：平行双面、单面；{110}：（第一）四方柱；{100}：（第二）四方柱；{*hk*0}：复四方柱、（第三）四方柱；{*hhl*}：（第一）四方双锥、（第一）四方单锥、（第一）四方四面体；{*h*0*l*}：（第二）四方双锥、（第二）四方单锥、（第二）四方四面体；{*hkl*}：复四方双锥、复四方单锥、四方偏方面体、（第三）四方双锥、（第三）四方单锥、（第三）四方四面体、复四方偏三角面体。

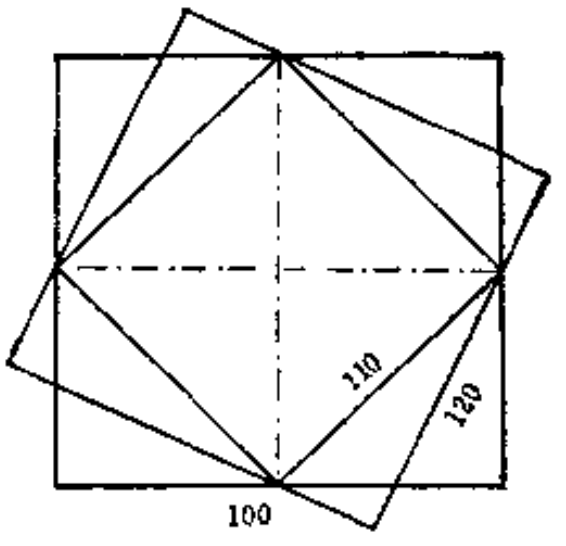
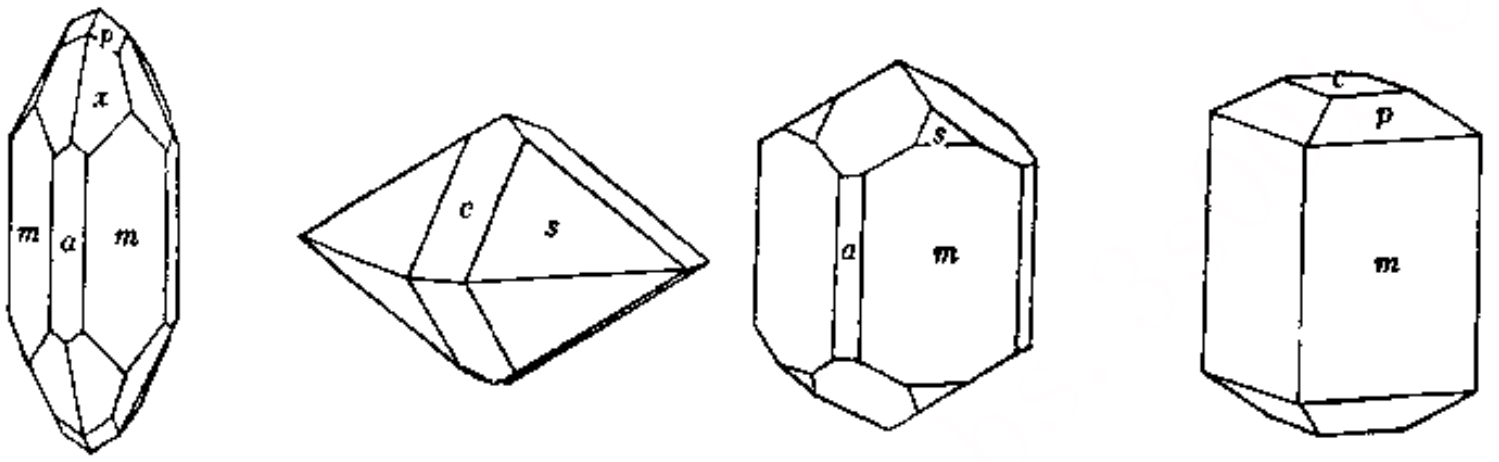



图 Ⅰ—6—22 三种四方柱的横切面对比

聚形举例 图Ⅰ—6—23 列出复四方双锥晶类的四个聚形。




*a* 锆石　　*b* 锡石　　*c* 金红石　　*d* 符山石

图 Ⅰ—6—23 四方晶系聚形举例

平行双面 *c*{001}；四方柱 *a*{100}、*m*{110}；四方双锥 *s*{111}、*p*{111}、*e*{101}；复四方双锥 *x*{311}

### 3. 三方晶系及六方晶系

三方晶系有一个 $L^3$；六方晶系有一个 $L^6$ 或 $L_i^6$。根据晶体对称的特点，三、六方晶系要选择四个晶轴，以唯一的高次轴（$L^3$、$L^6$、$L_i^6$）为Z轴，另以垂直Z轴并彼此相交的三个 $L^2$ 或 $P$ 的法线或平行晶棱的方向为X、Y、U轴。Z轴直立，X轴斜向观察者的左前方（前端为正），U轴斜向观察者的右前方（后端为正），Y轴呈左右方向。三个水平轴的正端交角均为120°，它们所居的平面与Z轴垂直。晶体常数特点为 $a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$。

晶面符号包括四个指数，按X、Y、U、Z轴顺序排列如（*hkil*）。前三个指数的代数和必等于零，即 $h+k+i=0$。

$h+k+i=0$之证明方法如下：如图Ⅰ—6—24，设有一晶面MM′在X轴上的截距为$P_1$，在Y轴上的截距为$P_2$，在U轴的截距为$P_3$。做一辅助线KM′，使它平行于U轴，OKM′为等边三角形，每边皆等于$P_2$ 由于△MKM′与△MOE相似，因此：$\frac{P_1+P_2}{P_2}=\frac{P_1}{P_3}$；以$P_1$除等式两边：$\frac{P_1+P_2}{P_1P_2}=\frac{P_1}{P_1P_3}$，即$\frac{1}{P_2}+\frac{1}{P_1}=\frac{1}{P_3}$。因为米氏指数为截距系数的倒数，故$h+k+i=0$。

图Ⅰ—6—25 是复六方双锥晶类（6/*mmm*）对称要素的赤平投影图，阴影标出了其重

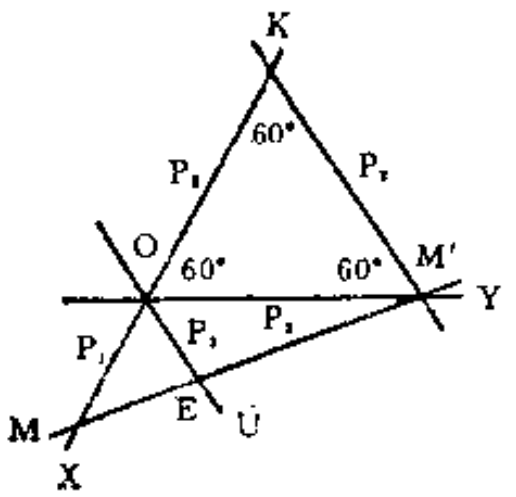



图 1—6—24 三方、六方晶系晶面符号中前三个指数的代数和为零的图解

复三角形，三角形系以晶轴Z、$\bar{U}$ 和做为 X 与 $\bar{U}$夹角分角线的 $L^2$ 的出露点为角顶的。根据三角形的三个角顶、三条边和三角形内等七种单形原始晶面的投影位置，从而导出了三方和六方晶系单形的七种可能形号。

根据表Ⅰ—5—4 所列的赤平投影图和单形名称表（表Ⅰ—6—1），用与上述同样的方法，可以导出三方和六方晶系各晶类所属单形。概略说来，在对称型中若为高次轴与垂直它的对称面或二次轴组合时，可以导出双锥；若高次轴单独出现或只与平行它的对称面组合时，将导出单锥；若高次轴只与垂直它的二次轴组合时，导出偏方面体；在含有 3 的对称型中，出现菱面体，若有对称面包含 3，还可以导出复三方偏三角面体。

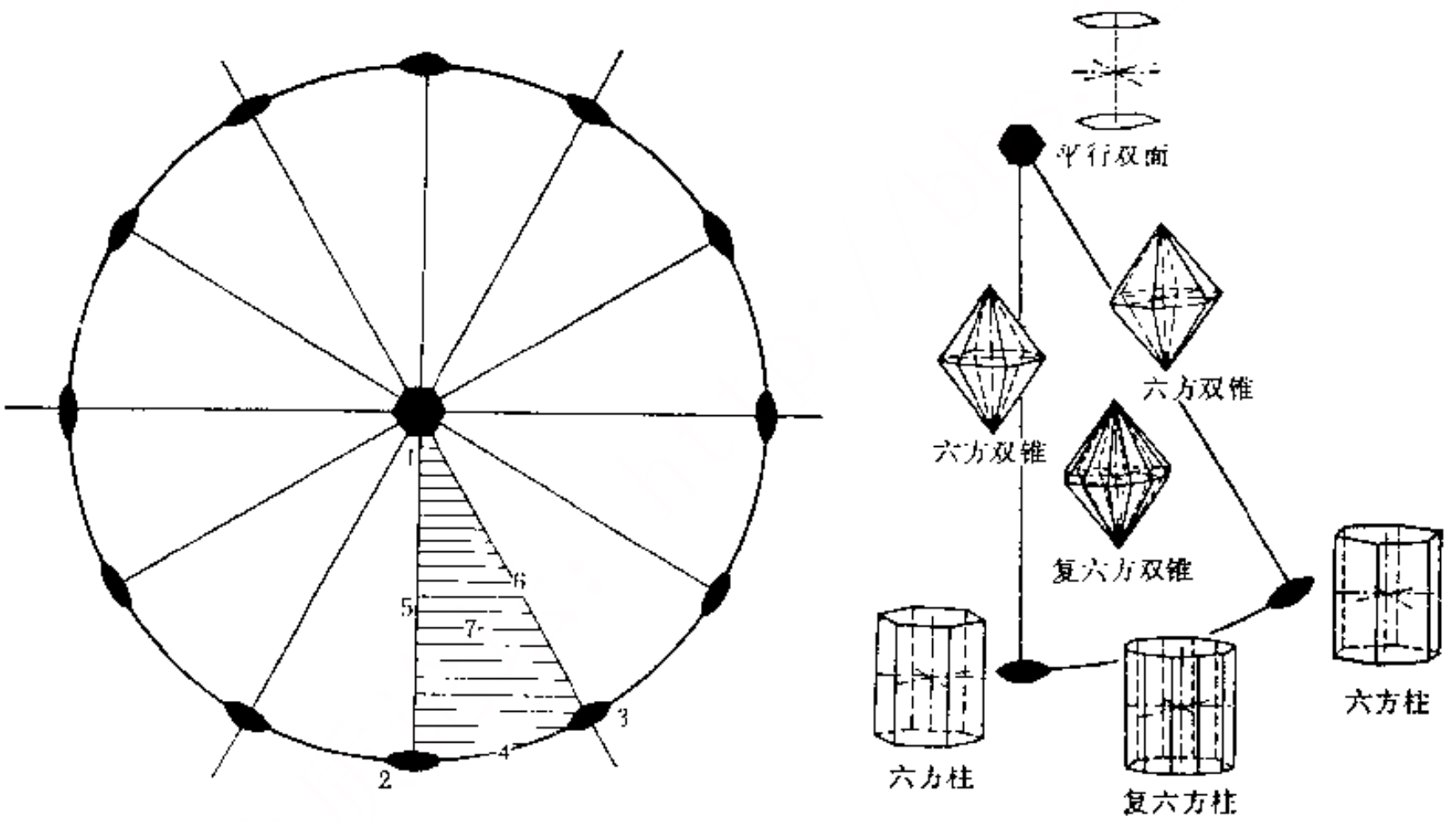



图 Ⅰ—6—25 复六方双锥晶类对称要素及单形的赤平投影图

对表Ⅰ—6—1 进行横向观察，可以总结出三方、六方晶系七种可能形号可能代表的单形。

1）晶面垂直 Z 轴，即形号为{0001}的单形为平行双面或单面。

晶面平行 Z 轴的位置有以下三种，它们导出三种形号的单形。

2）晶面平行 Z 轴和一个水平轴，此时，晶面截另二水平轴必定等长，形号{1010}。单形可能为：第一六方柱、第一三方柱。

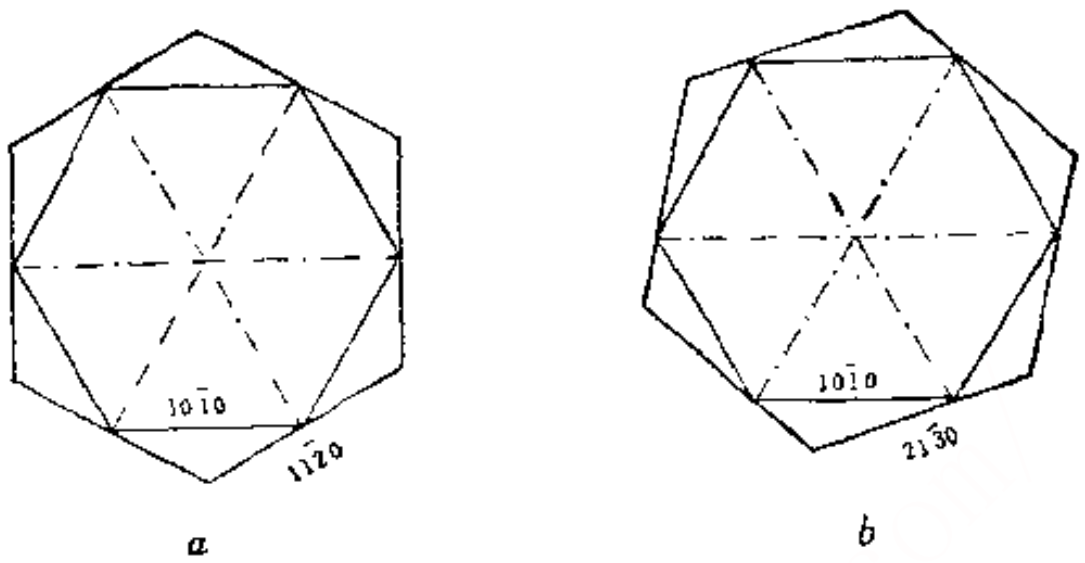
3）晶面平行 Z 轴并垂直一个水平轴，此时晶面截另二水平轴亦必定等长，形号{1120}。可能导出的单形为：第二六方柱、第二三方柱。

4）晶面平行 Z 轴并截三个水平轴不等长，形号{$hki$0}。可能导出的单形为：第三六

方柱、第三三方柱、复六方柱、复三方柱。

第一、第二和第三六方柱的相对位置如图 I —6—26 所示。

与上述柱面的三种位置相应，而与 Z 轴斜交的晶面也有如下三种位置。




*a*　　*b*

图 I —6—26　三种六方柱横切面的对比

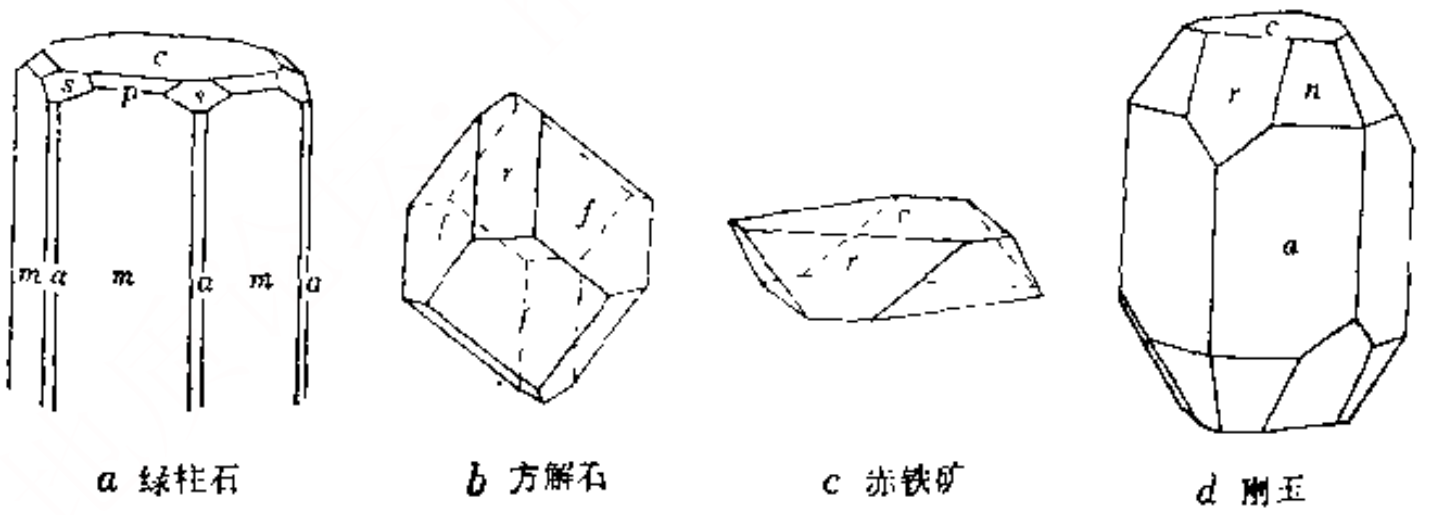
*a*. 第一及第二六方柱；*b*. 第一及第三六方柱

5）晶面与 Z 轴斜交，与一个水平轴平行，此时晶面截另二水平轴必定等长，形号{$h0\bar{h}l$}（包括{$10\bar{1}1$}）。单形可能为：第一六方双锥、第一六方单锥、第一三方双锥、第一三方单锥、第一菱面体。

6）晶面与 Z 轴斜交，并截两个水平轴相等，设其截距为 1，则在另一水平轴上的截距为 1/2，形号{$hh\bar{2}\bar{h}l$}（包括{$11\bar{2}1$}）。可能的单形为：第二六方双锥、第二六方单锥、第二三方双锥、第二三方单锥、第二菱面体。

7）晶面与 Z 轴斜交，并截三水平轴不等长、形号{$hkil$}。可能的单形为：第三六方双锥、第三六方单锥、第三三方双锥、第三三方单锥、第三菱面体、复六方双锥、复六方单锥、复三方双锥、复三方单锥、复三方偏三角面体、六方偏方面体、三方偏方面体，共十二种单形。它们是其所属晶类的一般形。

聚形举例　图 I —6—27 列出了复六方双锥晶类（图 *a*）和复三方偏三角面体晶类（图 *b*、*c*、*d*）的四种聚形。




*a* 绿柱石　　*b* 方解石　　*c* 赤铁矿　　*d* 刚玉

图 I —6—27　三方、六方晶系聚形举例

平行双面 $c\{0001\}$；六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$、$a\{11\bar{2}0\}$；六方双锥 $p\{10\bar{1}1\}$、$s\{11\bar{2}1\}$、$n\{22\bar{4}3\}$；菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$、$f\{02\bar{2}1\}$

**4. 斜方晶系**

斜方晶系无高次轴，$L^2$ 或 $P$ 多于一个。以相互垂直的 3 $L^2$ 为 X、Y、Z 轴；对于 $L^2$ 2 $P$ 对称型，以 $L^2$ 为 Z 轴，$P$ 的法线为 X、Y 轴。

晶体常数特点是：$a \neq b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90°$。

应当指出对属于 *mmm* 和 222 两个对称型的晶体来说，符合上述原则的定向方法可以有六种。如图 I —6—28 所示，同样一个斜方晶胞，可以出现六种不同的定向。定向不同，

$a$、$b$、$c$ 相互颠倒，轴率数字不同（一般轴率以 $b$ 做为 1），晶面符号各异。以重晶石为例，图Ⅰ—6—29 表示了它的两种定向和形号，在第一种定向（$a$）中，轴率 $a:b:c=1.6304:1:1.3136$；在第二种定向（$b$）中，轴率 $a:b:c=1.2412:1:0.7612$。

斜方晶系单形及形号，它们在各晶类中的分布参看表Ⅰ—6—1。各晶类对称要素及一般形的赤平投影表Ⅰ—5—4。

单面{001}、双面{0$kl$}或{$h$0$l$}：在本晶系只见于斜方单锥（$mm$）晶类。

平行双面{100}、{010}、{001}：可以垂直于任一晶轴出现。它可以在本晶系所有晶类中出现。

斜方柱{0$kl$}、{$h$0$l$}、{$hk$0}：可以平行于任一晶轴出现，亦见于本晶系所有晶类。柱面角不定，相间地相等，横切面呈菱形。

斜方双锥、斜方单锥和斜方四面体：它们的形号皆为{$hkl$}，为一般形；分别仅见于本晶系斜方双锥晶类（$mmm$）、斜方单锥晶类（$mm$）和斜方四面体晶类（222）。

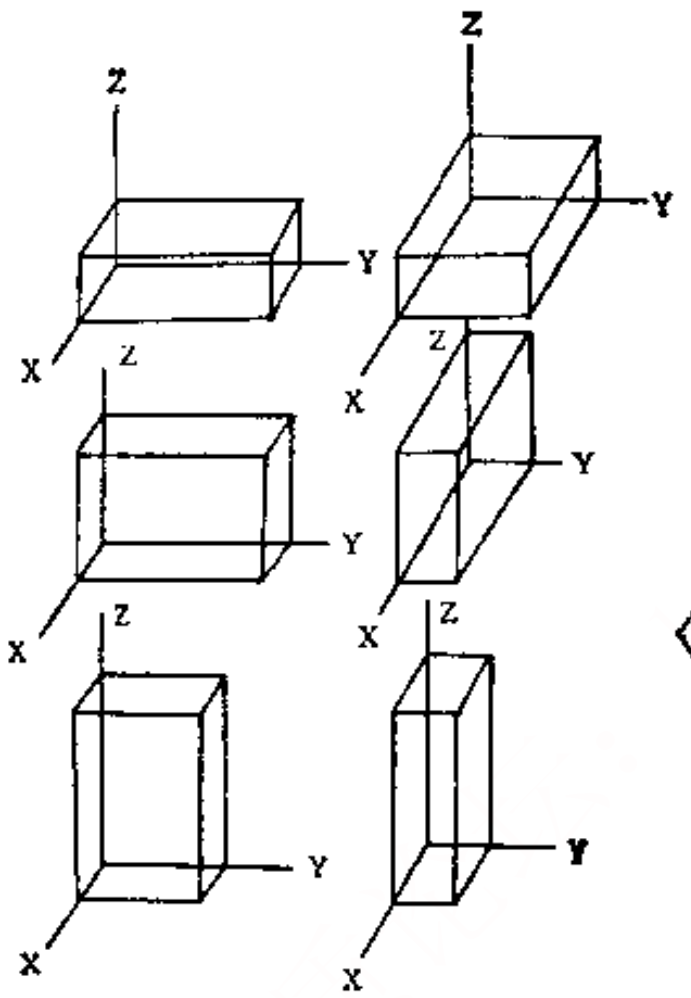



图 Ⅰ—6—28　斜方晶系中的六种不同定向

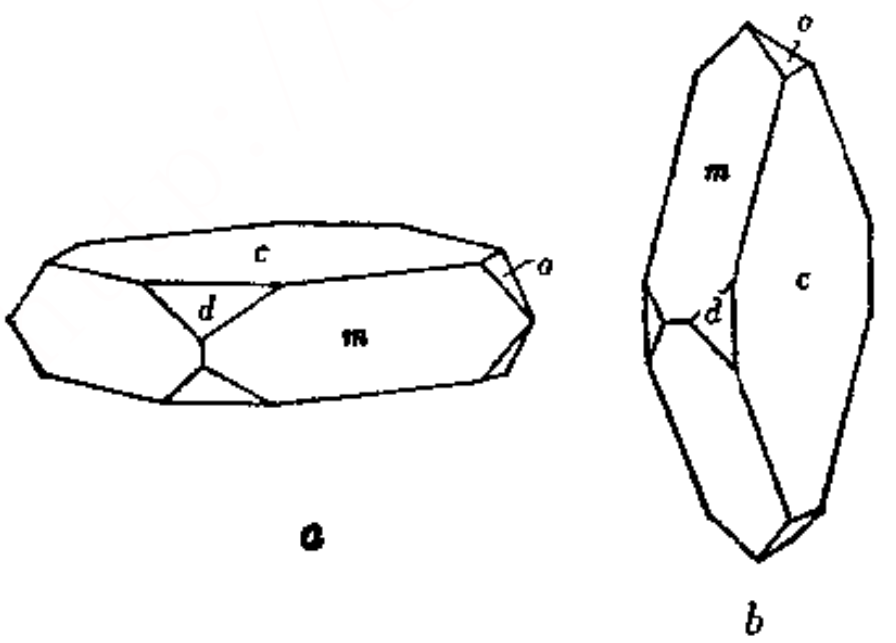



图 Ⅰ—6—29　重晶石的两种定向

$a$. $c${001}, $m${210}, $d${101}, $o${011}; $b$. $c${010}, $m${201}, $d${110}, $o${011}

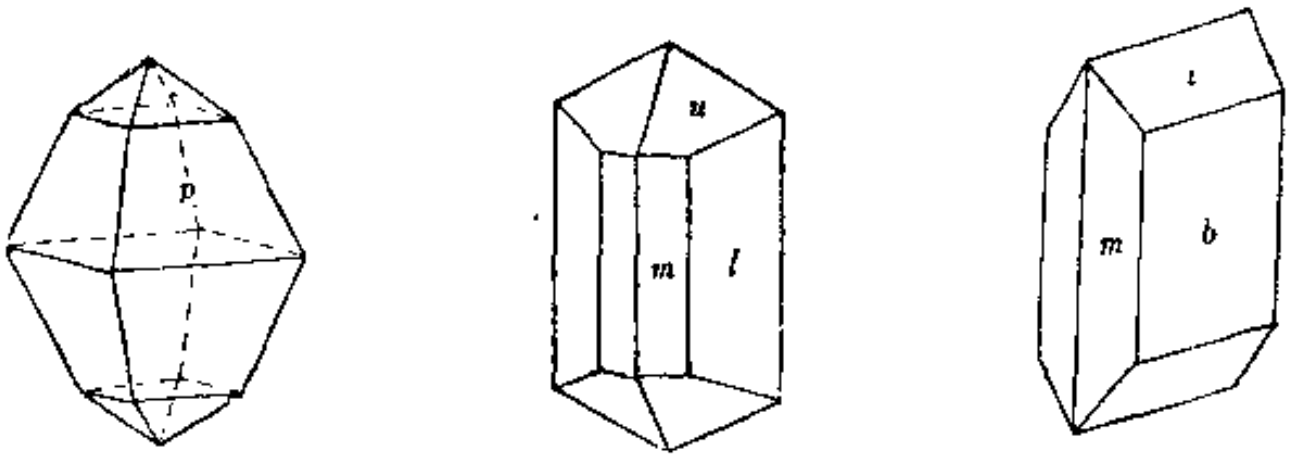
聚形举例　图Ⅰ—6—30 列出了斜方双锥晶类的三种聚形。

**5. 单斜晶系**

单斜晶系无高次轴，$L^2$ 和 $P$ 不多于一个。以 $L^2$ 或 $P$ 的法线为 Y 轴，以垂直 Y 轴的二晶棱方向为 X、Z 轴。晶体常数特点是：$a\neq b\neq c$，$\alpha=\gamma=90°$，$\beta>90°$。

单斜晶系单形及形号它们在各晶类的分布见表Ⅰ—6—1。各晶类对称要素及一般形的赤平投影见表Ⅰ—5—4。在 $L^2$ 使 $P$ 对称型中有许多种方位的单面、双面和平行双面；在 $L^2PC$ 对称型中则仅有斜方柱{$hkl$}、{0$kl$}、{$hk$0}和平行双面{$h$0$l$}、{100}、{010}、{001}。

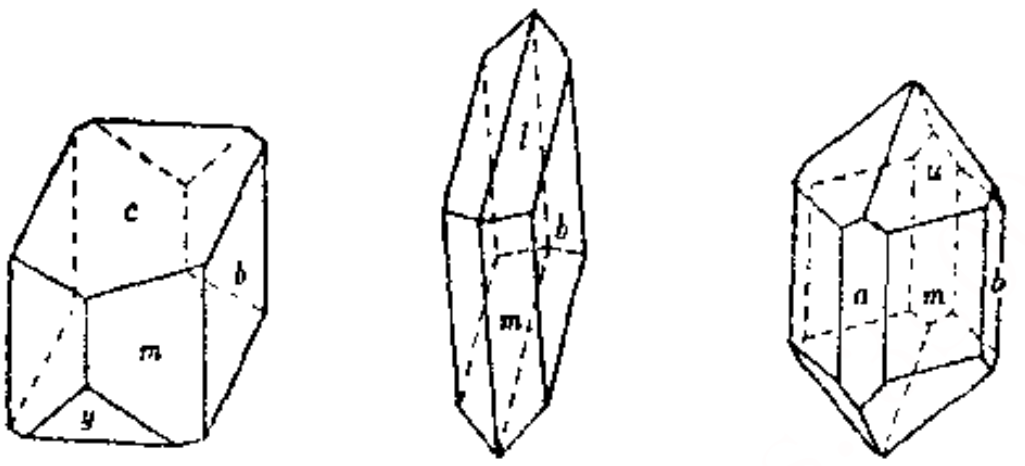
聚形举例　图Ⅰ—6—31 列出了斜方柱晶类的三种聚形。




*a* 自然硫　　*b* 黄玉　　*c* 白铅矿

图 Ⅰ—6—30　斜方晶系聚形举例

斜方双锥 *s*{111}、*p*{113}、*u*{111}；斜方柱 *m*{110}、*l*{120}、*t*{021}；平行双面 *b*{010}




*a*　正长石　　*b*　石膏　　*c*　辉石

图 Ⅰ—6—31　单斜晶系聚形举例

平行双面 *a*{100}、*b*{010}、*c*{001}、*y*{20$\bar{1}$}；

斜方柱 *m*{110}、*l*{111}、*u*{$\bar{1}$11}、*o*{22$\bar{1}$}

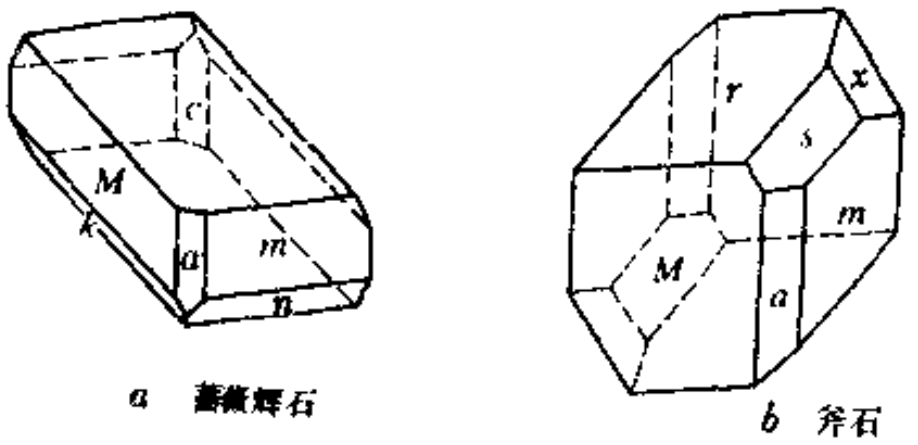
### 6. 三斜晶系

三斜晶系无对称轴和对称面。单面晶类从晶体外形来看不对称，但它内部具有格子构造，从这种意义来说，本类晶体还是具有对称性的。选不在一个平面上，且近于垂直的三个晶棱的方向为 X、Y、Z 轴。晶体常数特点是：$a \neq b \neq c$，$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$。

单形及形号、它们在各晶类中的分布见表Ⅰ—6—1。对称要素和一般形的赤平投影见表Ⅰ—5—4。

单面仅见于单面晶类（1）；平行双面仅见于平行双面晶类（Ⅰ）。

聚形举例　图Ⅰ—6—32 列出了平行双面晶类的两个聚形。




*a*　蓝锥辉石　　*b*　斧石

图 Ⅰ—6—32　三斜晶系聚形举例

平行双面：*a*{100}、*c*{001}、*m*{110}、*M*{1$\bar{1}$0}、*k*{$\bar{2}$21}、*n*{2$\bar{2}$1}、*s*{20$\bar{1}$}、*x*{1$\bar{1}$1}、*r*{1$\bar{1}$1}

# 第七章　晶体的规则连生

以上各章讨论的对象都只是限于单晶体。但在自然界和实验室里所出现的经常是多晶体的连生。

晶体的连生可分为不规则连生和规则连生两类。前者在自然界出现的更较广泛，将在矿物形态一章中叙述。本章将只讨论晶体的规则连生。

## 一、平　行　连　生

同种晶体，彼此平行地连生在一起，连生着的每一个晶体的相对应的晶面和晶棱都相互平行，这种连生称为平行连生。图Ⅰ—7—1和图Ⅰ—7—2分别表示了明矾八面体晶体和萤石立方体晶体的平行连生。

某些树枝状晶体，也是晶体平行连生的一种体现。如图Ⅰ—7—3为自然铜晶体的平行连生，它由很多小的立方体晶体沿着角顶（即沿$L^3$）或晶棱（即沿$L^2$）的方向平行连生，从

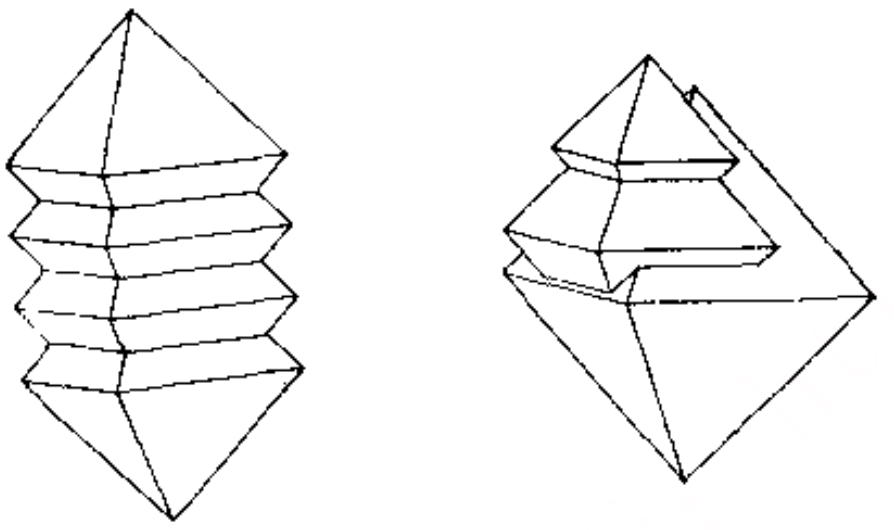


图　Ⅰ—7—1　明矾八面体晶体的平行连生

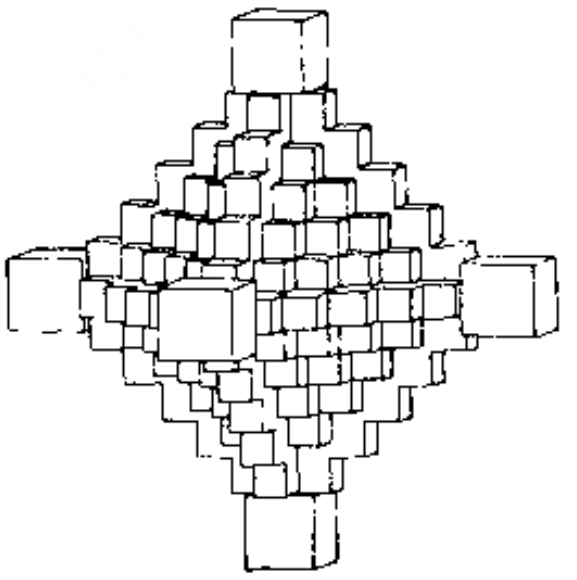
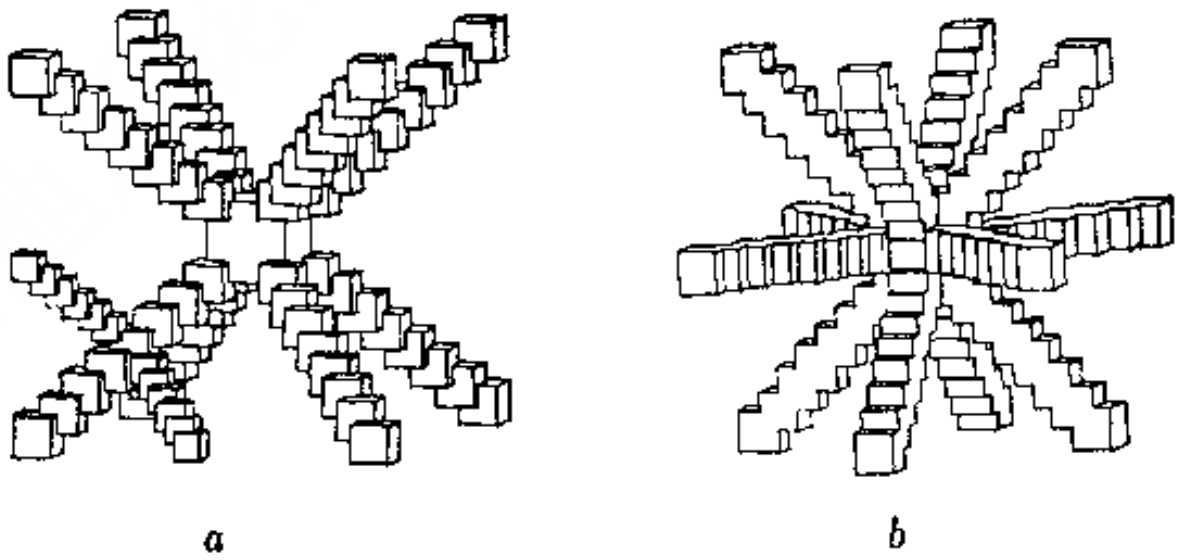


图　Ⅰ—7—2　萤石立方体晶体的平行连生



*a*　　*b*

图　Ⅰ—7—3　自然铜的立方体晶体的树枝状平行连生

*a*。沿立方体角顶（$L^3$）延伸；*b*。沿立方体晶棱（$L^2$）延伸

而形成树枝状晶体。这也说明了树枝状晶体，系由于晶体沿棱角方向迅速生长所致。这一情况与骸晶的情况是一致的，事实上两者也很难作严格的区分。

平行连生从外形来看是多晶体的连生，但它们的内部格子构造都是平行而连续的，从这点来看它与单晶没有甚么差异。

## 二、双　　晶

**1．双晶的概念**

双晶是两个以上的同种晶体按一定的对称规律形成的规则连生，相邻两个个体的相应的面、棱、角并非完全平行，但它们可借助对称操作——反映、旋转或反伸，使两个个体彼此重合或平行。

**2．双晶要素**

设想使双晶的相邻的两个个体重合、平行而进行操作时所凭借的辅助几何图形（面、线、点）称为双晶要素。

（1）双晶面

双晶面为一假想的平面，通过它的反映，可使双晶相邻的两个个体重合或平行。如图Ⅰ—7—4的石膏双晶的两个个体通过平行（100）的平面（图中带阴影的面）的反映，可以彼此重合；图Ⅰ—7—5尖晶石双晶的两个个体通过平行(111)的平面（图中带阴影的面）的反映可以重合。

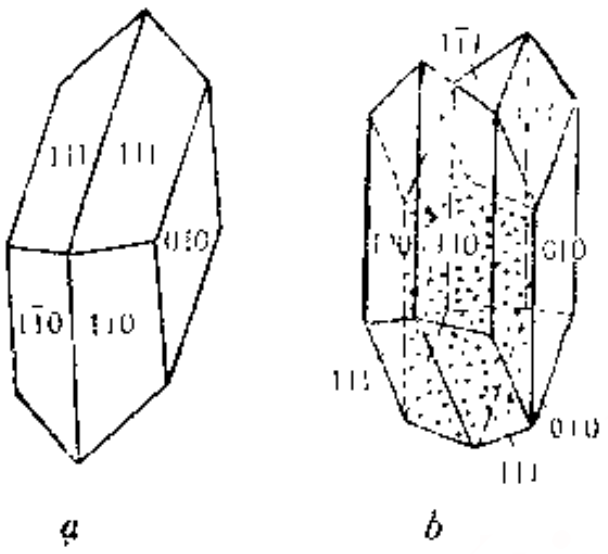



图 Ⅰ—7—4　石膏的单晶（a）及双晶（b）

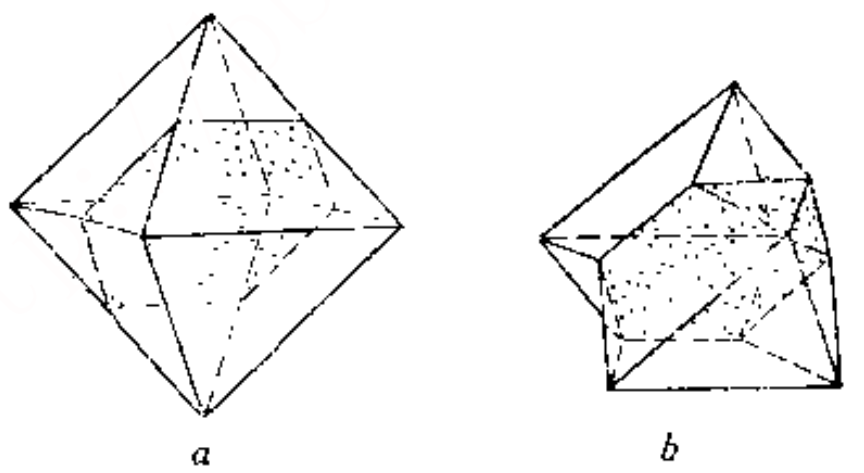



图 Ⅰ—7—5　尖晶石的单晶（a）及双晶（b）
（带阴影的面为双晶面）

双晶面一般平行于晶体上实际晶面或可能晶面，或者垂直于实际晶棱或可能晶棱。因此，它可以用平行于某种晶面（如石膏双晶面平行于（100））或垂直于某种晶棱来表示。

双晶面不可能平行于单晶体中的对称面，否则就会使两个个体处于平行的位置，而成为平行连生。

（2）双晶轴

双晶轴为一假想的直线，假想双晶中的一个个体不动，另一个体围绕此直线旋转一定角度（一般是180°）后，可使两个个体重合、平行或连成一个完整的单晶体。如图Ⅰ—7—4 石膏双晶的一个个体围绕垂直(100)的直线旋转180°，或如图Ⅰ—7—5，尖晶石双晶的一个个体围绕垂直(111)的直线旋转180°都可形成为单晶体；图Ⅰ—7—6，正长石双晶的一个个体围绕Z轴旋转180°后可与另一个体平行；图Ⅰ—7—7，萤石双晶的一个（立方体）个体围绕垂直（111)的直线旋转180°后可与另一个立方体个体重合。

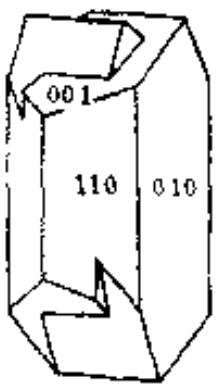



图 Ⅰ—7—6 正长石的卡斯巴双晶

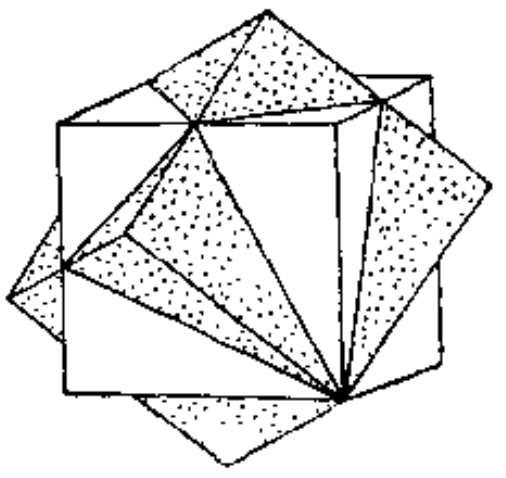


图 Ⅰ—7—7 萤石的双晶

双晶轴平行于晶体的实际晶棱或可能晶棱，或者垂直于实际晶面或可能晶面。因此，双晶轴可用晶棱符号或以垂直某一晶面的形式表示。如石膏的双晶轴垂直(100)；正长石的卡斯巴双晶的双晶轴平行Z轴等。

显然，基转角为180°的双晶轴不能平行单晶体的偶次轴，否则也将会形成“平行连生”。

（3）双晶中心

双晶中心为假想的点，双晶的一个个体通过它的反伸可与另一个体重合。双晶中心只有在没有对称中心的晶体中出现，否则也即是平行连生。双晶中心只在单晶个体没有偶次轴或对称面的情况下才有独立意义。故一般双晶的描述中也极少应用它。

如果构成双晶的单晶体具有对称中心时，则双晶轴和双晶面将同时存在，并互相垂直；如果单晶体不具对称中心，则双晶轴或双晶面常单独存在，即使有时两者同时出现，但必定互不垂直。

有时，一种双晶可以同时具有若干个双晶轴或双晶面，但一般描述时只采取其中的某一种。如图Ⅰ—7—7的萤石双晶，有四个双晶面和四个双晶轴，但习惯上仅以双晶面平行（111）双晶轴垂直(111）来表示。

在双晶的描述中除应用上述双晶要素外，有时还要提到接合面，它是双晶相邻个体间相接触的面，是属于两个个体的共用面网。它同样用平行它的晶面的符号来表示。接合面可与双晶面重合，如在石膏的双晶（图Ⅰ—7—4）中两者皆平行（100)；也可以不重合，如正长石的卡斯巴双晶（图Ⅰ—7—6)，双晶面平行（100)，接合面平行（010)。

双晶结合的规律称双晶律（见表Ⅰ—7—1最末一栏)。双晶律可用双晶要素、接合面等表示。有时双晶律也被赋予各种特殊的名称，有的以该双晶的特征矿物命名，如尖晶石律、云母律、钠长石律等等；有的以该双晶初次被发现的地点命名，如长石双晶的卡斯巴律、曼尼巴律、巴温诺律，石英双晶的道芬律、巴西律等；有的以双晶形态命名，如石膏的燕尾双晶、锡石的膝状双晶、方解石的蝴蝶双晶等；有的以双晶面或接合面命名，如正长石的底面双晶（以(001）为双晶面及结合面)、方解石的负菱面双晶（双晶面及结合面平行（01$\bar{1}$2）负菱面体晶面）等。此外，还有根据双晶轴与接合面的关系来划分双晶律的，当双晶轴垂直于接合面时，称面律双晶；当双晶轴平行接合面，同时还平行于某一晶轴时，称轴律（棱律）双晶；双晶轴平行接合面，同时垂直于某一晶轴时，称混合律双晶。

3. **双晶的类型**

根据双晶个体连生的方式，可将双晶分为两种类型。

（1）接触双晶

双晶个体以简单的平面相接触而连生者称接触双晶。它又可分为：

1）简单的接触双晶　由两个个体组成，如图Ⅰ—7—4石膏的双晶，图Ⅰ—7—5尖晶石的双晶。

2）聚片双晶　多个片状个体以同一双晶律连生，接合面相互平行。聚片双晶常可在某些晶面或解理面上显示聚片双晶纹，如钠长石聚片双晶（图Ⅰ—7—8），它的结合面平行（010）。

3）环状双晶　多个双晶个体彼此以同样的双晶律连生，但结合面互不平行，而是依次以等角相交。根据双晶连生个体的数目有三连晶、四连晶等名称，如图Ⅰ—7—9锡石的环状双晶，它的双晶面平行于（101）。

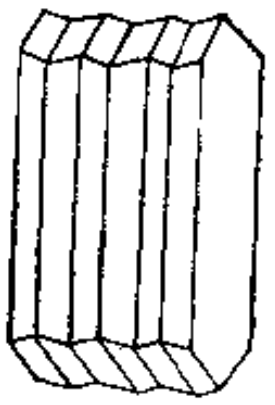


图　Ⅰ—7—8　钠长石的聚片双晶

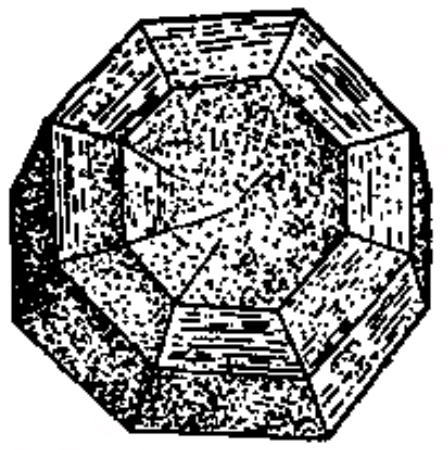


图　Ⅰ—7—9　锡石的环状双晶

（2）穿插双晶（贯穿双晶）

穿插双晶是由个体相互穿插而形成的双晶。如图Ⅰ—7—7萤石的穿插双晶。穿插双晶也可以由多个个体组成，如文石的三连晶（图Ⅰ—7—10），它们的双晶面平行(110)。

以上是常见的双晶类型，它们的个体间都是以相同的双晶律结合的。还有一些复杂的双晶，它们由两个以上的个体组成，彼此间以不同的双晶律相连生。如图Ⅰ—7—11为十字石的一种复杂双晶，个体AB之间以(031)为双晶面穿插，而第三个个体C与AB之间皆以(231)为双晶面相互穿插。

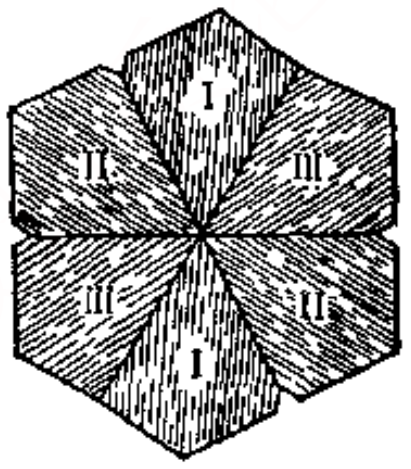



图　Ⅰ—7—10　文石的三连晶

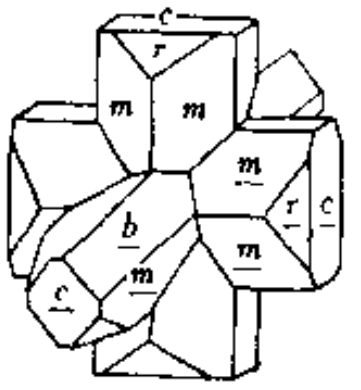



图　Ⅰ—7—11　十字石按两种双晶律形成的穿插双晶

*m*{110}、*r*{101}、*c*{001}、*b*{010}

4．双晶的形成方式

双晶形成的方式主要有以下几种。

1）在晶体生长过程中形成　它可以由双晶芽发育而成；也可以由小晶体以成双晶的位置相互接触连生而成；还可以由物质质点以成双晶位置沉积在较大的晶体上而形成。

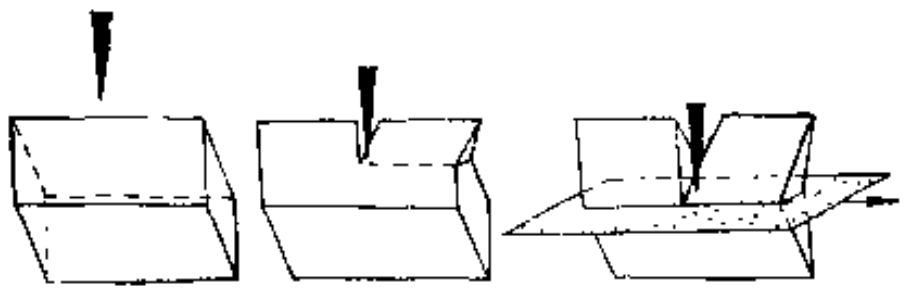


图 Ⅰ—7—12　方解石机械双晶的形成

2）在同质多像转变过程中形成　例如$SiO_2$的高温变体$\beta$-石英（六方晶系）的单晶转变为低温变体$\alpha$-石英（三方晶系）时，经常可以形成双晶。

3）由机械作用形成　在机械作用的影响下，使晶体的一部分沿着一定方向的面网滑动可以形成“机械双晶”。如方解石晶体在机械作用下晶体的一部分沿着（01$\bar{1}$2）面网滑动而形成双晶（图Ⅰ—7—12）。

5．双晶的识别

肉眼识别实际晶体的双晶时，常依据下列一些标志。

1）单晶为凸多面体，而多数双晶有凹角。但要注意的是平行连生也有凹角，应予区别。

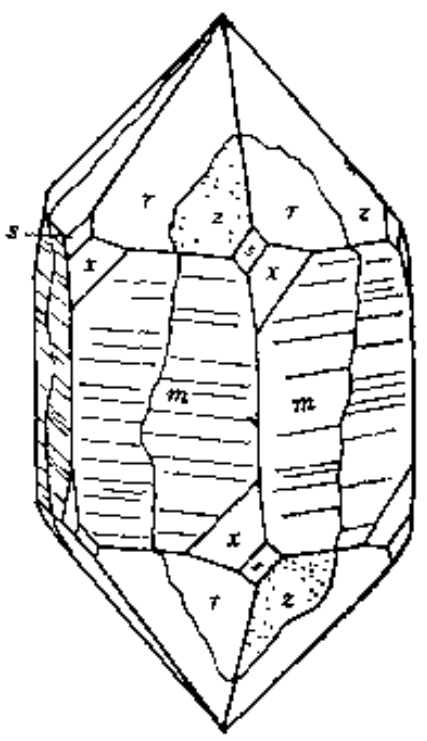



图 Ⅰ—7—13　$\alpha$-石英道芬双晶的缝合线

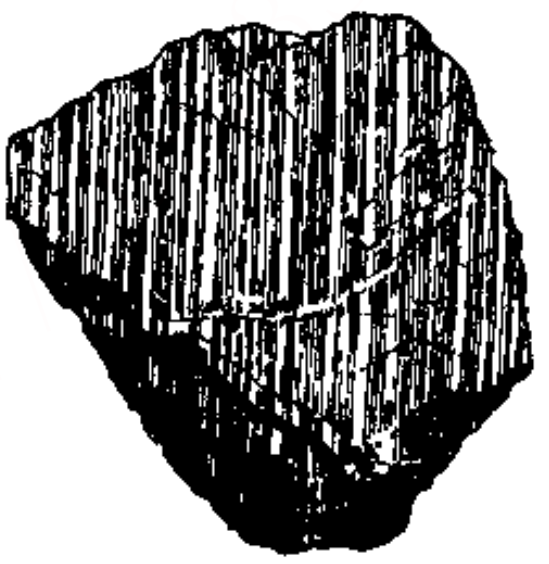


图 Ⅰ—7—14　钠长石聚片双晶

2）双晶的接合面在晶体表面（包括晶面、解理面、断口）表现为“缝合线”(图Ⅰ—7—13)。缝合线可以是直线、折线或曲线。缝合线的两侧因为是属于两个个体，所以晶面性质有差异，如晶面条纹不连续，明暗也可能有所不同等。

如果有聚片双晶，则在一定的晶面和解理面上显示聚片双晶纹(图Ⅰ—7—14)。

3）蚀象可以显示双晶的存在（图Ⅰ—7—15)。

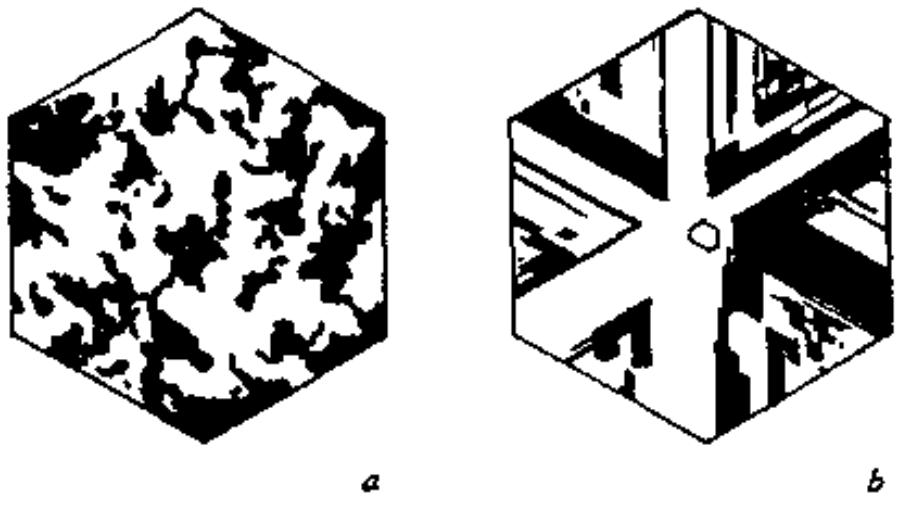
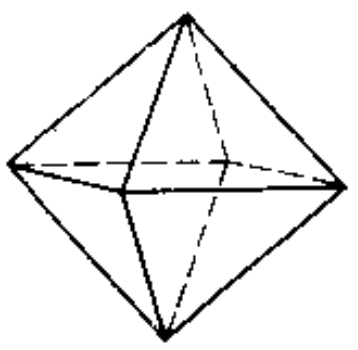
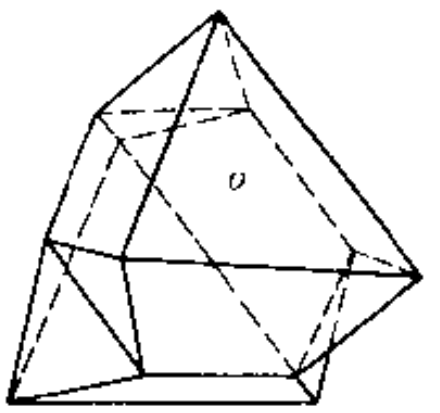
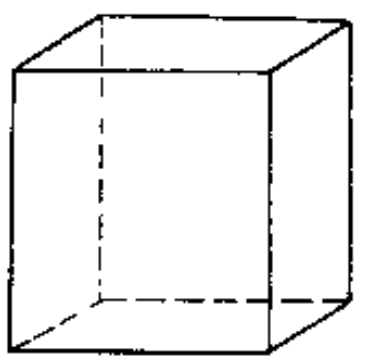
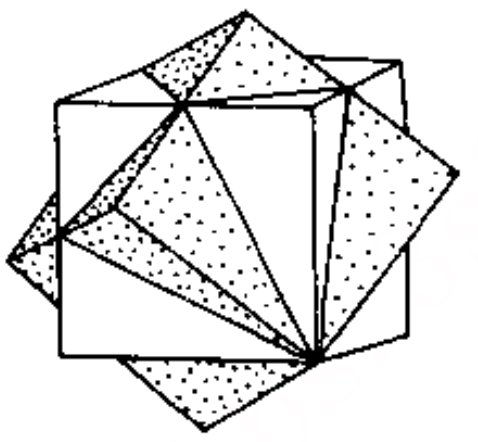
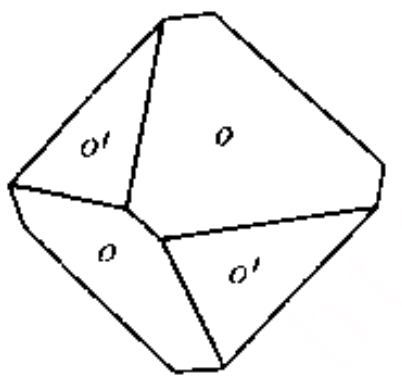
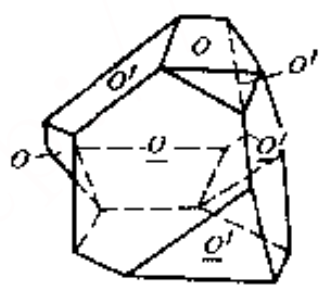
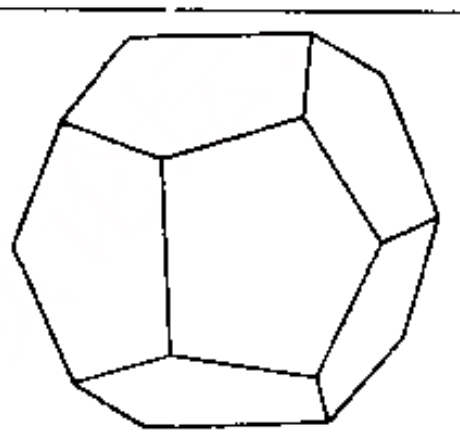
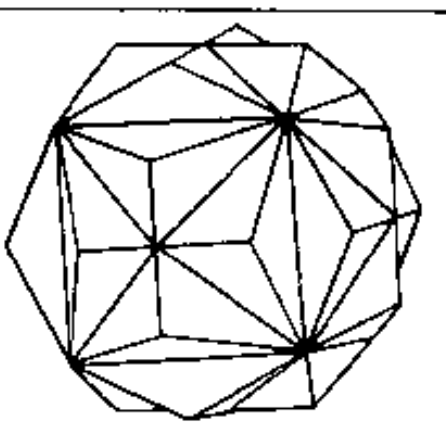
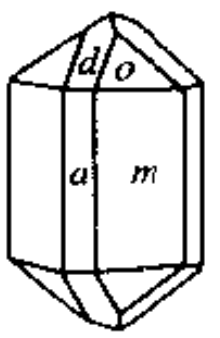
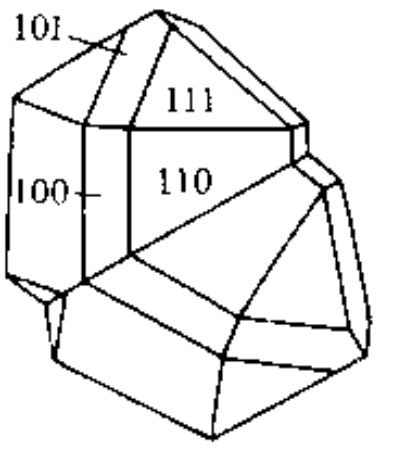


图 Ⅰ—7—15　$\alpha$-石英晶体垂直$L^3$切面上的蚀象

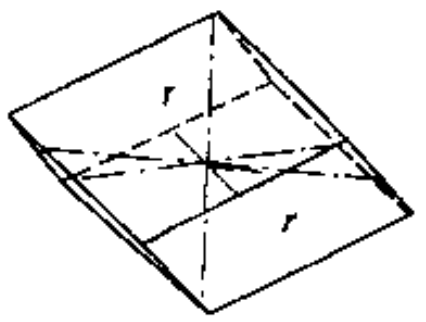
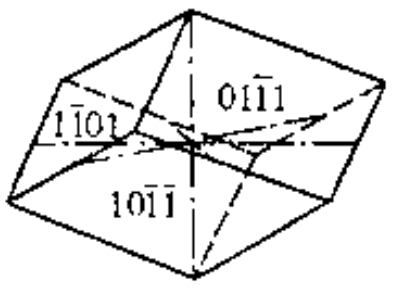
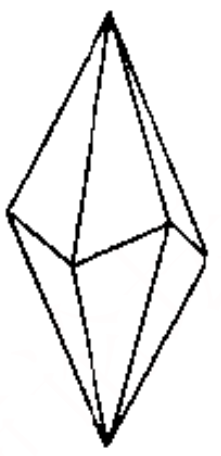
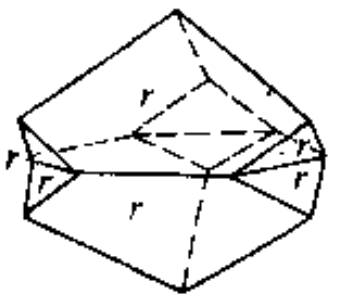
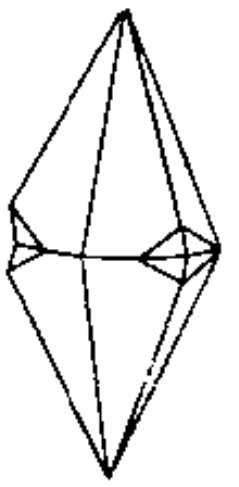
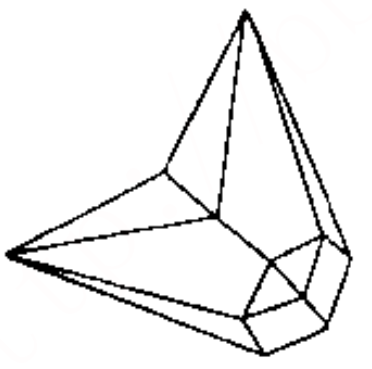
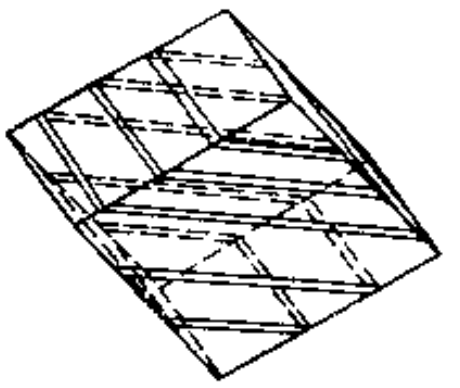
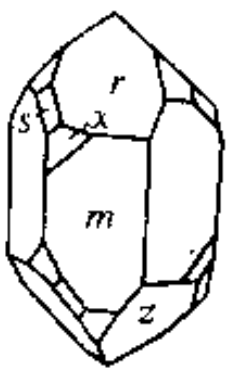
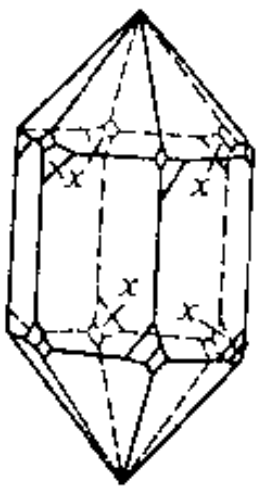
a．道分双晶；b．巴西双晶

4）单晶与双晶的对称不同。如文石单晶为斜方晶系，而它的三连晶（图Ⅰ—7—10)显示假六方对称；$\alpha$-石英属$L^3\,3\,L^2$对称型．它的三方偏方面体晶面（5$\bar{1}$61）绕三次轴每隔120°出现一次，但如果每隔60°即

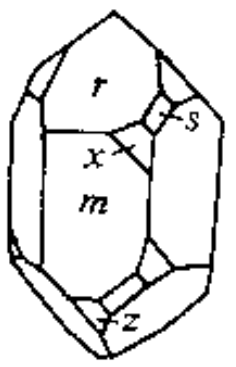
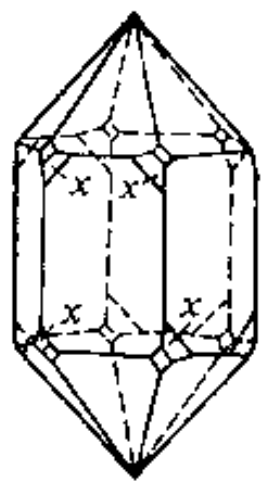
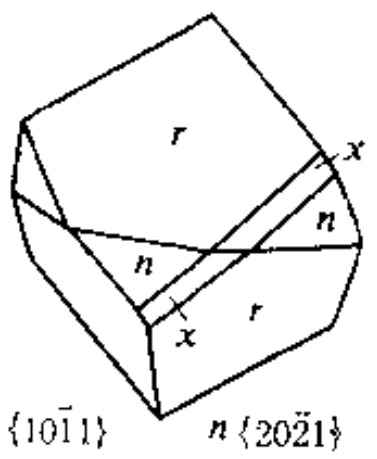
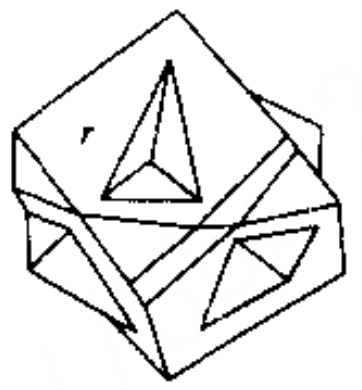
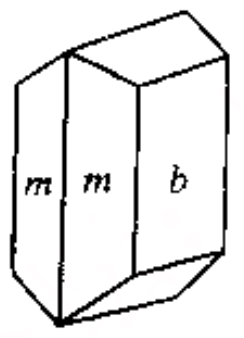
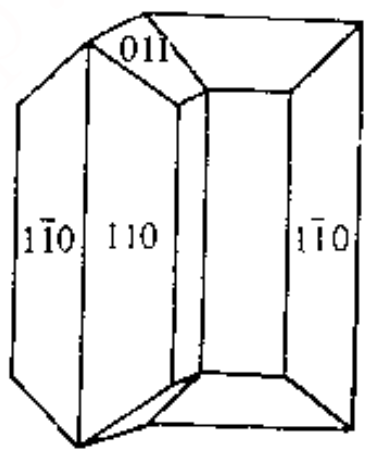
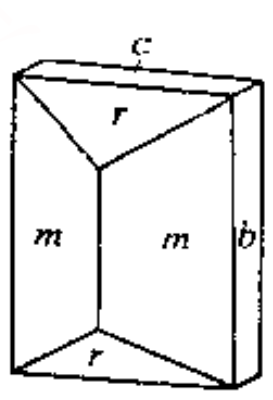
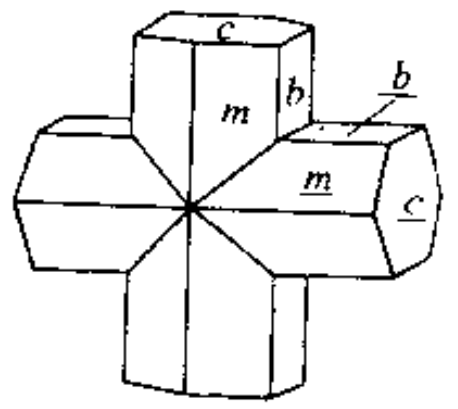
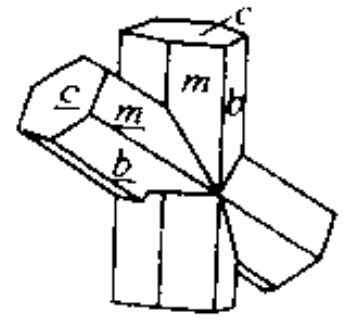
## 表 Ⅰ—7—1　各晶系主要矿物的双晶

| 晶系 | 矿物名称<br>成分及对称型 | 单晶的形状 | 双晶<br>形状 | 双晶<br>类型（及别名） | 双晶<br>双晶律 |
|---|---|---|---|---|---|
| 等轴晶系 | 尖晶石<br>$MgAl_2O_4$<br>$3L^44L^36L^29PC$ |  |  | 接触双晶 | 双晶轴⊥(111)<br>双晶面∥(111)<br>接合面∥(111)<br>（尖晶石双晶律） |
| | 萤石<br>$CaF_2$<br>$3L^44L^36L^29PC$ |  |  | 穿插双晶 | 双晶轴⊥(111)<br>双晶面∥(111) |
| 立方晶系 | 闪锌矿<br>$ZnS$<br>$3L_i^44L^36P$ |  |  | 接触双晶 | 双晶轴⊥(111)<br>双晶面∥(111)<br>接合面∥(111) |
| | 黄铁矿<br>$FeS_2$<br>$3L^24L^33PC$ |  |  | 穿插双晶<br>（铁十字） | 双晶轴⊥(110)<br>双晶面∥(110) |
| 四方晶系 | 锡石<br>$SnO_2$<br>$L^44L^25PC$ |  |  | 接触双晶<br>（膝状双晶） | 双晶轴⊥(011)<br>双晶面∥(011)<br>接合面∥(011) |

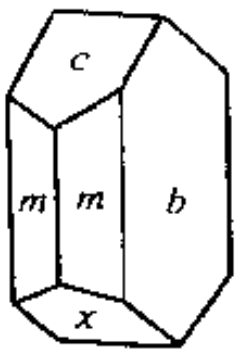
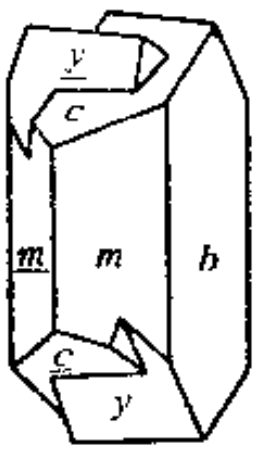
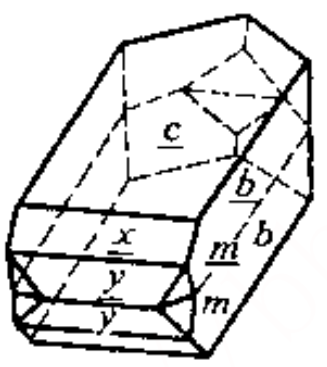
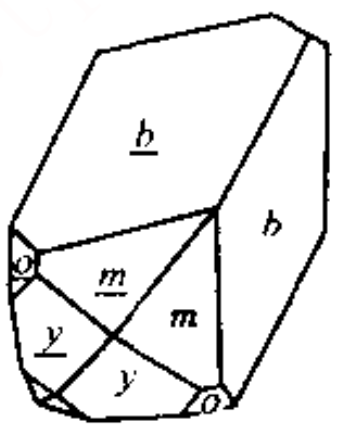
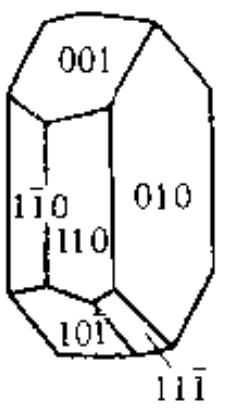
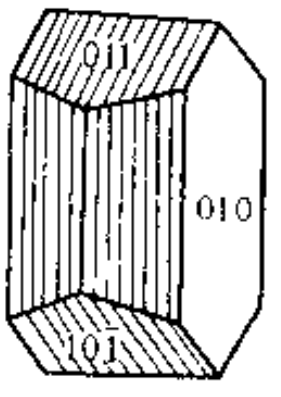
续表

| 晶系 | 矿物名称<br>成分及对称型 | 单晶的形状 | 双晶<br>形状 | 双晶<br>类型（及别名） | 双晶律 |
|---|---|---|---|---|---|
| 三方晶系 | 方解石<br>$CaCO_3$<br>$L^33L^23PC$ | <br><br><br> | <br><br><br> | 接触双晶<br>接触双晶 | 双晶轴⊥(0001)<br>双晶面//(0001)<br>接合面//(0001)<br>双晶面//$(10\bar{1}1)$<br>接合面//$(10\bar{1}1)$<br>双晶面//$(01\bar{1}2)$<br>接合面//$(01\bar{1}2)$ |
| 三方晶系 | 石英<br>$SiO_2$<br>$L^33L^2$ | <br><br>左形 $x\{6\bar{1}5\bar{1}\}$ |  | 穿插双晶<br>（道芬双晶） | 双晶轴⊥Z轴<br>接合面不规则<br>二左形或二右形晶体<br>（道芬双晶律） |

续表

| 晶系 | 矿物名称<br>成分及对称型 | 单晶的形状 | 双晶<br>形状 | 双晶<br>类型（及别名） | 双晶<br>双晶律 |
|---|---|---|---|---|---|
| 三方晶系 | 石英<br>$SiO_2$<br>$L^33L^2$ | <br>右形 $x\{51\bar{6}1\}$ |  | 穿插双晶<br>（巴西双晶） | 双晶面∥$(11\bar{2}0)$<br>接合面∥$(11\bar{2}0)$<br>一左晶与一右晶<br>（巴西双晶律） |
| 单斜晶系 | 辰砂<br>HgS<br>$L^33L^2$ | <br>$r\{10\bar{1}1\}$ $n\{20\bar{2}1\}$<br>$x\{42\bar{6}3\}$ |  | 穿插双晶 | 双晶轴∥Z轴 |
| 斜方晶系 | 文石<br>$CaCO_3$<br>$3L^23PC$ |  |  | 接触双晶 | 双晶面∥(110)<br>接合面∥(110) |
| 斜方晶系 | 十字石<br>$FeAl_4(SiO_4)_2O_2(OH)_2$<br>$3L^23PC$ | <br>$b\{010\}$<br>$c\{001\}$<br>$m\{110\}$<br>$r\{101\}$ | <br> | 穿插双晶<br>穿插双晶 | 双晶面∥(031)<br>双晶面∥(231) |

续表

| 晶系 | 矿物名称<br>成分及对称型 | 单晶的形状 | 双晶<br>形状 | 类型<br>(及别名) | 双晶律 |
|---|---|---|---|---|---|
| 单斜晶系 | 正长石<br>$K(AlSi_3O_8)$<br>$L^2PC$ | <br>$b\{010\}$<br>$c\{001\}$<br>$m\{110\}$<br>$x\{10\bar{1}\}$<br>$y\{20\bar{1}\}$ |  | 穿插双晶<br>(卡斯巴双晶) | 双晶轴∥Z轴<br>接合面以(010)为主<br>(卡斯巴双晶律) |
| | | |  | 接触双晶<br>(曼尼巴双晶) | 双晶轴⊥(001)<br>接合面∥(001)<br>(曼尼巴双晶律) |
| | | |  | 接触双晶<br>(巴温诺双晶) | 双晶轴⊥(021)<br>接合面∥(021)<br>(巴温诺双晶律) |
| 三斜晶系 | 钠长石<br>$Na(AlSi_3O_8)$<br>$C$ |  |  | 接触双晶<br>(钠长石双晶) | 双晶面∥(010)<br>接合面∥(010)<br>(钠长石双晶律) |

出现一次则表示有双晶存在（图Ⅰ—7—13）。

以上是肉眼识别双晶的一些标志。双晶还可借助仪器来识别，如在显微镜下根据晶体的光学性质识别；利用反射测角仪详细测量晶体并进行投影，根据投影图上晶面的分布规律和对称程度认别；根据晶体X射线衍射图识别以及根据晶体电学性质的测定识别等等。

**6．研究双晶的意义**

双晶是晶体中的一种较为普遍的现象。对于某些矿物来说也是很重要的一种性质，它在矿物鉴定和某些矿物（如长石）的研究中，都有其重要的意义。又如自然界矿物机械双晶的出现可以作为地质构造变动的一个标志，因此，它还具有其一定的地质意义。

此外，双晶的存在往往会影响到某些矿物的工业利用，必须加以研究和消除。如α-石英若具双晶就不能作为压电材料；方解石由于双晶的存在就会影响其在光学仪器中的应用等等。因此双晶的研究在理论上和实际应用上都具有颇为重大的意义。

**7．各晶系常见矿物的双晶**（表Ⅰ—7—1）。

## 三、浮　　生

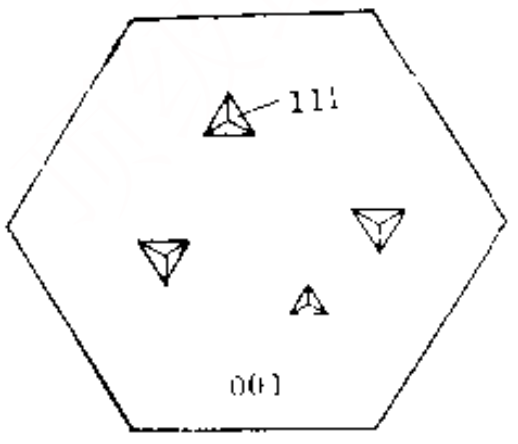
不同物质的晶体沿一定方向的规则连生，或同种物质的晶体以不同的面网相接合而形成的规则连生称为浮生。

浮生的形成，主要是取决于相互结合的晶体具有结构相似的面网。

以碘化钾KI和白云母$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$晶体为例。碘化钾晶体（等轴晶系）的（111）面网上$K^+$按等边三角形网分布，间距为0.499nm；而白云母（单斜晶系）的(001)面网上的$K^+$亦按等边三角形网分布，间距为0.5188nm。正是由于这两种面网构造的相似性，使碘化钾晶体以（111）面与白云母的(001）面相接合而形成浮生（图Ⅰ—7—16）。

在自然界的矿物晶体中，浮生是颇为常见的。例如图Ⅰ—7—17表示了十字石(斜方晶系）以(010）面浮生于蓝晶石（三斜晶系）的(100)面上。有时同一种晶体也可以不同面网相接触而形成浮生，如锡石的一个晶体的（100)面和另一个晶体的（101)面相接合可以形成浮生。

不同物质的晶体形成浮生的成因可以分为原生、离溶和次生三种。原生浮生是在晶体



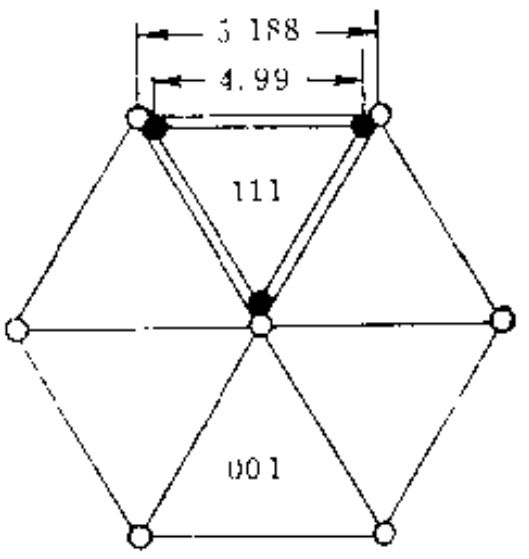




图　Ⅰ—7—16　碘化钾晶体以(111)面浮生于白云母晶体（001)面上

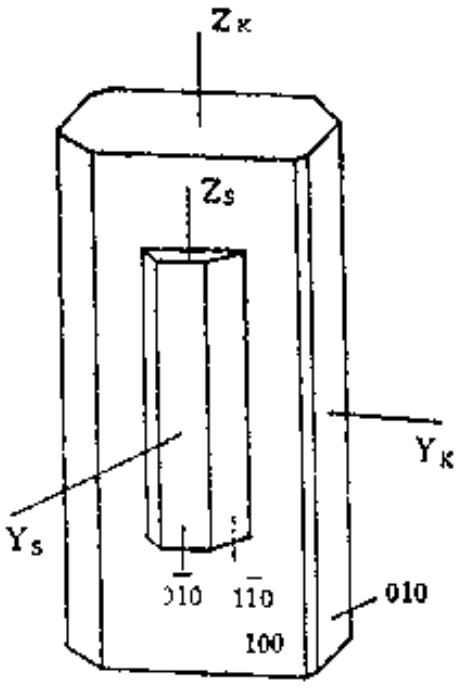



图　Ⅰ—7—17　十字石浮生于蓝晶石

生长过程中形成的，它可以是两种晶体同时结晶，相互结合而成浮生，如形成文象结构的长石和石英的规则连生；也可以是一种晶体先形成，而后另一种晶体按一定规律浮生其上，如上述十字石与蓝晶石的浮生。浮生的第二种成因是，由高温形成的固溶体，当温度降低发生离溶时形成。如在反光显微镜下观察闪锌矿（ZnS）的磨光面时，常可见到有呈显微包裹体状态的黄铜矿（$CuFeS_2$）小晶体成定向排列；以及在条纹长石中见到的钾长石和钠长石的定向连生等，这种定向连生亦称为交生。第三种成因的浮生为次生浮生。它是在一种物质的晶体被另一种物质交代时形成的。白云母与黑云母以底面（001）相接合所形成的浮生，即是白云母交代黑云母而形成的。

## 四、晶体规则连生的微观研究

某些晶体的规则连生可通过肉眼和借助光学显微镜观测确定。但这种观测受到人眼和显微镜分辨力的限制，且光学显微镜对于某些不透明矿物连生的研究也有一定的困难。

近年来，随着现代测试分析手段的引人，对晶体规则连生的研究已从宏观深入到微观，并取得了很大的进展。事实上，规则连生在天然矿物和人工制备的晶体中是一种常见的现象，且它们常常以微体或超微体的形式存在。因此，晶体规则连生的微观研究，已日益显示出其重要作用。常用的研究手段是X射线单晶分析和透射电镜技术。X射线法研究的颗粒可以小到微米（μm）级；透射电镜可以在数埃（Å）的晶体空间进行观测，确定连生体的微形貌、微区成分、微区结构特征以及连生体间结构取向关系。

图Ⅰ—7—18是硅硼镁铝矿（复合矿）微双晶电子衍射及显微图像，根据电子衍射点分析，确定其为双晶面为（101）的而律双晶。

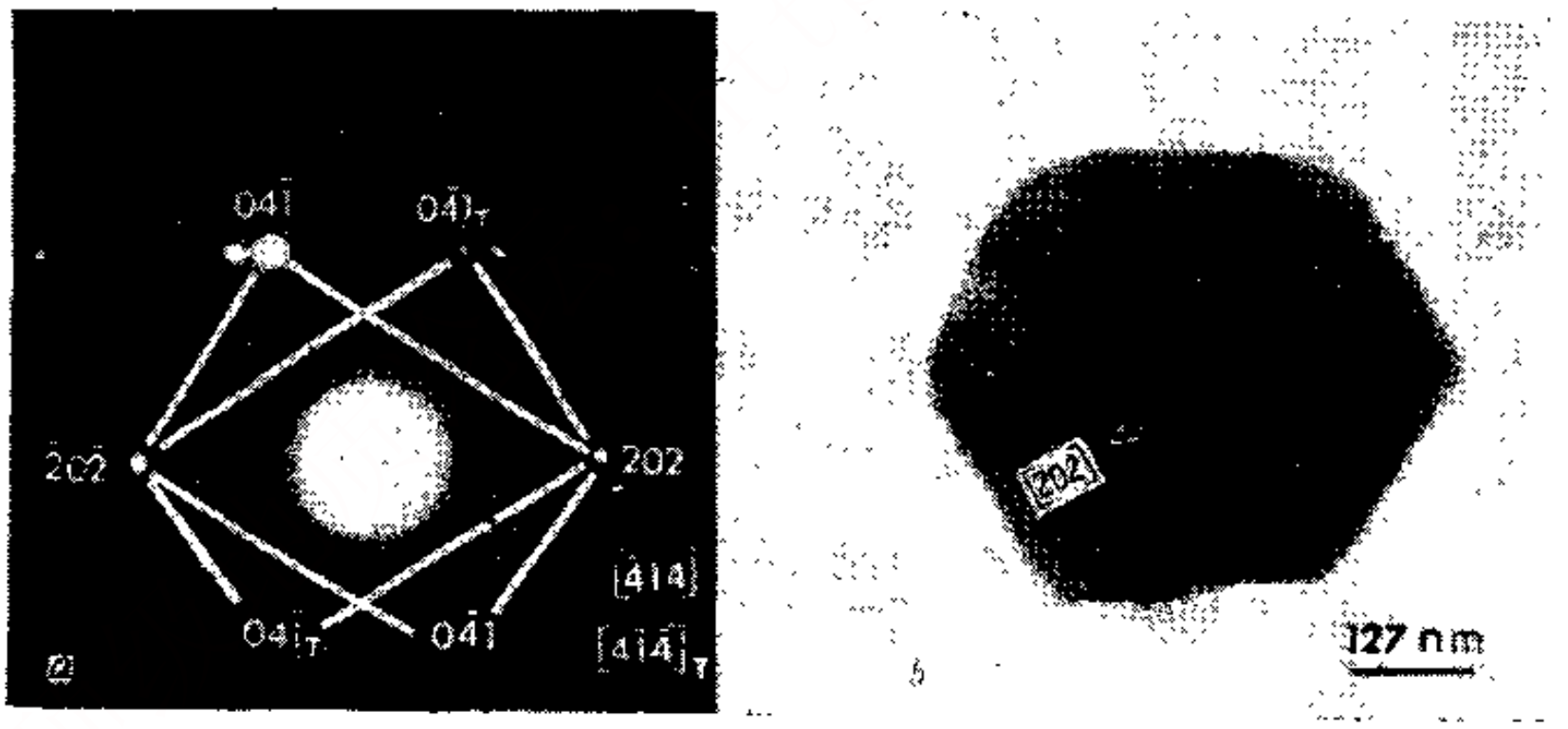



图 Ⅰ—7—18 硅硼镁铝矿微双晶电子衍射图（*a*）及显微图像（*b*）
图*a*中可见041和041T分别是双晶两个体的衍射点。202是共用面网的衍射点

对于异种晶体的规则连生，又可分为体衍生（Sytaxy），即异种晶体间由于三维晶格具有共同性而导致的共格连生；和面衍生（Epitaxy），即异种晶体间由于某种面网的相似性而导致的规则连生。如氟碳铈矿（B）和直氟碳钙铈矿（S）沿*C*轴方向形成一系列不同比例的$B_mS_n$连生，可做为体衍生一例；又如单斜晶系的黑硼锡镁矿与斜方晶系的富锡硼镁铁矿之间由于二者具有相似的（001）面网而产生面衍生。

# 第八章　晶体结构的几何理论及晶格缺陷

前面我们已讨论了晶体的基本性质和晶体外形的一系列几何规律。晶体所以具有这些特征的根本原因在于它内部的格子构造。只有用格子构造的理论才能统一地解释它们。

在理想晶体中，其内部质点均严格按照格子构造规律排列。但在实际晶体中，其内部质点或多或少地在一定程度上偏离格子构造而产生晶体结构上的缺陷（亦称晶格缺陷）。晶格缺陷对晶体的许多性质具有重要的影响，因而对它的研究具有重要意义。

## 一、十四种空间格子

### 1．平行六面体的选择

从第一章的有关论述中，我们已知：平行六面体是空间格子中的最小重复单位。整个晶体结构可视为这种平行六面体在三维空间平行的、毫无间隙的重复堆砌而成。

对于每一种晶体结构而言，其结点（相当点）的分布是客观存在的，但平行六面体的选择是人为的。如图Ⅰ—8—1所示：同一种格子构造，其平行六面体的选择可有多种方法。因此，选择平行六面体必须遵循一定的原则才能统一。

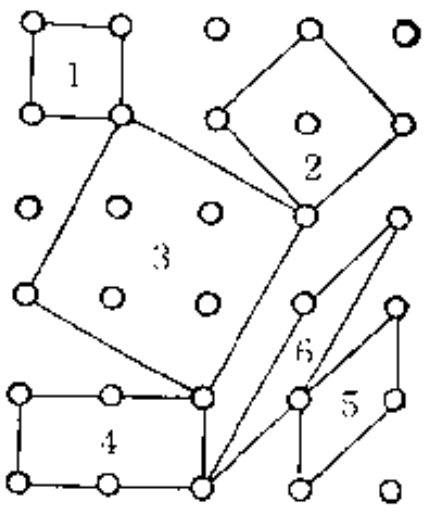


图　Ⅰ—8—1　平行六面体的选择

在结晶学中，平行六面体的选择原则如下：

1）所选取的平行六面体应能反映结点分布整体所固有的对称性；

2）在上述前提下，所选取的平行六面体中棱与棱之间的直角关系力求最多；

3）在满足以上二条件的基础上，所选取的平行六面体的体积力求最小；

上述条件实质上与前面所讲的晶体定向的原则，即尽量使$a=b=c$、$\alpha=\beta=\gamma=90°$是一致的。

根据以上原则，分析图Ⅰ—8—1所示的情况，显然按第1种方法来选取平行六面体才符合上述原则。在实际晶体结构中，这种被选取的重复单位（平行六面体）称之为晶胞。

### 2．各晶系平行六面体的形状和大小

平行六面体的形状和大小用它的三根棱长（轴长）$a$、$b$、$c$及棱间的夹角（轴角）$\alpha$、$\beta$、$\gamma$表征（图Ⅰ—8—2）。这组参数（$a$、$b$、$c$；$\alpha$、$\beta$、$\gamma$）即为晶胞参数。各晶系平行六面体形状不同（图Ⅰ—8—3）、对称性不同，因而晶胞参数各异。现将七个晶系的晶胞参数列下：

等轴晶系：$a=b=c$；$\alpha=\beta=\gamma=90°$

四方晶系：$a=b\neq c$；$\alpha=\beta=\gamma=90°$

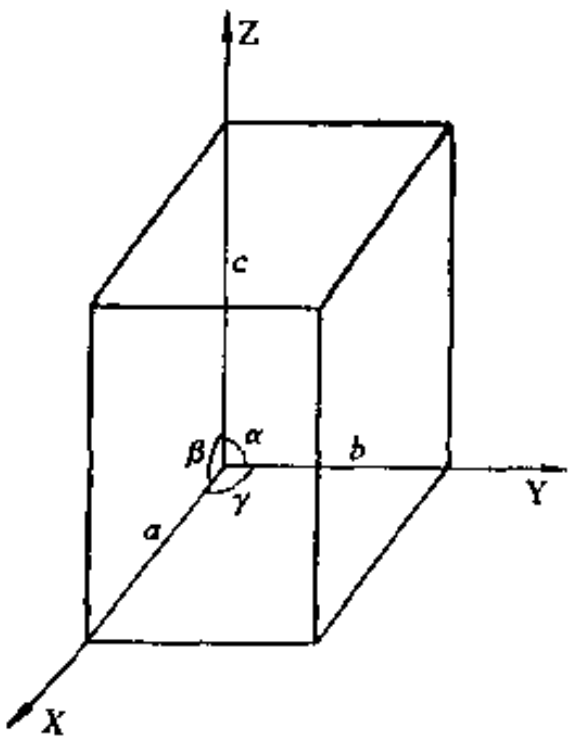



图 Ⅰ—8—2 决定平行六面体形状和大小的参数

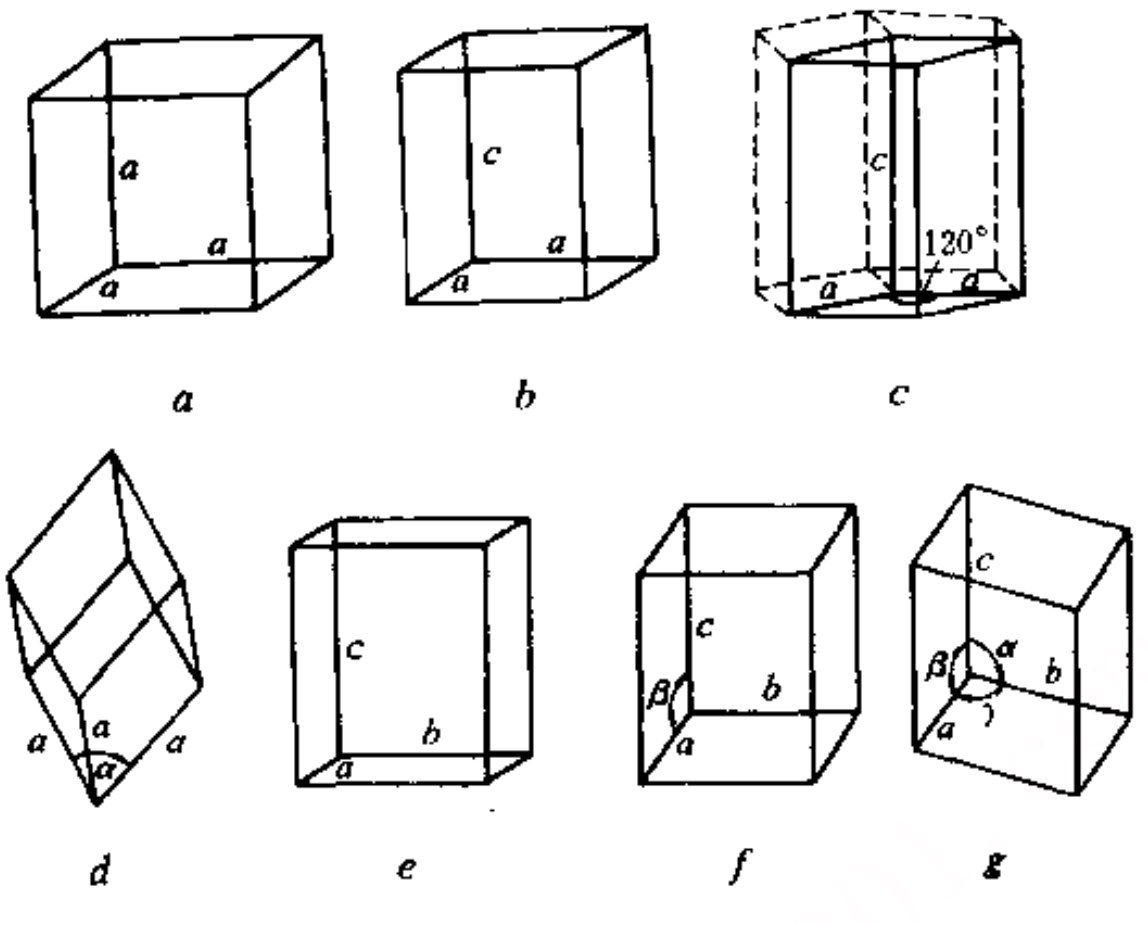



图 Ⅰ—8—3 各晶系平行六面体的形状

*a*. 立方格子；*b*. 四方格子；*c*. 六方格子；*d*. 三方菱面体格子；*e*. 斜方格子；*f*. 单斜格子；*g*. 三斜格子

六方晶系及三方晶系：$a=b\neq c$；$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$

三方晶系：$a=b=c$；$\alpha=\beta=\gamma\neq90°$，60°，109°28′16″❶

斜方晶系：$a\neq b\neq c$；$\alpha=\beta=\gamma=90°$

单斜晶系：$a\neq b\neq c$；$\alpha=\gamma=90°$，$\beta\neq90°$

三斜晶系：$a\neq b\neq c$；$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$

### 3. 平行六面体中结点的分布

在按选择原则选择出的平行六面体中，结点（相当点）的分布只能有四种可能的情况，与其对应可分为四种格子类型（图Ⅰ—8—4）。

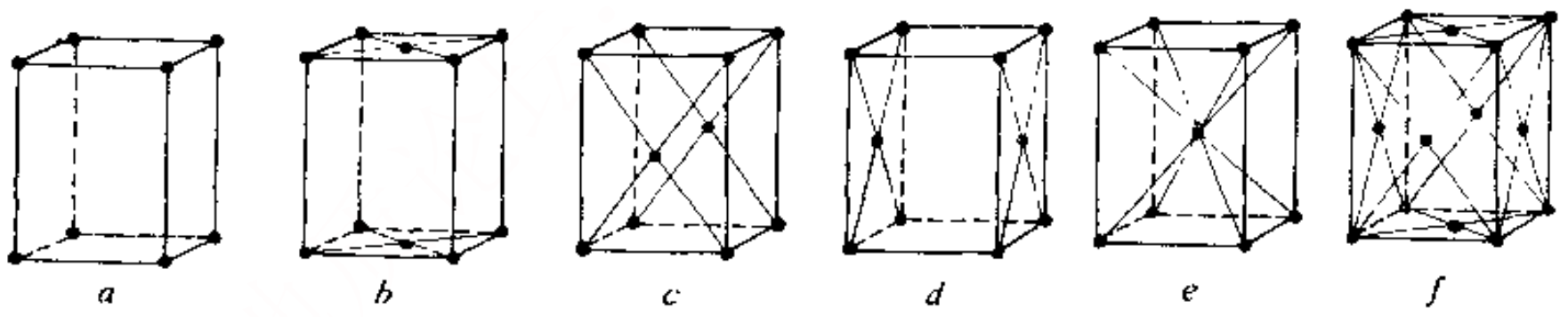



图 Ⅰ—8—4 四种格子类型

*a*. 原始格子；*b*、*c*、*d*. 底心格子（*b*. *C*心格子，*c*. *A*心格子，*d*. *B*心格子）；*e*. 体心格子；*f*. 面心格子

1）原始格子（*P*❷）：结点分布于平行六面体的八个角顶上。

2）底心格子：结点分布于平行六面体的角顶及某一对面的中心。其中又可细分为：

① *C*心格子（*C*）：结点分布子平行六面体的角顶和平行(001)一对平面的中心。

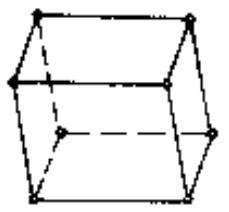
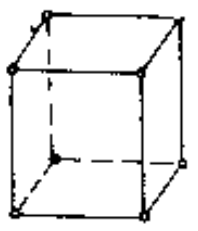
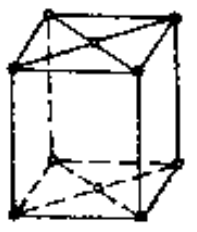
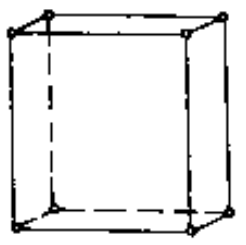
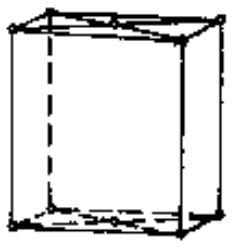
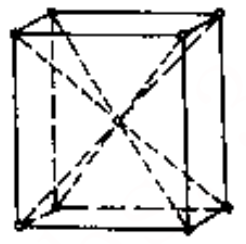
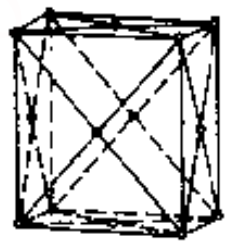
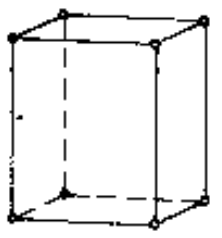
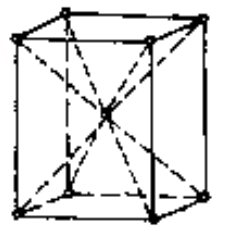
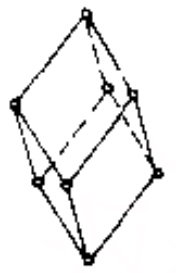
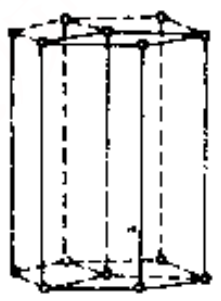
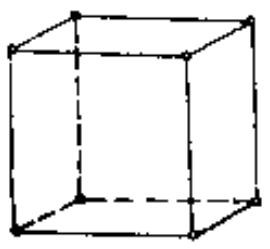
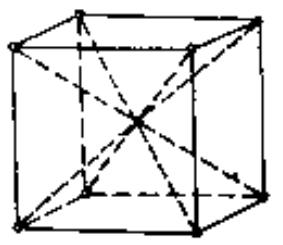
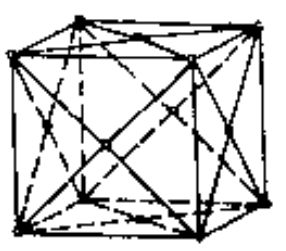
② *A*心格子（*A*）：结点分布子平行六面体的角顶和平行（100）一对面的中心。

---

❶ 当三方菱面体格子中 $\alpha=90°$，60°，109°28′16″时，握格子的对称性应分别划分为后述的立方原始格子，立方面心格子和立方体心格子。

❷ 三方晶系中菱面体（原始）格子用专门符号 *R* 表示。

表 Ⅰ—8—1　十四种布拉维格子

| | 原始格子（$P$） | 底心格子（$C$） | 体心格子（$I$） | 面心格子（$F$） |
|---|---|---|---|---|
| 三斜晶系 |  | $C=P$ | $I=P$ | $F=P$ |
| 单斜晶系 |  |  | $I=C$ | $F=C$ |
| 斜方晶系 |  |  |  |  |
| 四方晶系 |  | $C=P$ |  | $F=I$ |
| 三方晶系 |  $R$ | 与本晶系对称不符 | $I=R$ | $F=R$ |
| 六方晶系 |  | 不符合六方对称 | 与空间格子的条件不符 | 与空间格子的条件不符 |
| 等轴晶系 |  | 与本晶系对称不符 |  |  |

注：三方菱面体原始格子标记为 $R$。

③ $B$心格子（$B$）：结点分布于平行六面体的角顶和平行（010）一对面的中心。

一般情况下所谓底心格子即意为$C$心格子。对$A$心或$B$心格子，能转换成$C$心格子时，应尽可能地予以转换。当然，有时因特殊需要，可选用$A$心、$B$心格子而无需转换。

3）体心格子（$I$）：结点分布于平行六面体的角顶和体中心。

4）面心格子（$F$）：结点分布于平行六面体的角顶和三对面的中心。

**4．十四种布拉维格子**

综合考虑平行六面体的形状及结点的分布情况，在晶体结构中只可能出现14种不同型式的空间格子。这是由布拉维（A. Bravais）于1848年所最先推导出来的●，故称为十四种布拉维格子。它们如表Ⅰ—8—1中所列。

既然平行六面体有前述的七种形状和四种结点分布类型，为什么不是$7\times4=28$种空间格子而只有14种呢？这是因为某些类型的格子彼此重复并可转换，还有一些不符合某晶系的对称特点而不能在该晶系中存在。现举几例略加说明。

如图Ⅰ—8—5、Ⅰ—8—6、Ⅰ—8—7、Ⅰ—8—8所示：三斜面心格子可转变成体积更小的三斜原始格子（图Ⅰ—8—5）；单斜$B$心格子可转变成体积更小的单斜底心（$C$）格子（图

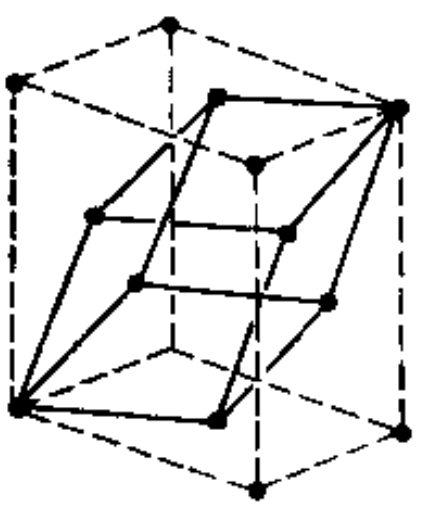


图 Ⅰ—8—5 三斜面心格子（虚线）转变为三斜原始格子（实线）的图解

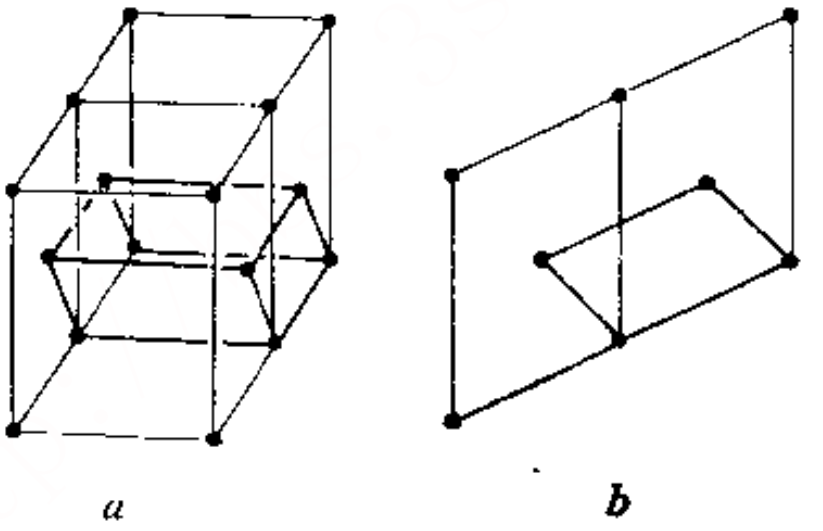



图 Ⅰ—8—6 单斜$B$心格子（细线）转变为单斜原始格子（粗线）的图示
$a$．体视图；$b$．（010）面投影图

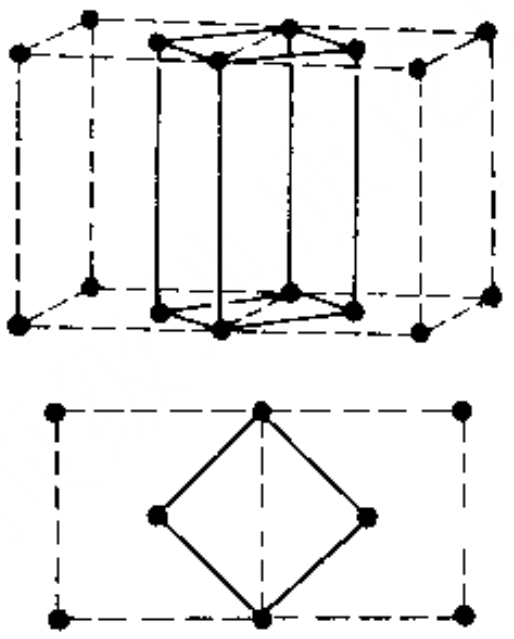


图 Ⅰ—8—7 四方底心格子（虚线）转变为四方原始格子（实线）的图解

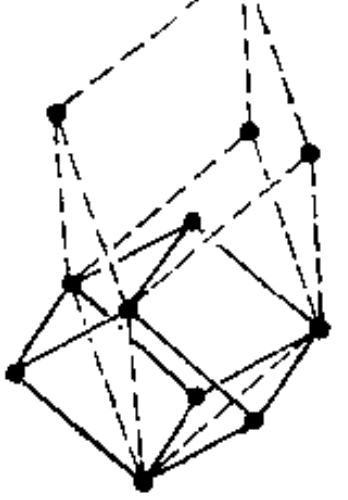


图 Ⅰ—8—8 三方体心格子（虚线）转变为三方原始格子（实线）的图解

● Frankenheim于1835年推导出15种空间格子型式，后Bravais指出其中有两种属同一型式，故现称14种布拉维格子。

Ⅰ—8—6)；四方底心格子可转变为体积更小的四方原始格子（图Ⅰ—8—7)；三方菱面体体心格子可转变成体积更小的三方菱面体原始格子（图Ⅰ—8—8)。

在等轴晶系中，若在立方格子中的一对面的中心安置结点，则完全不符合等轴晶系具4 $L^3$的对称特点，故不可能存在立方底心格子。

以上表明：当去掉一些重复的、不可能存在的空间格子后，在晶体结构中只可能出现14种空间格子即14种布拉维格子。

还应指出的是：六方原始格子可以转换为具有双重体心的菱面体格子（图Ⅰ—8—9)。它的体积相当于六方原始格子的三倍，即与包括三个六方原始格子的六方柱状的底心格子的体积相当。同样，三方菱面体格子也可转换为具有双重体心的六方格子（图Ⅰ—8—10)，它的体积相当于菱面体格子的三倍。显然，上述所转换后的格子都是不符合选择原则的。但为了适应晶体的布拉维定向（即选取四个晶轴）三方菱面体格子常按六方格子进行转换；此时，晶胞的棱长前者以$a_{rh}$表示，后者以$a_h$和$c_h$表示。

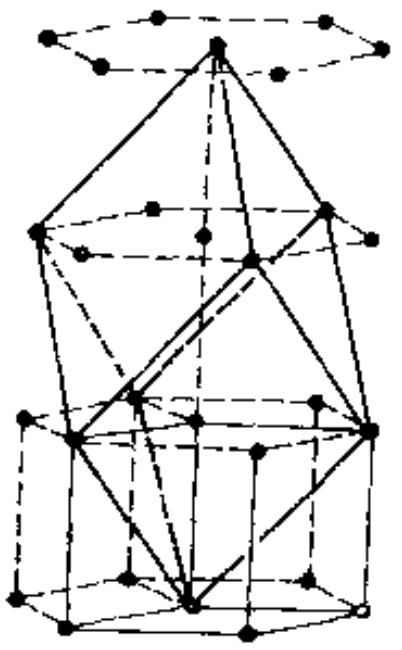


图 Ⅰ—8—9 六方原始格子转换为双重体心的菱面体格子

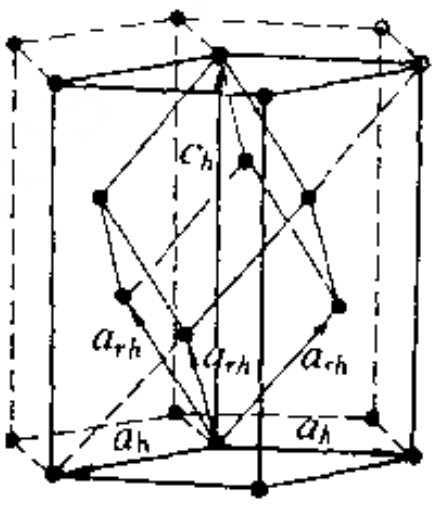



图 Ⅰ—8—10 三方原始菱面体格子转换为双重体心的六方格子

## 二、空间格子中行列和面网的符号和点的坐标

空间格子中，其结点、行列和面网可以进行指标。即通过一定的方法以一定的符号形式把它们的位置或方位表示出来。这与前面讲过的晶面、晶棱（晶带、晶带轴）符号的表示方法相同但又有区别。

在空间格子中很易建立坐标系统。通常把坐标原点置于平行六面体左侧后下方角顶处，以交于此角顶的三条棱分别作X、Y、Z❶轴，以$a$、$b$、$c$作坐标上的度量单位（图Ⅰ—8—2)。

### 1. 点的坐标

点的坐标的表示方法与空间解析几何中确定空间某点的坐标位置的标记方法全完相

❶ 在三、六方晶系中可采用四轴（X、Y、U、Z)，其方法见“晶体定向及晶面符号”一章。但在晶体结构的研究中，当表示晶胞中某行列的方位，特别是原子的坐标时，很少采用四轴。

同。表达形式为$u$、$v$、$w$，如图Ⅰ—8—11。点的坐标$u$、$v$、$w$中三个数值可全为正值如1,1,1，也可出现负值如$\bar{1}$,1,$\bar{1}$，还可用分数如1/2，1/2，1/2或小数如0.2，0.5，0.5等形式。当在一个单位晶胞中确定具体质点的坐标时，往往采用分数坐标。分数坐标是将轴单位的长度当作一个单位时的坐标。如在体心格子中，位于体心的结点其坐标为：1/2，1/2，1/2。

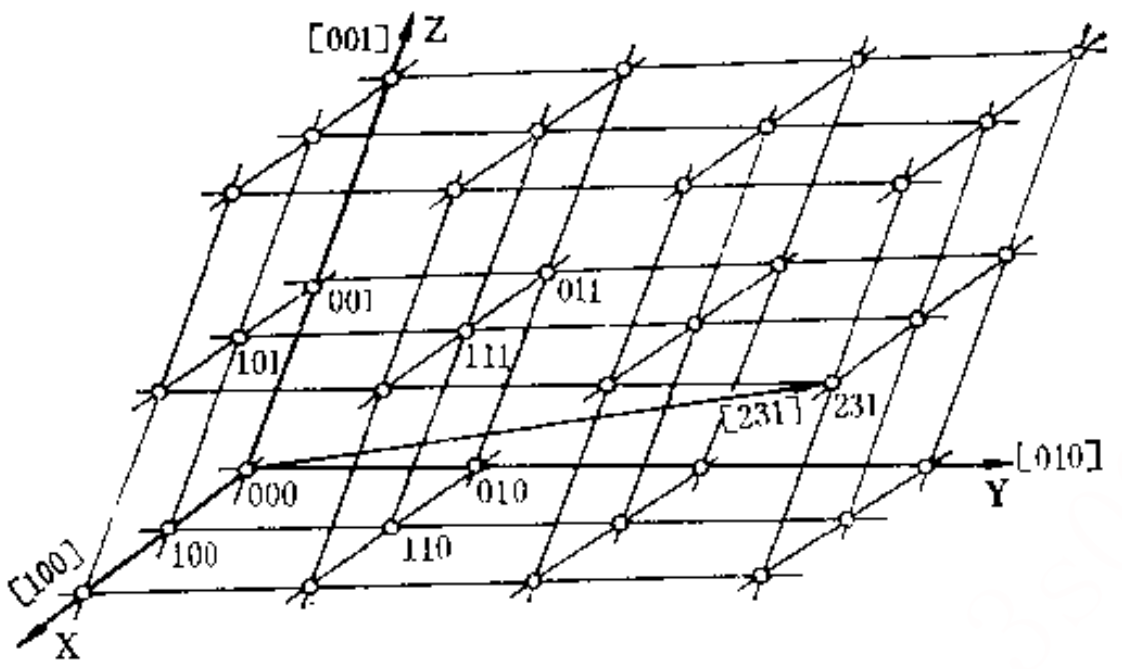



图 Ⅰ—8—11 空间格子中结点，行列符号的表示方法
图中粗实线及箭头表示行列方向，圆圈代表结点

**2．行列符号**

行列符号与晶棱符号在表示方法及形式上完全相同，即[$uvw$]。如一行列通过坐标原点，选一距原点距离最近的结点其坐标为$u,v,w$，则此行列的符号为[$uvw$]（图Ⅰ—8—11）。行列符号表示了一组互相平行取向相同的行列。

此外，还可将在结晶学中为等效的（即可通过晶体结构中的对称要素联系起来的）一组行列（选取其中一行列[$uvw$]）用符号($uvw$)表示之。如等轴晶系中的[100]、[$\bar{1}$00]、[010]、[0$\bar{1}$0]、[001]、[00$\bar{1}$]等行列可用符号(100)表示之；同理，等轴晶系中的[11$\bar{1}$]、[1$\bar{1}$1]、[1$\bar{1}$1]、[$\bar{1}$11]、[$\bar{1}$1$\bar{1}$]、[$\bar{1}\bar{1}$1]、[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]、[111]可以(111)表示。

**3．面网符号**

与晶面符号的表示方法及形式基本相同。但晶面符号仅表示晶体外形上某一晶面的空间方位，而面网符号则表示一组互相平行且面网间距相等的面网。

一组互相平行的面网（$hkl$）中，其相邻的面网间距用$d_{hkl}$表示。$h,k,l$绝对值越小，

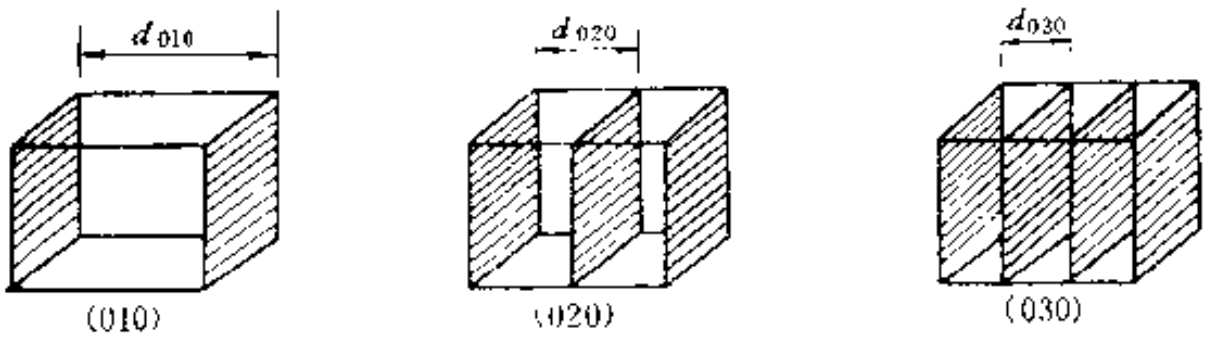



图 Ⅰ—8—12 平行于(010)晶面的几组面网的符号

$d_{hkl}$值越大，网面密度亦越大。反之，其面网间距$d_{hkl}$及网面密度越小。

在晶面符号（$hkl$）中，$h,k,l$之间一般无公约数。特别是其中两个指数为零时，总可

将其表示为(100)、(010)或(001)。而在表示面网时，($hkl$) 中可以出现公约数，即可为($nhnknl$)且还存在下列关系：$a_{nhnknl}=1/n\cdot d_{hkl}$。如图Ⅰ—8—12中：$d_{020}=1/2\cdot d_{010}$，$d_{030}=1/3\cdot d_{010}$。

## 三、晶体内部结构的对称要素

晶体外形的对称取决于晶体内部结构的对称，两者是相互联系的，彼此统一的。但是晶体外形是有限图形，它的对称是宏观的有限图形的对称；而我们在研究晶体内部结构规律的时候是把晶体结构作为无限图形来对待的，它的对称属于微观的无限图形的对称。因此这两者之间既是互相联系的又是互相区别的。

首先，在晶体结构中平行于任何一个对称要素有无穷多的和它相同的对称要素。

其次，在晶体结构中出现了一种在晶体外形上不可能有的对称操作——平移操作。从而使晶体内部结构除具有外形上可能出现的那些对称要素之外，还出现了一些特有的对称要素。晶体内部特有的对称要素如下：

### 1．平移轴

平移轴为一直线，图形沿此直线移动一定距离，可使相等部分重合。晶体结构沿着空间格子中的任意一条行列移动一个或若干个结点间距，可使每一质点与其相同的质点重合。因此，空间格子中的任一行列就是代表平移对称的平移轴。空间格子即为晶体内部结构在三维空间呈平移对称规律的几何图形。

### 2．螺旋轴

螺旋轴为晶体结构中一条假想直线，当构造围绕此直线旋转一定角度，并向上平移一定距离后，结构中的每一质点都与其相同的质点重合，整个结构自相重合。

螺旋轴的国际符号一般写成$n_s$。$n$为轴次，$s$为小于$n$的自然数。与对称轴的情况一样，$n$只能为1、2、3、4、6；相应的最小基转角$\alpha=360°$、$180°$、$120°$、$90°$、$60°$。若沿螺旋轴方向的结点间距标记为$T$，则质点平移的距离$t$应为$(s/n)\cdot T$。如$2_1$，2为轴次（2次螺旋轴），最小基转角$\alpha=180°$，平移距离$t=1/2\,T$。

螺旋轴据其轴次和平移距离可分为$2_1$；$3_1$、$3_2$；$4_1$、$4_2$、$4_3$；$6_1$、$6_2$、$6_3$、$6_4$、$6_5$共11种。对于一次轴，由于不存在小于$n$的$s$值，故它实际上只是一简单的一次对称轴。而对称轴则可视为移距为零的同轴次的“螺旋轴”。

螺旋轴据其旋转的方向可有左旋螺旋轴（顺时针旋转）和右旋螺旋轴(逆时针旋转)及中性螺旋轴（顺、逆时针旋转均可）之分。一般规定：对螺旋轴$n_s$而言：凡$0<s<n/2$者，为右旋螺旋轴（包括$3_1$、$4_1$、$6_1$、$6_2$）；凡$n/2<s<n$者，为左旋螺旋轴（包括$3_2$、$4_3$、$6_4$、$6_5$）；而$s=n/2$者，为中性螺旋轴（包括$2_1$、$4_2$、$6_3$）。

应当指出：对于上述的11种螺旋轴，其旋转方向和平移距离$(s/n)\cdot T$都是以右旋方式为标准给出的。若以左旋方式为标准，沿顺时方向转动$\alpha$后，其平移距离$t$应为$(1-s/n)T$。如图Ⅰ—8—13，对于左旋螺旋轴$3_2$，以右旋为标准，逆时针转动120°，沿轴方向平移$2/3T$，可与相同的图形重合，故记为$3_2$。若顺时针旋转（左旋）120°，沿轴方向只需平移$(1-2/3)\,T=1/3\,T$就可与相同图形重合。

至于中性螺旋轴，若按右旋方式旋转$\alpha$后，移距为$n/2\cdot T$。而按左旋方式旋转$\alpha$后，移

距仍为$\left(1-\frac{(n/2)}{n}\right)T=n/2\cdot T$。

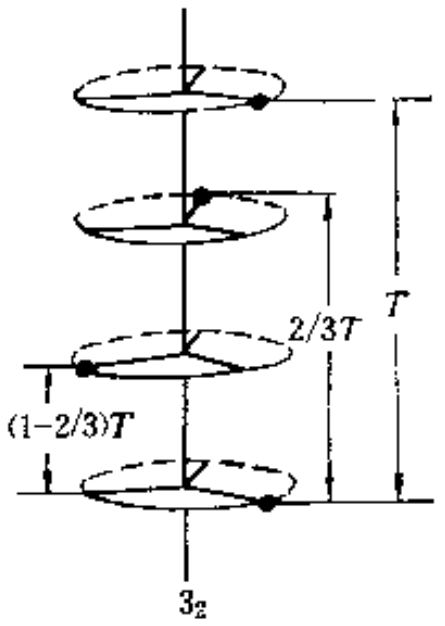



图 Ⅰ—8—13 螺旋轴$3_2$以右旋、左旋方式的两种平移距离图解

晶体结构中所能出现的螺旋轴见图Ⅰ—8—14，其图示符号（包括部分对称要素的组合）如表Ⅰ—8—2中所列。

### 3. 滑移面

滑移面是晶体结构中一假想的平面，当结构对此平面反映，并平行此平面移动一定距离后，构造中的每一个点与其相同的点重合，整个构造自相重合。

滑移面按其滑移的方向和距离可分为$a$、$b$、$c$、$n$、$d$五种。其中$a$、$b$、$c$为轴向滑移；$n$为对角线滑移；$d$为金刚石型滑移。

以上各种滑移面及对称面的国际符号、图示符号，滑移方向及距离等一并列于表Ⅰ—8—3及表Ⅰ—8—4中。

## 四、空 间 群

空间群为晶体内部结构的对称要素的组合。空间群共有230种（表Ⅰ—8—5）。它是由费德洛夫（Е. С. Фёдоров）于1889年首先推导出来的，随后不久圣佛利斯(Schoenflies)也独立地推导出了同样的结果。故空间群亦称之为费德洛夫群（Fedrov group）或圣佛利斯群（Schoenflies group）。

如前所述，晶体外形为有限图形，其对称要素有对称轴、对称面、对称中心、旋转反伸轴和旋转反映轴，其相应的对称操作只有旋转、反映、反伸，而无平移。对称要素相交于一点（晶体中心）。在进行这样的对称操作时，至少一个点是不动的，故这些对称操作属于点操作。点操作对称要素的组合称为点群，共有32种，即前述的32种对称型。而晶体的内部结构被视为无限图形，其内部除了能出现晶体外形所出现的对称要素之外，还可出现如平移轴、滑移面、螺旋轴等包含有平移操作的、特有的对称要素。正因为如此，空间群的数目增至230种。

空间群与对称型体现了晶体内部结构的对称与晶体外形对称的统一。每一个对称型有若干种空间群与之相适应。即外形上属于同一对称型的晶体，其内部结构可分属于若干空间群（表Ⅰ—8—5）。以对称型4($L^4$)为例：从内部结构来看，它属于四方晶系，可存在着两种空间格子，即四方原始格子（$P$）和四方体心格子($I$)；而外形上的四次对称轴4($L^4$)，在晶体内部结构中可能是4、$4_1$、$4_2$或$4_3$。所以属于对称型4的晶体，其内部结构中对称要素可能有下列组合：$P4$、$P4_1$、$P4_2$、$P4_3$、$I4$、$I4_1$、($I4_2=I4$)、($I4_3=I4_1$)。由于后两者与前边的重复，不计在内，共有六种空间群。

空间群需用一定的符号形式来表达。目前较广泛使用的与对称型的符号一致，共有两种：即国际符号和圣佛利斯符号。

空间群的圣佛利斯符号的表示方法很简单，即在其对称型的圣佛利斯符号的右上角加

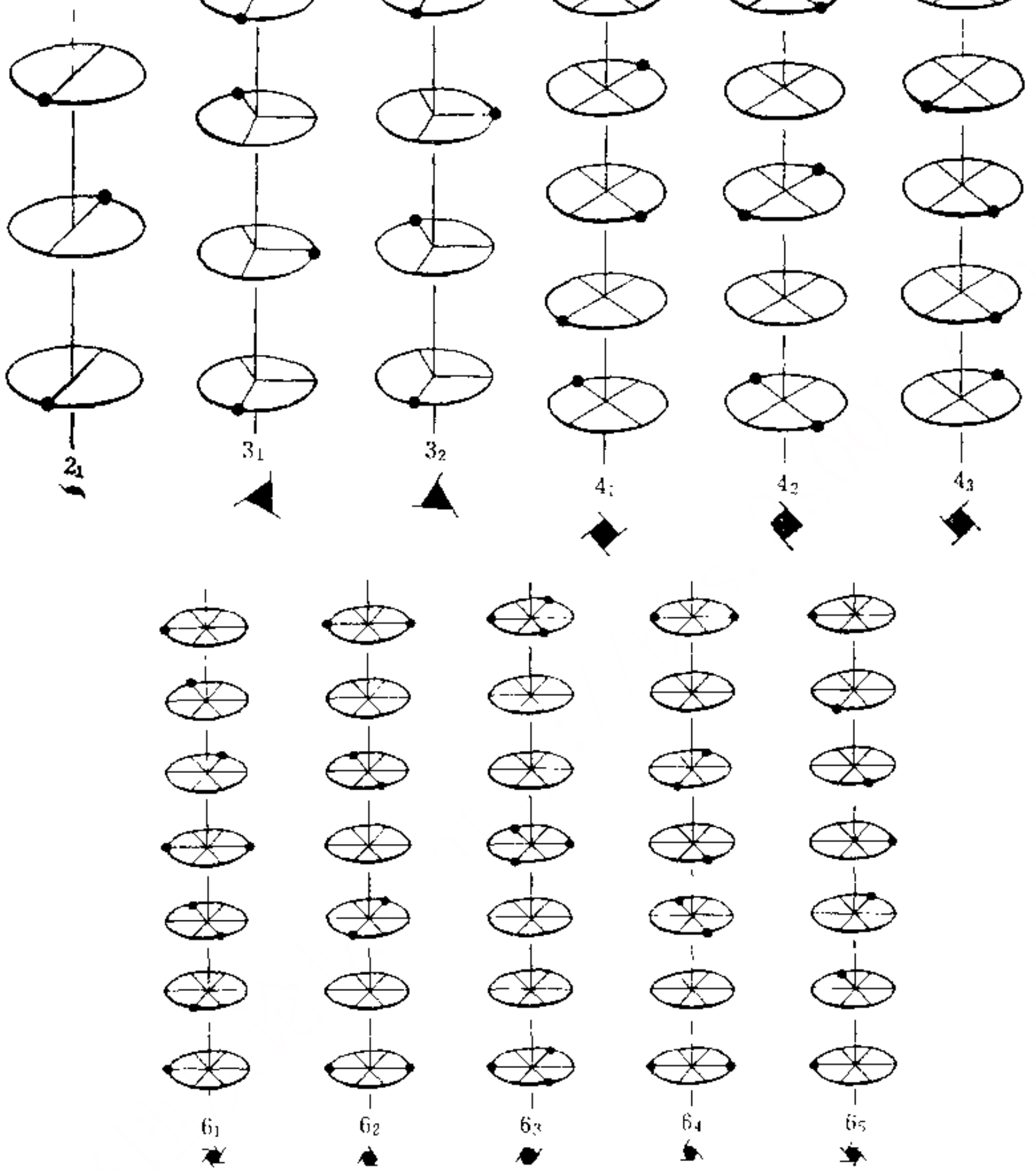
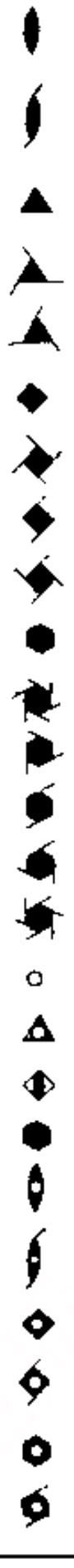
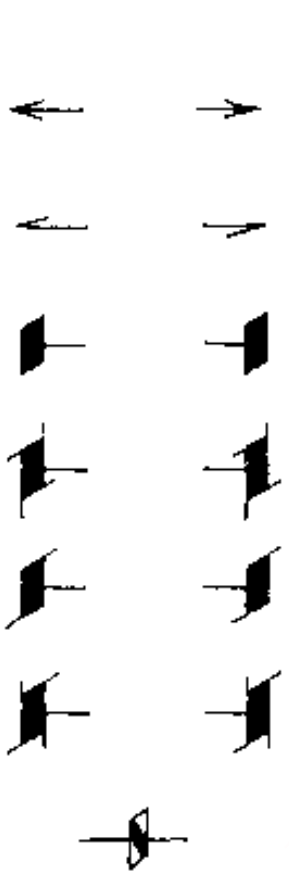



图 I—8—14　晶体结构中所能出现的螺旋轴示意图

上序号即可。如上述对称型$L^4$的圣佛利斯符号为$C_4$，与它对应的六个空间群的圣佛利斯符号分别为$C_4^1$、$C_4^2$、$C_4^3$、$C_4^4$、$C_4^5$、$C_4^6$。

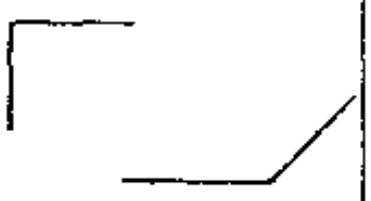
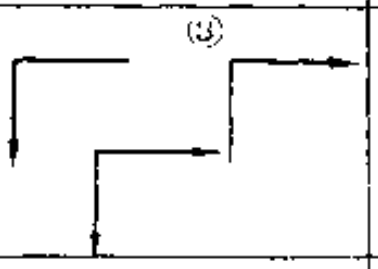
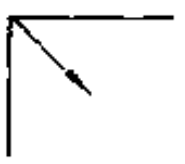
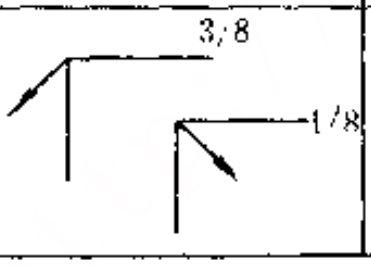
空间群的国际符号包括两个组成部分。前一部分为开头处的大写英文字母，表示格子类型（$P$、$C$（$A$、$B$）、$I$、$F$）；后一部分与对称型的国际符号基本相同，只是其中晶体的某些宏观对称要素的符号需换成相应的内部结构对称要素的符号。如上述对称型4（$L^4$）的相应的六个空间群的国际符号分别为$P4$、$P4_1$、$P4_2$、$P4_3$、$I4$、$I4_1$。

表 Ⅰ—8—2　晶体结构中各种对称轴螺旋轴及部分对称要素组合的图示符号

| 与图面的关系 | 图示符号 | 国际符号 | 与图面的关系 | 图示符号 | 国际符号 | 备　　注 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 与图面垂直 |  | 2<br>$2_1$<br>3<br>$3_1$<br>$3_2$<br>4<br>$4_1$<br>$4_2$<br>$4_3$<br>6<br>$6_1$<br>$6_2$<br>$6_3$<br>$6_4$<br>$6_5$<br>$\bar{1}$<br>$\bar{3}$<br>$\bar{4}$<br>6<br>$2/m$<br>$2_1/m$<br>$4/m$<br>$4_2/m$<br>$6/m$<br>$6_3/m$ | 与图面平行 |  | 2<br>$2_1$<br>4<br>$4_1$<br>$4_2$<br>$4_3$<br>$\bar{4}$ | ① $\bar{1}$等效于对称中心<br>② $\bar{2}$等效于对称面<br>③ 与图面斜交的对称轴、螺旋轴的图示符号仅在等轴晶系之晶体结构投影图中出现 |
| | | | 与图面斜交 |  | 2<br>$2_1$<br>3<br>$3_1$<br>$3_2$<br>$\bar{3}$ | |

表示空间群时，鉴于两种符号各自的特点，一般将两种符号并用。圣佛利斯符号的优点是每一圣佛利斯符号只与一种空间群相对应（参见表Ⅰ—8—5），其缺点是不能直观地看出空间格子的型式和在什么方向存在着什么对称要素。国际符号的优点是能直观地看出空间格子的型式和在什么方向有什么对称要素，其缺点是同一种空间群由于不同的定向以及其他因素可以写成不同的国际符号。如空间群 $D_{2h}^{18}$—*Cmca*，它的国际符号可以写成 *Cmca*、*Abma*、*Ccma*、*Abam*、*Bmab*、*Bbam*等（参见表Ⅰ—8—5），而它的圣佛利斯符号

表 Ⅰ—6—3 晶体结构中的各种对称平面

| 国际符号 | 图示符号[1] | | 滑移的方向及距离 |
|---|---|---|---|
| | 垂直于图面 | 平行于图面 | |
| *m* | —— |  | 无 |
| *a*<br>*b* | ②<br>- - - - |  ③ | *a*/2<br>*b*/2 |
| *c* | ····· | | *c*/2 ④ |
| *n* | ⑤ —·—·— |  | 1/2(*a*+*b*); 1/2(*b*+*c*); 1/2(*a*+*c*);<br>1/2(*a*+*b*+*c*); 1/2(−*a*+*b*+*c*); 1/2(*a*−*b*+*c*);<br>1/2(*a*+*b*−*c*); 在六方格子中可为<br>1/2(2*a*+*b*); 1/2(2*a*+*b*+*c*)等; 在立方面心<br>格子中还可为: 1/4(*a*+2*b*+*c*); 1/4(2*a*+*b*+*c*);<br>1/4(*a*+*b*+2*c*) |
| *d* ⑥ | —·—·—<br>—·—·— |  | 1/4(*a*±*b*); 1/4(*b*±*c*); 1/4(±*a*+*c*);<br>1/4(±*a*±*b*±*c*) |

① 图示符号中的箭头指示滑移方向；

② 当 *c* 轴平行于投影面时，可表示 *c* 滑移面；在平面点阵中还可表示滑移线 *g*；

③ 与②一样，亦可表示 *c* 滑移面

④ 对于三方多面体格子，若按六方格子定向，则沿 *c* 轴滑移1/2*c*；若按菱面体格子三轴定向，则滑移方向与距离为 $\frac{1}{2}(a+b+c)$，此时则变成 *n* 滑移面；

⑤ 当滑移 $\frac{1}{2}(a+b)$时，垂直于图面之 *n* 滑移面的图示符号相同于 *a*、*b* 为"- · - · -"但它们平行于晶胞的对角线方向排布；

⑥ *d* 滑移面仅见于斜方 *F* 格子、四方 *I* 格子，立方 *I* 和立方 *P* 格子中。

却只有一个，即$D_4^8$。所以，当表示一个空间群时常将圣佛利斯符号和国际符号并用。如金红石（$TiO_2$）具$4/mmm$对称型，其空间群可表示为$D_{4h}^{14}$—$P4_2/mnm$。

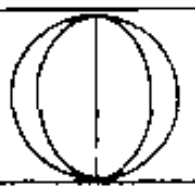
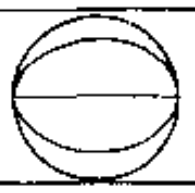
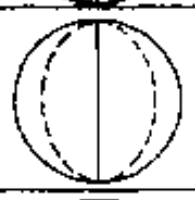
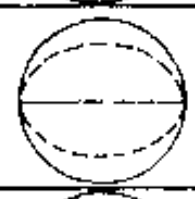
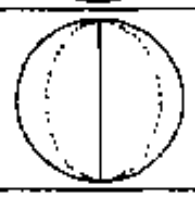
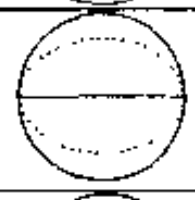
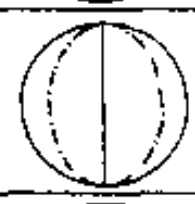
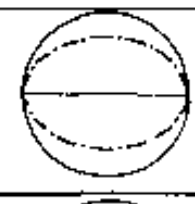
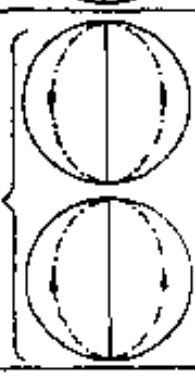
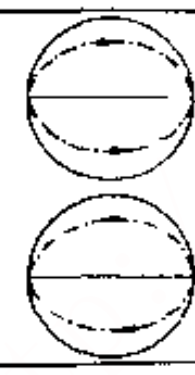
## 五、等 效 点 系

等效点系是指晶体结构中由一原始点经空间群中所有对称要素的作用所推导出来的规则点系。这些点所分布的空间位置称之为等效位置。

对等效点系的描述包括重复点数，魏科夫符号、点位置上的对称性、点的坐标等内容。

一套等效点系在一个单位晶胞中所拥有的等效点的数目称该等效点系的重复点数。对

**表 Ⅰ—8—4　等轴晶系晶体结构中斜交于图面的对称性平面之图示符号**

| 国际符号 | 图示符号 | | 单位晶胞中平移方向及移距 |
|---|---|---|---|
| | 图面垂直于[011]或[01$\bar{1}$] | 图面垂直于[101]或[10$\bar{1}$] | |
| *m* |  |  | 无 |
| *a* 或 *b* |  |  | 沿1, 2[100]；沿1, 2[010] |
| *a* 或 *b* |  |  | 沿1, 2[01$\bar{1}$]或[011]<br>沿1/2[10$\bar{1}$]或[101] |
| *n* |  |  | 沿1/2[111]或[$\bar{1}$11][①] |
| *d* |  |  | 沿1/2[$\bar{1}$1$\bar{1}$]或[11$\bar{1}$]或[$\bar{1}$11]<br>沿1/2[$\bar{1}\bar{1}$1]或[1$\bar{1}$1]或[$\bar{1}\bar{1}$1] |

① 在空间群 $F\,43\,m$、$Fm\,\bar{3}\,m$、$Fd\,\bar{3}\,m$ 中最短的滑移距离分别为 $\frac{1}{4}$[21$\bar{1}$]；$\frac{1}{4}$[211]、$\frac{1}{2}$[12$\bar{1}$]；$\frac{1}{4}$[$\bar{1}$21]

不同的等效点系，分别给予不同的记号如 *a*、*b*、*c*、*d*、*e*、*f*、*g*、*h*、*i*、*j*、*k*，…… 等小写英文字母予以代表，上述代表各套等效点系的符号称为魏科夫（Wyckoff）符号。点位置上的对称性是指该套等效点系的等效点所处位置上环境的对称性（如图Ⅰ—8—15 中 *a*、*b*、*c*、*d* 的等效点位于两个对称面和一个二次轴上）。等效点的坐标是指对一个单位晶胞中的等效点的指标。它与前述的对空间格子中结点的指标方法基本相同，其坐标值以轴单位（*a*、*b*、*c*）的系数形式给出。对于确定的值以分数、小数，0 或 1 来表示；对不确定者则以 *x*、*y*、*z* 表示之。由于对等效点的指标仅局限于一个单位晶胞的范围内，故在坐标值中不可能出现大于 1 的情况（见表Ⅰ—8—6；Ⅰ—8—7）。

现以空间群 $C_{2v}^{1}$—*Pmm* 2 为例。它的等效点系列于表Ⅰ—8—6，图Ⅰ—8—5 为其在（001）面上的投影，图中斜线标出了一个单位晶胞的范围。每两个对称面（实线）的交线为一个二次轴；*a*、*b*、*c*、*d*、*e*、*f*、*g*、*h*、*i* 等分别表示原始点可能的位置。如原始点 *a* 位于两个对称面的交线处，通过晶胞中全部对称要素的作用，可推导出位于晶胞平行 *z* 轴方向的四条棱上的四个点，它们组成一套等效点系，其重复点数为 1，点位置上的对称为 *mm*，坐标为 0, 0, *z*。依此类推，*b*、*c*、*d*、*e*、*f*、*g*、*h*、*i* 各原始点各自都可推导出一套等效点系。

## 表 Ⅰ—8—5　230 种空间群

| 序号 | 圣佛利斯符号 | 国际符号 | 对称型 |
|---|---|---|---|
| 1 | $C_1^1$ | $P\ 1$ | $1\ C_1$ |
| 2 | $C_i^1$ | $P\ \bar{1}$ | $\bar{1}\ C_i$ |
| 3 | $C_2^1$ | $P\ 2$ | |
| 4 | $C_2^2$ | $P\ 2_1$ | $2$ |
| 5 | $C_2^3$ | $C_3(A\ 2,\ I\ 2)$ | $C_2$ |
| 6 | $C_s^1$ | $Pm$ | |
| 7 | $C_s^2$ | $Pc(Pa,\ Pn)$ | |
| 8 | $C_s^3$ | $Cm(Am,\ Im)$ | $m$ |
| 9 | $C_s^4$ | $Cc(Aa,\ Ia)$ | $C_s$ |
| 10 | $C_{2h}^1$ | $P\ 2/m$ | |
| 11 | $C_{2h}^2$ | $P\ 2_1/m$ | |
| 12 | $C_{2h}^3$ | $C\ 2/m(A\ 2/m,\ I\ 2/m)$ | |
| 13 | $C_{2h}^4$ | $P\ 2/c(P\ 2/a,\ P\ 2/n)$ | $2/m$ |
| 14 | $C_{2h}^5$ | $P\ 2_1/c(P\ 2_1/a,\ P\ 2_1/n)$ | $C_{2h}$ |
| 15 | $C_{2h}^6$ | $C\ 2/c(A\ 2/a,\ I\ 2/a)$ | |
| 16 | $D_2^1$ | $P\ 222$ | |
| 17 | $D_2^2$ | $P\ 222_1(P\ 2_122,\ P\ 22_12)$ | |
| 18 | $D_2^3$ | $P\ 2_12_12(P\ 22_12_1,\ P\ 2_122_1)$ | |
| 19 | $D_2^4$ | $P\ 2_12_12_1$ | |
| 20 | $D_2^5$ | $C\ 222_1(A\ 2_122,\ B\ 22_12)$ | $222$ |
| 21 | $D_2^6$ | $C\ 222(A\ 222,\ B\ 222)$ | $D_2$ |
| 22 | $D_2^7$ | $F\ 222$ | |
| 23 | $D_2^8$ | $I\ 222$ | |
| 24 | $D_2^9$ | $I\ 2_12_12_1$ | |
| 25 | $C_{2v}^1$ | $Pmm\ 2$ | |
| 26 | $C_{2v}^2$ | $Pmc\ 2_1(Pcm\ 2_1)$ | |
| 27 | $C_{2v}^3$ | $Pcc\ 2$ | |
| 28 | $C_{2v}^4$ | $Pma\ 2(Pbm\ 2)$ | |
| 29 | $C_{2v}^5$ | $Pca\ 2_1(Pbc\ 2_1)$ | |
| 30 | $C_{2v}^6$ | $Pnc\ 2(Pcn\ 2)$ | |
| 31 | $C_{2v}^7$ | $Pmn\ 2_1(Pnm\ 2_1)$ | |
| 32 | $C_{2v}^8$ | $Pba\ 2$ | $mm\ 2$ |
| 33 | $C_{2v}^9$ | $Pna\ 2_1(Pbn\ 2_1)$ | |
| 34 | $C_{2v}^{10}$ | $Pnn\ 2$ | $C_{2v}$ |
| 35 | $C_{2v}^{11}$ | $Cmm\ 2$ | |
| 36 | $C_{2v}^{12}$ | $Cmc\ 2_1(Ccm\ 2_1)$ | |
| 37 | $C_{2v}^{13}$ | $Ccc\ 2$ | |
| 38 | $C_{2v}^{14}$ | $Amm\ 2\ (Bmm\ 2)$ | |
| 39 | $C_{2v}^{15}$ | $Abm\ 2(Bma\ 2)$ | |
| 40 | $C_{2v}^{16}$ | $Ama\ 2(Bbm\ 2)$ | |
| 41 | $C_{2v}^{17}$ | $Aba\ 2(Bba\ 2)$ | |
| 42 | $C_{2v}^{18}$ | $Fmm\ 2$ | |
| 43 | $C_{2v}^{19}$ | $Fdd\ 2$ | $mm2$ |
| 44 | $C_{2v}^{20}$ | $Imm\ 2$ | |
| 45 | $C_{2v}^{21}$ | $Iba\ 2$ | $C_{2v}$ |
| 46 | $C_{2v}^{22}$ | $Ima\ 2(Ibm\ 2)$ | |
| 47 | $D_{2h}^1$ | $Pmmm$ | |
| 48 | $D_{2h}^2$ | $Pnnn$ | |
| 49 | $D_{2h}^3$ | $Pccm(Pbmb,\ Pmaa)$ | |
| 50 | $D_{2h}^4$ | $Pban(Pcna,\ Pncb)$ | |
| 51 | $D_{2h}^5$ | $Pmma(Pmmb,\ Pmam,\ Pmcm,\ Pbmm,\ Pcmm)$ | |
| 52 | $D_{2h}^6$ | $Pnna(Pnnb,\ Pnan,Pncn,\ Pbnn,\ Pcnn)$ | |
| 53 | $D_{2h}^7$ | $Pmna(Pnmb,Pman,Pncm,\ Pbmn,\ Pcnn)$ | |
| 54 | $D_{2h}^8$ | $Pcca(Pccb,\ Pbab,\ Pbcb,\ Pbaa,\ Pcaa)$ | |
| 55 | $D_{2h}^9$ | $Pbam(Pcma,\ Pmcb)$ | $mmm$ |
| 56 | $D_{2h}^{10}$ | $Pccn(Pbnb,\ Pnaa)$ | |
| 57 | $D_{2h}^{11}$ | $Pbcm(Pcam,Pcmb,Pbma,Pmab,\ Pmca)$ | $D_{2h}$ |
| 58 | $D_{2h}^{12}$ | $Pnnm(Pnmn,\ Pmnn)$ | |
| 59 | $D_{2h}^{13}$ | $Pmmn(Pmnm,\ Pnmm)$ | |
| 60 | $D_{2h}^{14}$ | $Pbcn(Pcan,\ Pbna,\ Pcnb,\ Pnab,\ Pnca)$ | |
| 61 | $D_{2h}^{15}$ | $Pbca(Pcab)$ | |
| 62 | $D_{2h}^{16}$ | $Pnma(Pmnb,\ Pnam,\ Pmcn,\ Pbnm,\ Pcmn)$ | |
| 63 | $D_{2h}^{17}$ | $Cmcm(Ccmm,\ Amma,\ Amam,\ Bmmb,Bbmm)$ | |
| 64 | $D_{2h}^{18}$ | $Cmca\ (Abma,\ Ccma,\ Abam,\ Bmab,\ Bbam)$ | |
| 65 | $D_{2h}^{19}$ | $Cmmm(Ammm,Bmmm)$ | |
| 66 | $D_{2h}^{20}$ | $Cccm(Amaa,\ Bbmb)$ | |
| 67 | $D_{2h}^{21}$ | $Cmma(Abmm,\ Bmam)$ | |
| 68 | $D_{2h}^{22}$ | $Ccca(Abaa,\ Bbab)$ | |
| 69 | $D_{2h}^{23}$ | $Fmmm$ | |
| 70 | $D_{2h}^{24}$ | $Fddd$ | |
| 71 | $D_{2h}^{25}$ | $Immm$ | |
| 72 | $D_{2h}^{26}$ | $Ibam\ (Ibma,\ Imaa)$ | |
| 73 | $D_{2h}^{27}$ | $Ibca$ | |
| 74 | $D_{2h}^{28}$ | $Imma(Imam,Ibmm)$ | |
| 75 | $C_4^1$ | $P\ 4$ | $4$ |
| 76 | $C_4^2$ | $P\ 4_1$ | |
| 77 | $C_4^3$ | $P\ 4_2$ | $C_4$ |

续表

| 序号 | 圣佛利斯符号 | 国际符号 | 对称型 |
|---|---|---|---|
| 78 | $C_4^4$ | $P4_3$ | 4 |
| 79 | $C_4^5$ | $I4_3$ | $C_4$ |
| 80 | $C_4^6$ | $I4_1$ | |
| 81 | $S_4^1$ | $P\bar{4}$ | $\bar{4}$ |
| 82 | $S_4^2$ | $I\bar{4}$ | $S_4$ |
| 83 | $C_{4h}^1$ | $P4/m$ | 4/m |
| 84 | $C_{4h}^2$ | $P4_2/m$ | |
| 85 | $C_{4h}^3$ | $P4/n$ | $C_{4h}$ |
| 86 | $C_{4h}^4$ | $P4_2/n$ | |
| 87 | $C_{4h}^5$ | $I4/m$ | |
| 88 | $C_{4h}^6$ | $I4/a$ | |
| 89 | $D_4^1$ | $P422$ | 422 |
| 90 | $D_4^2$ | $P42_12$ | |
| 91 | $D_4^3$ | $P4_122$ | |
| 92 | $D_4^4$ | $P4_12_12$ | |
| 93 | $D_4^5$ | $P4_222$ | |
| 94 | $D_4^6$ | $P4_22_12$ | $D_4$ |
| 95 | $D_4^7$ | $P4_322$ | |
| 96 | $D_4^8$ | $P4_32_12$ | |
| 97 | $D_4^9$ | $I422$ | |
| 98 | $D_4^{10}$ | $I4_122$ | |
| 99 | $C_{4v}^1$ | $P4mm$ | 4mm |
| 100 | $C_{4v}^2$ | $P4bm$ | |
| 101 | $C_{4v}^3$ | $P4_2cm$ | |
| 102 | $C_{4v}^4$ | $P4_2nm$ | |
| 103 | $C_{4v}^5$ | $P4cc$ | |
| 104 | $C_{4v}^6$ | $P4nc$ | |
| 105 | $C_{4v}^7$ | $P4_2mc$ | $C_{4v}$ |
| 106 | $C_{4v}^8$ | $P4_2bc$ | |
| 107 | $C_{4v}^9$ | $I4mm$ | |
| 108 | $C_{4v}^{10}$ | $I4cm$ | |
| 109 | $C_{4v}^{11}$ | $I4_1md$ | |
| 110 | $C_{4v}^{12}$ | $I4_1cd$ | |
| 111 | $D_{2d}^1$ | $P\bar{4}2m$ | $\bar{4}2m$ |
| 112 | $D_{2d}^2$ | $P\bar{4}2c$ | |
| 113 | $D_{2d}^3$ | $P\bar{4}2_1m$ | |
| 114 | $D_{2d}^4$ | $P\bar{4}2_1c$ | |
| 115 | $D_{2d}^5$ | $P\bar{4}m2$ | |
| 116 | $D_{2d}^6$ | $P\bar{4}c2$ | |
| 117 | $D_{2d}^7$ | $P\bar{4}b2$ | $D_{2d}$ |
| 118 | $D_{2d}^8$ | $P\bar{4}n2$ | |
| 119 | $D_{2d}^9$ | $I\bar{4}m2$ | |
| 120 | $D_{2d}^{10}$ | $I\bar{4}c2$ | |
| 121 | $D_{2d}^{11}$ | $I\bar{4}2m$ | $\bar{4}2m$ |
| 122 | $D_{2d}^{12}$ | $I\bar{4}2d$ | $D_{2d}$ |
| 123 | $D_{4h}^1$ | $P4/mmm$ | 4/mmm |
| 124 | $D_{4h}^2$ | $P4/mcc$ | |
| 125 | $D_{4h}^3$ | $P4/nbm$ | |
| 126 | $D_{4h}^4$ | $P4/nnc$ | |
| 127 | $D_{4h}^5$ | $P4/mbm$ | |
| 128 | $D_{4h}^6$ | $P4/mnc$ | |
| 129 | $D_{4h}^7$ | $P4/nmm$ | |
| 130 | $D_{4h}^8$ | $P4/ncc$ | |
| 131 | $D_{4h}^9$ | $P4_2/mmc$ | |
| 132 | $D_{4h}^{10}$ | $P4_2/mcm$ | |
| 133 | $D_{4h}^{11}$ | $P4_2/nbc$ | $D_{4h}$ |
| 134 | $D_{4h}^{12}$ | $P4_2/nnm$ | |
| 135 | $D_{4h}^{13}$ | $P4_2/mbc$ | |
| 136 | $D_{4h}^{14}$ | $P4_2/mnm$ | |
| 137 | $D_{4h}^{15}$ | $P4_2/nmc$ | |
| 138 | $D_{4h}^{16}$ | $P4_2/ncm$ | |
| 139 | $D_{4h}^{17}$ | $I4/mmm$ | |
| 140 | $D_{4h}^{18}$ | $I4/mcm$ | |
| 141 | $D_{4h}^{19}$ | $I4_1/amd$ | |
| 142 | $D_{4h}^{20}$ | $I4_1/acd$ | |
| 143 | $C_3^1$ | $P3$ | 3 |
| 144 | $C_3^2$ | $P3_1$ | $C_3$ |
| 145 | $C_3^3$ | $P3_2$ | |
| 146 | $C_3^4$ | $R3$ | |
| 147 | $C_{3i}^1$ | $P\bar{3}$ | $\bar{3}$ |
| 148 | $C_{3i}^2$ | $R\bar{3}$ | $C_{3i}$ |
| 149 | $D_3^1$ | $P312$ | 32 |
| 150 | $D_3^2$ | $P321$ | |
| 151 | $D_3^3$ | $P3_112$ | |
| 152 | $D_3^4$ | $P3_121$ | $D_3$ |
| 153 | $D_3^5$ | $P3_212$ | |
| 154 | $D_3^6$ | $P3_221$ | |
| 155 | $D_3^7$ | $R32$ | |
| 156 | $C_{3v}^1$ | $P3m1$ | 3m |
| 157 | $C_{3v}^2$ | $P31m$ | |
| 158 | $C_{3v}^3$ | $P3c1$ | $C_{3v}$ |
| 159 | $C_{3v}^4$ | $P31c$ | |
| 160 | $C_{3v}^5$ | $R3m$ | |
| 161 | $C_{3v}^6$ | $R3c$ | |

续表

| 序号 | 圣佛利斯符号 | 国际符号 | 对称型 |
|---|---|---|---|
| 162 | $D_{3d}^{1}$ | $P\bar{3}1\,m$ | |
| 163 | $D_{3d}^{2}$ | $P\bar{3}1\,c$ | |
| 164 | $D_{3d}^{3}$ | $P\bar{3}\,m\,1$ | $3\,m$ |
| 165 | $D_{3d}^{4}$ | $P\bar{3}\,c\,1$ | $D_{3d}$ |
| 166 | $D_{3d}^{5}$ | $R\bar{3}\,m$ | |
| 167 | $D_{3d}^{6}$ | $R\bar{3}\,c$ | |
| 168 | $C_{6}^{1}$ | $P\,6$ | |
| 169 | $C_{6}^{2}$ | $P\,6_1$ | |
| 170 | $C_{6}^{3}$ | $P\,6_5$ | 6 |
| 171 | $C_{6}^{4}$ | $P\,6_2$ | $C_6$ |
| 172 | $C_{6}^{5}$ | $P\,6_4$ | |
| 173 | $C_{6}^{6}$ | $P\,6_3$ | |
| 174 | $C_{3h}^{1}$ | $P\bar{6}$ | $\bar{6}$ $C_{3h}$ |
| 175 | $C_{6h}^{1}$ | $P\,6/m$ | $6/m$ |
| 176 | $C_{6h}^{2}$ | $P\,6_3/m$ | $C_{6h}$ |
| 177 | $D_{6}^{1}$ | $P\,622$ | |
| 178 | $D_{6}^{2}$ | $P\,6_122$ | |
| 179 | $D_{6}^{3}$ | $P\,6_522$ | 622 |
| 180 | $D_{6}^{4}$ | $P\,6_222$ | $D_6$ |
| 181 | $D_{6}^{5}$ | $P\,6_422$ | |
| 182 | $D_{6}^{6}$ | $P\,6_322$ | |
| 183 | $C_{6v}^{1}$ | $P\,6\,mm$ | |
| 184 | $C_{6v}^{2}$ | $P\,6\,cc$ | $6\,mm$ |
| 185 | $C_{6v}^{3}$ | $P\,6_3cm$ | $C_{6v}$ |
| 186 | $C_{6v}^{4}$ | $P\,6_3mc$ | |
| 187 | $D_{3h}^{1}$ | $P\bar{6}\,m\,2$ | |
| 188 | $D_{3h}^{2}$ | $P\bar{6}\,c\,2$ | $\bar{6}2\,m$ |
| 189 | $D_{3h}^{3}$ | $P\bar{6}2\,m$ | $D_{3h}$ |
| 190 | $D_{3h}^{4}$ | $P\bar{6}2\,c$ | |
| 191 | $D_{6h}^{1}$ | $P\,6/mmm$ | |
| 192 | $D_{6h}^{2}$ | $P\,6/mcc$ | $6/mmm$ |
| 193 | $D_{6h}^{3}$ | $P\,6_3/mcm$ | $D_{6h}$ |
| 194 | $D_{6h}^{4}$ | $P\,6_3/mmc$ | |

| 序号 | 圣佛利斯符号 | 国际符号 | 对称型 |
|---|---|---|---|
| 195 | $T^{1}$ | $P\,23$ | |
| 196 | $T^{2}$ | $F\,23$ | 23 |
| 197 | $T^{3}$ | $I\,23$ | |
| 198 | $T^{4}$ | $P\,2_13$ | $T$ |
| 199 | $T^{5}$ | $I\,2_13$ | |
| 200 | $T_{h}^{1}$ | $Pm\,3$ | |
| 201 | $T_{h}^{2}$ | $Pn\,3$ | |
| 202 | $T_{h}^{3}$ | $Fm\,3$ | $m\,3$ |
| 203 | $T_{h}^{4}$ | $Fd\,3$ | $T_h$ |
| 204 | $T_{h}^{5}$ | $Im\,3$ | |
| 205 | $T_{h}^{6}$ | $Pa\,3$ | |
| 206 | $T_{h}^{7}$ | $Ia\,3$ | |
| 207 | $O^{1}$ | $P\,432$ | |
| 208 | $O^{2}$ | $P\,4_232$ | |
| 209 | $O^{3}$ | $F\,432$ | 432 |
| 210 | $O^{4}$ | $F\,4_132$ | $O$ |
| 211 | $O^{5}$ | $I\,432$ | |
| 212 | $O^{6}$ | $P\,4_332$ | |
| 213 | $O^{7}$ | $P\,4_132$ | |
| 214 | $O^{8}$ | $I\,4_132$ | |
| 215 | $T_{d}^{1}$ | $P\bar{4}3\,m$ | |
| 216 | $T_{d}^{2}$ | $F\bar{4}3\,m$ | |
| 217 | $T_{d}^{3}$ | $I\bar{4}3\,m$ | $4\bar{3}\,m$ |
| 218 | $T_{d}^{4}$ | $P\bar{4}3\,n$ | $T_d$ |
| 219 | $T_{d}^{5}$ | $F\bar{4}3\,c$ | |
| 220 | $T_{d}^{6}$ | $I\bar{4}3\,d$ | |
| 221 | $O_{h}^{1}$ | $Pm\bar{3}\,m$ | |
| 222 | $O_{h}^{2}$ | $Pn\bar{3}\,n$ | |
| 223 | $O_{h}^{3}$ | $Fm\bar{3}\,n$ | |
| 224 | $O_{h}^{4}$ | $Pn\bar{3}\,m$ | $m\bar{3}\,m$ |
| 225 | $O_{h}^{5}$ | $Fm\bar{3}\,m$ | |
| 226 | $O_{h}^{6}$ | $Fm\bar{3}\,c$ | $O_h$ |
| 227 | $O_{h}^{7}$ | $Fd\bar{3}\,m$ | |
| 228 | $O_{h}^{8}$ | $Fd\bar{3}\,c$ | |
| 229 | $O_{h}^{9}$ | $Im\bar{3}\,m$ | |
| 230 | $O_{h}^{10}$ | $Ia\bar{3}\,d$ | |

等效点系与空间群的关系可与宏观晶体中的单形与对称型的关系相类比。在单形中，据晶面与对称要素的关系有一般形和特殊形之分。相似地，等效点系可有特殊等效点系（等效点均位于空间群中的不包含平移轴的一个或几个对称要素位置上(如图Ⅰ—8—15和表Ⅰ—8—5中的$a$、$b$、$c$、$d$、$e$、$f$、$g$、$h$诸等效点系))和一般等效点系（等效点不位于对称要素的位置上，如图Ⅰ—8—15，表Ⅰ—8—6中的$i$等效点系）之分。一般等效点系对称程度最低（点位置上的对称总是1），而重复点数总是最多。

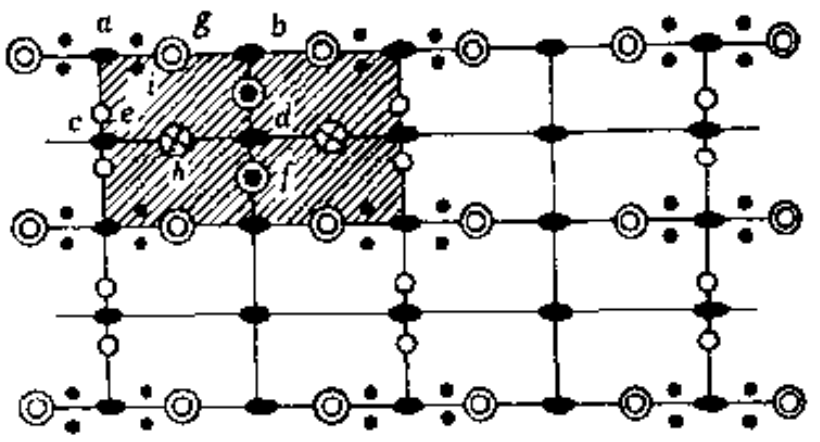



图 Ⅰ—8—15 空间群$C_{2v}^{1}$—$Pmm2$及其等效点系

表 Ⅰ—8—6 空间群$C_{2v}^{1}$—$Pmm2$ 的等效点系

| 重复点数 | Wyckoff 符号 | 点位置上的对称 | 等效点的坐标 |
|---|---|---|---|
| 4 | $i$ | 1 | $x,y,z;\bar{x},\bar{y},z;x,\bar{y},z;\bar{x},y,z$ |
| 2 | $h$ | $m$ | $\frac{1}{2},y,z;\frac{1}{2},\bar{y},z$ |
| 2 | $g$ | $m$ | $0,y,z;0,\bar{y},z$ |
| 2 | $f$ | $m$ | $x,\frac{1}{2},z;\bar{x},\frac{1}{2},z$ |
| 2 | $e$ | $m$ | $x,0,z;\bar{x},0,z$ |
| 1 | $d$ | $m\,m$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ |
| 1 | $c$ | $m\,m$ | $\frac{1}{2},0,z$ |
| 1 | $b$ | $m\,m$ | $0,\frac{1}{2},z$ |
| 1 | $a$ | $m\,m$ | $0,0,z$ |

230种空间群的等效点系可在X射线结晶学国际表A卷（International Table for X-Ray Crystallography Vol. A）中查阅到。

在晶体结构中，质点（原子、离子或分子）只能按等效点的位置分布。一般情况下，每一种质点（原子、离子或分子）各自占据一组或几组等效位置；不同种的质点不能共同占据同一套等效位置。当一晶体的宏观对称、物理性质及化学成分等已知，且已确定了其晶胞参数、空间群而需解析晶体结构（即确定该晶体中各种质点的占位情况）或为了某种目的需深入讨论晶体结构中质点的占位情况时，就必须应用等效点系的理论和知识。等效点系的理论，从几何方面解决了晶体结构中质点在空间分布的规律性问题。

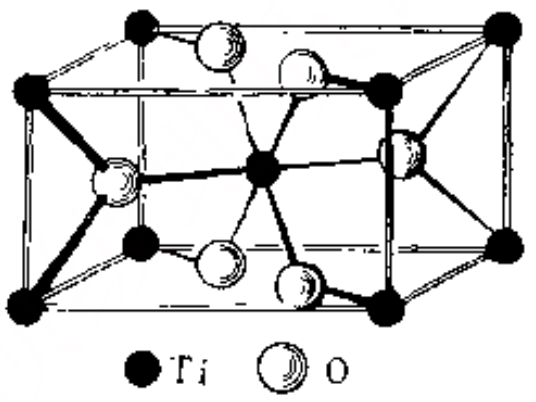



图 Ⅰ—8—16 金红石的晶体结构

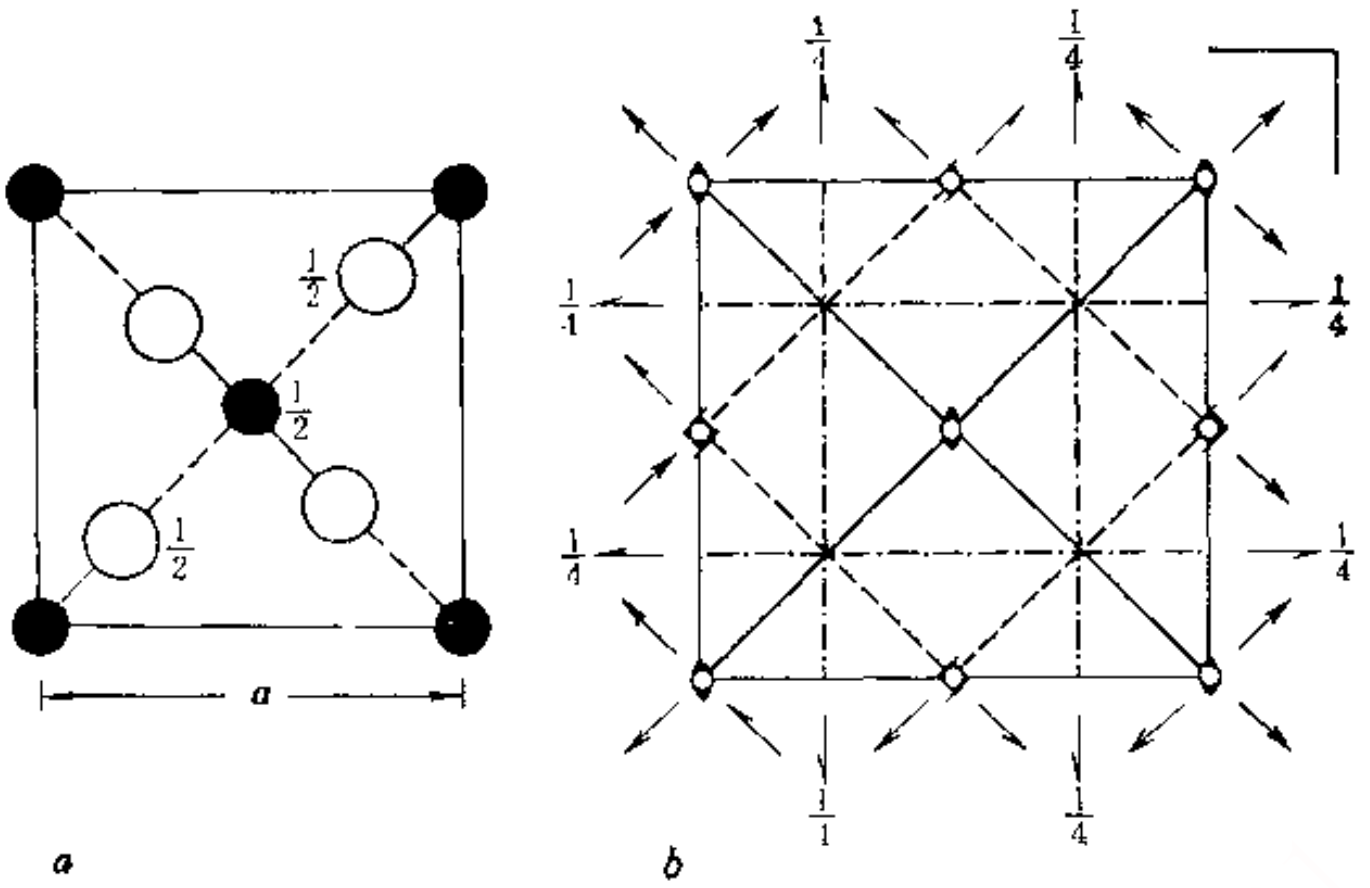
以金红石（$TiO_2$）为例。其对称型为 4 /$mmm$（$D_{4h}$），空间群为$D_{4h}^{14}$—$P4_2/mnm$，晶体结构如图Ⅰ—8—16所示。其晶体结构在(001)面上的投影及空间群沿$C(Z)$轴的投影如图Ⅰ—8—17所示。表Ⅰ—8—7列出了空间群$D_{4h}^{14}$—$P4_2/mnm$的等效点系。

经研究，已知金红石的空间群、晶胞参数且已知在其晶胞中有 4 个$O^{2-}$；2 个$Ti^{4+}$，据等效点系理论：$Ti^{4+}$应占据空间群$P4_2/mnm$的等效点系中重复点数为 2 的某套等效点的位

**表 Ⅰ—8—7　空间群 $D_{4h}^{14}$—$P4_2/mnm$ 的等效点系**

| 重复点数 | Wyckoff符号 | 点位置上的对称性 | 等效点的坐标 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | $k$ | 1 | $x,y,z$<br>$y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$<br>$y,x,\bar{z}$　$\bar{y},\bar{x},\bar{z}$<br>$y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$<br>$\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ | $\bar{x},\bar{y},z$<br>$\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$<br>$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$<br>$\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$<br>$\bar{y},\bar{x},z$ | $\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$<br>$x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$<br>$x,y,\bar{z}$<br>$x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$<br>$y,x,z$ | |
| 8 | $j$ | $..m$ | $x,x,z$<br>$x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$<br>$x,x,\bar{z}$　$\bar{x},\bar{x},z$ | $\bar{x},\bar{x},z$<br>$\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ | $\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$<br>$\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$ | |
| 8 | $i$ | $m..$ | $x,y,0$<br>$y+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$<br>$y,x,0$　$\bar{y},\bar{x},0$ | $\bar{x},\bar{y},0$<br>$\bar{x}+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\bar{y}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$<br>$x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | |
| 8 | $h$ | $2..$ | $0,\frac{1}{2},z$　$0,\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$<br>$0,\frac{1}{2},\bar{z}$　$0,\frac{1}{2},\bar{z}$ | $\frac{1}{2},0,\bar{z}+\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},0,\bar{x}$<br>$\frac{1}{2},0,z+\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},0,x$ | | |
| 4 | $g$ | $m.2m$ | $x,\bar{x},0$　$\bar{x},x,0$ | $x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$　$\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | | |
| 4 | $f$ | $m.2m$ | $x,x,0$　$\bar{x},\bar{x},0$ | $\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$　$x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | | |
| 4 | $e$ | $2.mm$ | $0,0,z$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}$　$0,0,\bar{z}$ | | |
| 4 | $d$ | $\bar{4}$ | $0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$　$0,\frac{1}{2},\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{2},0,\frac{1}{4}$　$\frac{1}{2},0,\frac{5}{4}$ | | |
| 4 | $c$ | $2/m..$ | $0,\frac{1}{2},0$　$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},0,0$ | | |
| 2 | $b$ | $m.mm$ | $0,0,\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ | | | |
| 2 | $a$ | $m.mm$ | $0,0,0$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | | | |

置，而$O^{2-}$则应占据重复点数为4的某套等效点的位置。经进一步的晶体化学分析和实验证实：金红石（$TiO_2$）晶体结构中$Ti^{4+}$占据魏科夫符号为$a$的一套等效点的位置，其坐标为：0,0,0；1/2，1/2，1/2；$O^{2-}$占据魏科夫符号为$f$的一套等效点的位置，其坐标为：$x$，$x,0$；$\bar{x},\bar{x},0$；$\bar{x}+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x$；$x+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$；（实验测得$x=0.33$）。由于在单位晶胞中有两个$Ti^{4+}$和四个$O^{2-}$，即为$2(TiO_2)$，故$Z=2$。这里，$Z$被定义为单位晶胞中所含的相当于化学式的“分子数”。




a　　b

图 Ⅰ—8—17　金红石晶体结构及其空间群沿 $c$ 轴的投影

$a$．晶体结构在（001）面上的投影图（白球和黑球分别代表$O^{2-}$和$Ti^{4+}$；数字为离子所在的高度，以 $c$为 1）；$b$．$P4_2/mnm$空间群的投影图

## 六、晶　格　缺　陷

晶格缺陷是指在晶体结构中的局部范围内，质点排列偏离了格子构造规律的现象。

在实际晶体中，由于内部质点的热振动以及受到辐射、应力作用等原因，而普遍存在着晶格缺陷。

晶格缺陷按其在晶体结构中分布的几何特点可分为点缺陷、线缺陷、面缺陷、体缺陷四种类型。因体缺陷主要是指晶体中的细微包裹体面可在其它有关章节中讨论，故一般情况下晶格缺陷主要指的是前三种类型，现分述如下。

**1．点缺陷**

点缺陷是发生在一个或若干个质点范围内所形成的晶格缺陷。最常见的点缺陷表现形式有下列几种。

1）空位　晶格中应有质点占据的位置因缺失质点而造成 空位。如图Ⅰ—8—18 中的 $V_m$和 $2V_m$分别为单个质点的空位和两个质点的双空位。

2）填隙　在晶体结构中正常排列的质点之间，存在多余的质点填充晶格空隙的现象（图Ⅰ—8—18中的$M_i$）。这种填隙的质点既可以是晶体自身固有成分中的质点，也可 为其他杂质成分的质点。当填隙质点为晶体本身固有成分中的质点时，它可具与其正常的晶格位置不相符的配位数。如在NaCl晶体中，填隙离子$Na^+$的配位数不为正常的 6 而为 4 。

3）替位　杂质成分的质点代替了晶体本身固有成分的质点，并占据了被替代质点的晶格位置（图Ⅰ—8—18中的$M$）的现象。由于替位与被替位质点间的半径、电 价 等方面存在差异，因而可造成不同形式、程度不等的晶格畸变（图Ⅰ—8—19）。

晶体结构中若产生其本身固有成分质点的空位或填隙都可造成晶 体 结 构 的总电价失衡。如NaCl晶体中$Cl^-$的空位可造成正电荷过剩；$Na^+$的空位则造成负电荷过剩：而$Cl^-$或

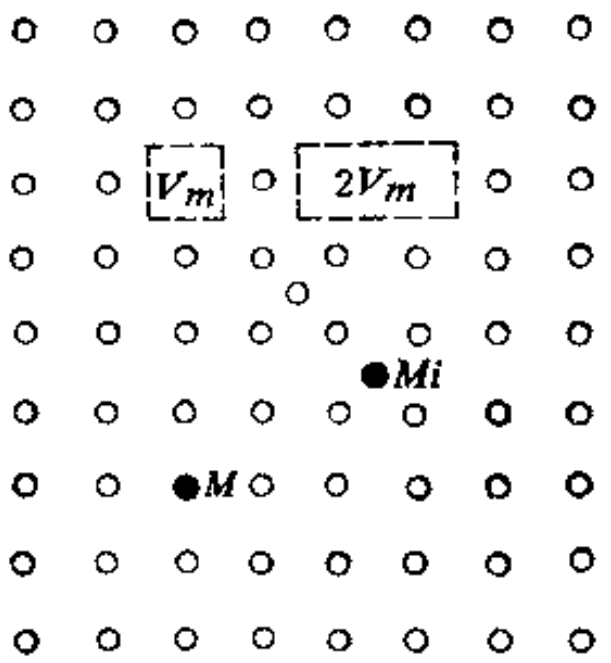



图 Ⅰ—8—18 点缺陷的主要表现形式
$V_m$.空位；$2V_m$.双空位；$M_i$.填隙质点；
M.替位质点

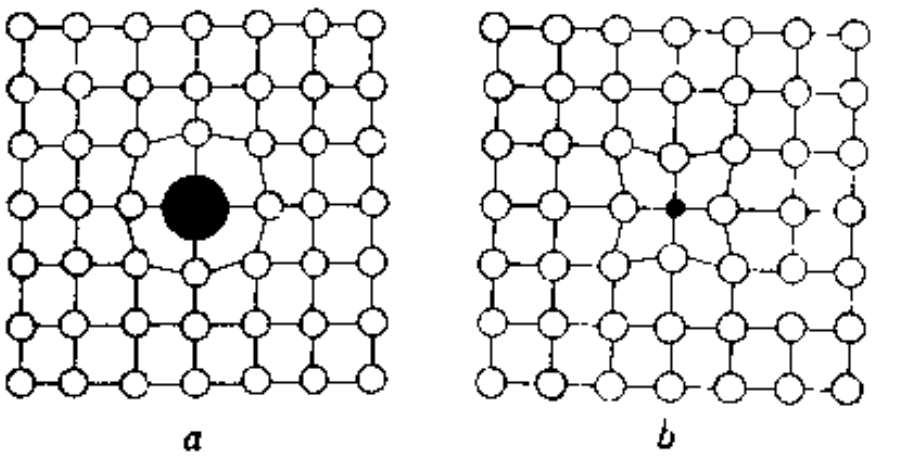



图 Ⅰ—8—19 替位所造成的晶格缺陷（畸变）
a，替位质点的半径大于被替位质点的半径；b，替位质点的半径小于被替位质点的半径。
图中圆圈代表晶体本身固有成分中的质点黑球表示替位质点（杂质）

$Na^+$的填隙可分别造成负、正电荷的过剩。为保持晶体结构总的电价平衡，当晶体结构中产生一个(些)点缺陷时，往往会同时伴随另一个(些)点缺陷的产生。

当晶格中某质点脱离原结构位置而成为填隙质点时，为保持总电价平衡，该质点的原位置形成空位；此时，空位和填隙同时产生且数目相等，这种类型的缺陷首先由弗伦克尔（Frenkel，1926）提出，故称之为弗伦克尔缺陷（Frenkel defect，如图Ⅰ—8—20*a*所示）。当晶体为保持总电价平衡，其本身固有成分中阳、阴离子的空位同时成对出现，这种形式的缺陷称之为肖特基缺陷（Schottky defect，如图Ⅰ—8—20*b*所示）。如晶体固有成分中的阳、阴离子填隙同时成对出现，这种现象则称之为肖特基缺陷的反型体（antipode of Schottky defect，如图Ⅰ—8—20*c*中所示）。

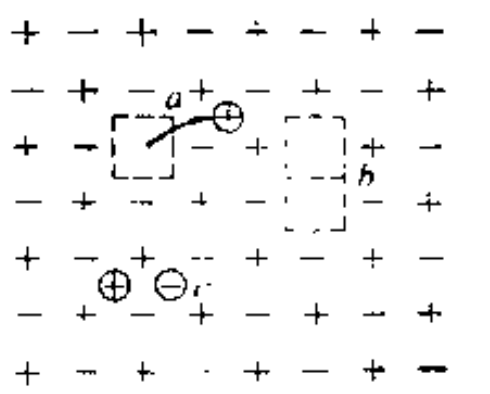



图 Ⅰ—8—20 弗伦克尔缺陷（*a*）和肖特基缺陷（*b*）及肖特基缺陷的反型体（*c*）
+代表阳离子；－代表阴离子；□代表空位；○代表填隙

热运动和能量的起伏使晶体中点缺陷不断产生、运动；也不断消失。在一定的温度条件下，单位时间内产生、消失的空位或填隙的数量具一定的平衡关系。弗伦克尔和肖特基缺陷及其反型体的最大特点之一是它们的产生主要与热力学条件有关，它们可以在热力学平衡的晶体中存在，是热力学稳定的缺陷，故又可称之为热缺陷。

弗伦克尔，肖特基缺陷及其反型体不会使晶体的化学成分发生变化。其阴、阳离子数服从严格的化学当量比例关系。但在另一些晶体中，点缺陷的产生则与晶体在成分上不符合化学当量比例有关。这类点缺陷称之为非化学当量比缺陷。如磁黄铁矿（$Fe_{1-x}S$），由于其中的Fe既可呈$Fe^{2+}$也可呈$Fe^{3+}$为保持电荷平衡，晶格产生空位而形成晶格缺陷。但若将磁黄铁矿中的呈$Fe^{2+}$的Fe看为它本身的固有成分，而将呈$Fe^{3+}$的Fe视为代替$Fe^{2+}$的杂质，则所形成的点缺陷可视为以替位的方式所产生的点缺陷。

在离子晶格中，点缺陷还可俘获电子或空穴。当光波入射晶体中时，可使电子发生迁移并与缺陷发生作用、吸收某些波长的光波的能量而呈色。这种能吸收某些光波能量而使晶体呈色的点缺陷又称之为色心。

**2．线缺陷**

线缺陷是指：在晶体内部结构中沿某条线（行列）方向上的周围局部范围内所产生的晶格缺陷。它的表现形式主要是位错。

位错（dislocation）是指在晶体中的某些区域内，一列或数列质点发生有规律的错乱排列现象。它可视为在应力作用下晶格中的一部分沿一定的面网相对于另一部分的局部滑动而造成的结果。滑动面的终止线，即滑动部分和未滑动部分的分界线称位错线（见图Ⅰ—8—22中的$AB$线）。虽然位错存在着多种复杂的形式，但最简单的位错线为直线。

由于位错可视为晶格的局部滑动造成的，因此可借用晶格滑动的矢量来表征位错。1939年柏格斯（Burgers）提出用晶格滑动的矢量来表示位错的特征，此矢量称柏氏矢量，以符号$b$表示。确定柏氏矢量的方法是：围绕位错线，避开位错畸变区，按逆时方向作一适当大小的封闭回路即柏氏回路。以结点间距为量步单位，按顺序记录每一方向上的步数。然后在同种无位错的晶格中作同样的回路，即使回路运行的方向和量步单位及同一方向上所量的步数与前述回路成全相同，则后一回路不能闭合。此时自终点向起点所引的矢量即为位错的柏氏矢量。如图Ⅰ—8—21中$b$、$d$为两种有位错的晶格；$a$、$c$为分别与$b$、$d$所对应的同种无位错的晶格。在$b$、$d$图中以$M$为起点顺序至$N$至$O$至$P$（至$R$）最后回到$Q$（终点）或$M$（此时$Q$与$M$重合）处即构成一柏氏回路。然后在图$a$、$c$中作与图$b$、$d$中所对应的相同回路（$M\rightarrow N\rightarrow O\rightarrow P\rightarrow(R)\rightarrow Q$）此时终点$Q$与起点$M$不能重合，即不能形成封闭回路。其闭合差——自终点$Q$至起点$M$所引的矢量$\boldsymbol{b}$即为位错的柏氏矢量。

柏氏矢量是位错与其它晶格缺陷区分的标志（其它缺陷无柏氏矢量）。据柏氏矢量与位错线的关系，可将位错分为刃位错、螺旋位错及混合位错等类型。现分述如下。

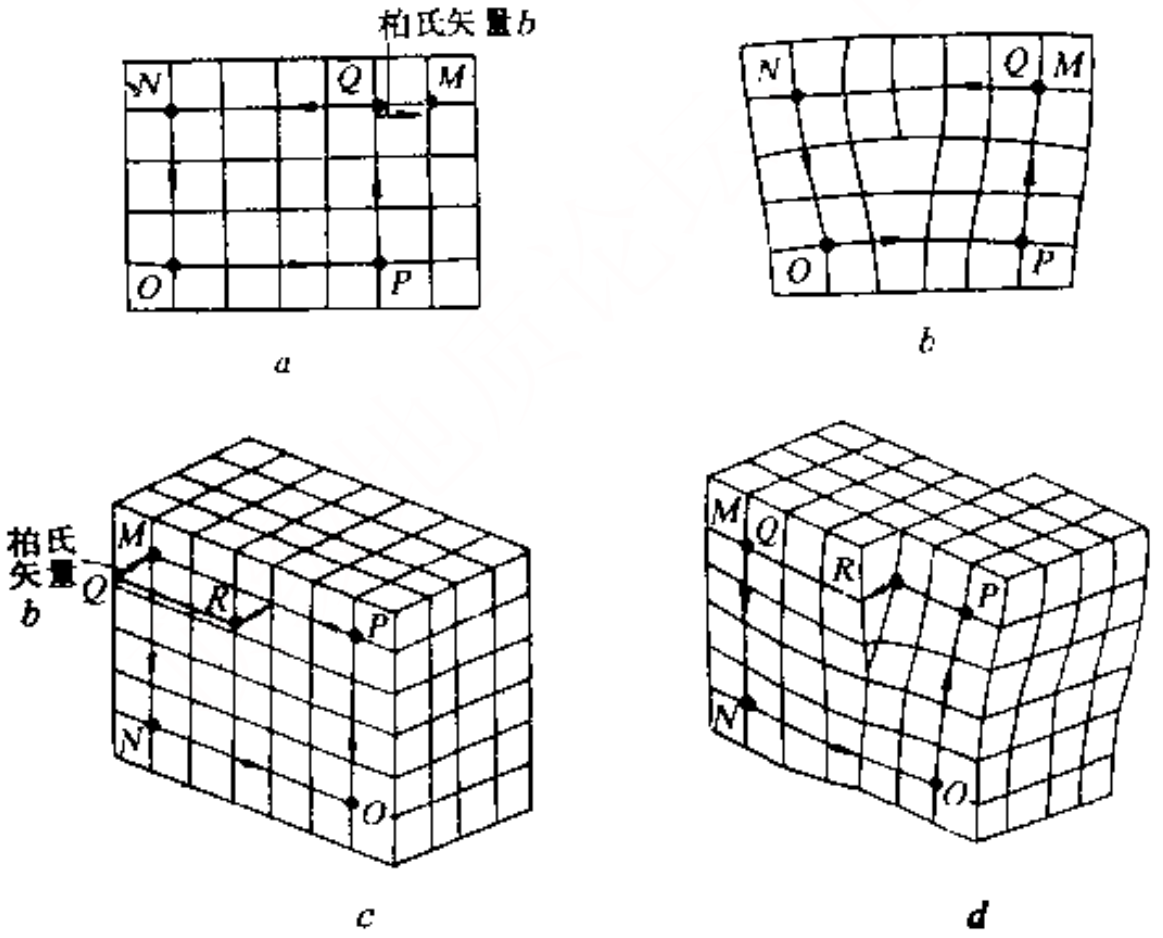



图 Ⅰ—8—21 刃位错柏氏矢量的确定（$a$）（$b$）及螺旋位错柏氏矢量确定（$c$）（$d$）之图解

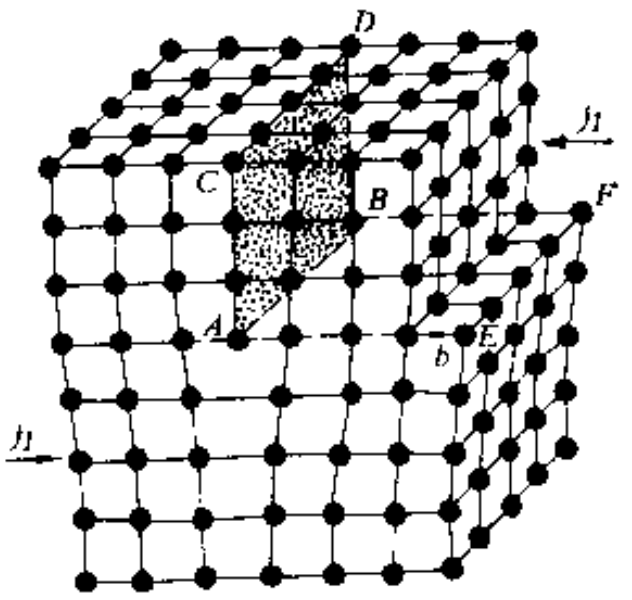



图 Ⅰ—8—22 具刃位错的晶格示意图

图中$AB$为位错线，$b$为柏氏矢量

1）刃位错　是指位错线与柏氏矢量($b$)垂直的位错。图Ⅰ—8—22为一具刃位错的晶体结构示意图。图中可见该晶格的上半部分相对于下半部分产生局部滑动，结果在晶格的上半部分多挤出了半层面网（$ABCD$面），它犹如一片刀刃插入晶格中直至滑动面（$ABEF$面）为止。在“刀刃”周围局部范围内，质点排列偏离格子构造规律，而在稍远处，质点仍按格子构造规律排列。这个“多余”的半层面网（$ABCD$面）与滑动面（$ABEF$面）的交线（$AB$线段）即为位错线。

2）螺旋位错　指位错线平行于柏氏矢量的位错。图Ⅰ—8—23为一具螺旋位错的晶格示意图。晶格前半部分的上、下部分相对滑动。滑动面即为图中的$ABCD$平面，其滑动面的终止线——$AB$即为位错线。在$AB$线段与$CD$线段之间的区域内，质点的排列偏离格子构造规律，而在其他区域仍规则排列。与刃位错（参见图Ⅰ—8—22）不同，螺旋位错的柏氏矢量$b$与位错线$AB$平行，且没有挤进一层面网。若以位错线$AB$为轴线，绕此轴在晶格的右表面绕行一周（$E\rightarrow F\rightarrow G\rightarrow H\rightarrow I\rightarrow C$）则面网增高一结点间距（$EC$）。这正是一螺旋面的特点，螺旋位错一名即由此而来。

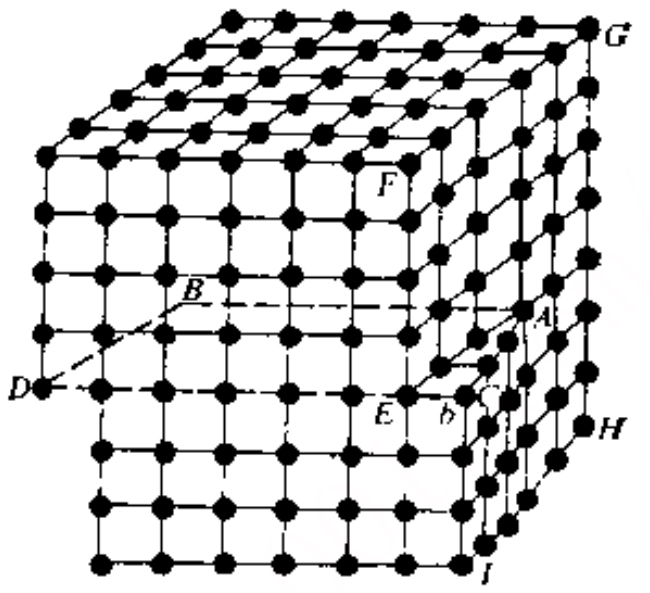



图　Ⅰ—8—23　具螺旋位错的晶格示意图

$AB$为位错线；$b$为柏氏矢量

3）混合位错　为柏氏矢量与位错线既不平行也不垂直的位错。

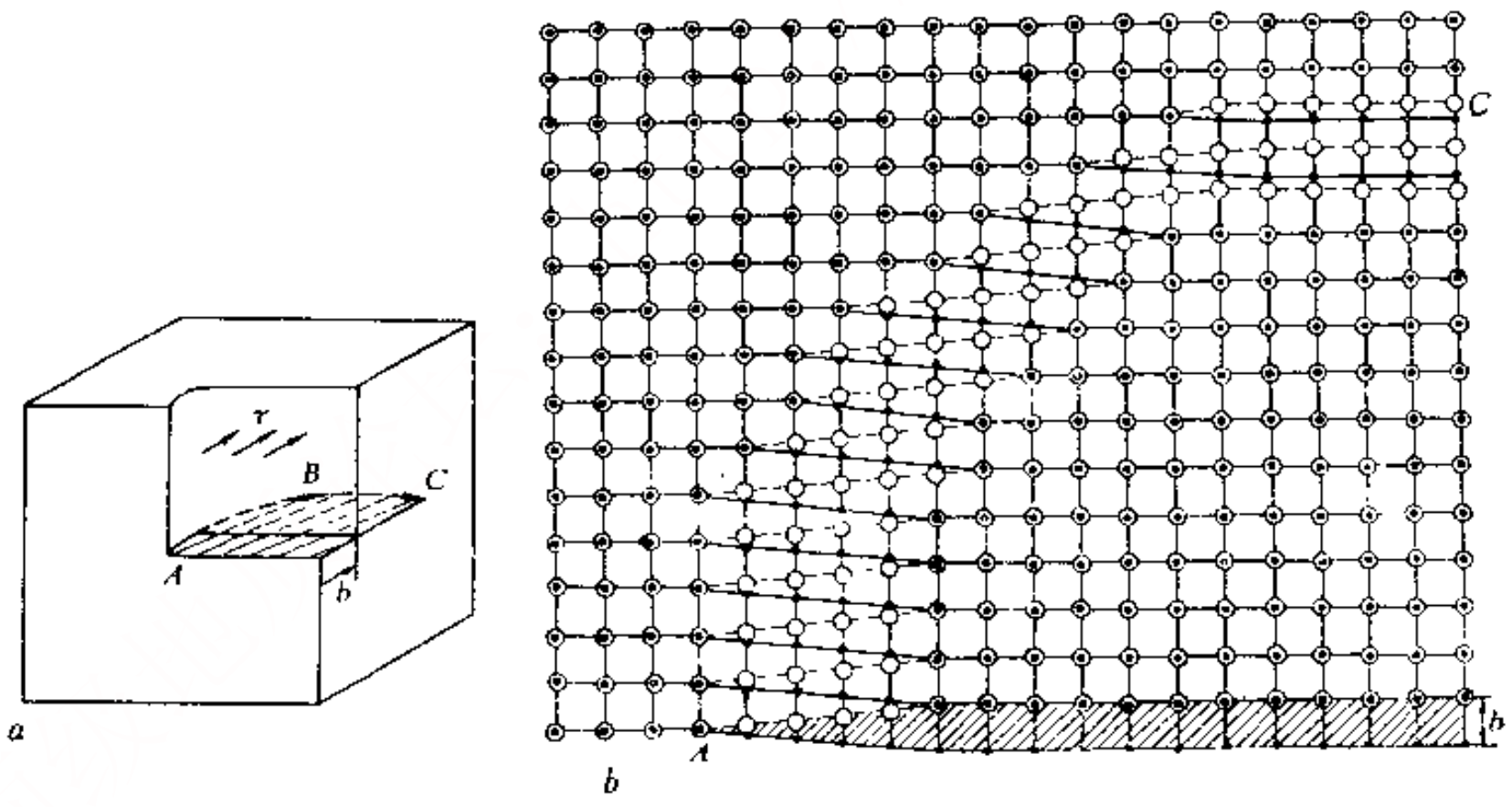



图　Ⅰ—8—24　混合位错

$a$．混合位错产生的示意图；$b$．包含滑动面的面网上质点排列情况

○滑动面上部晶格底层质点排列位置

⊙滑动面下部晶格顶层质点排列位置

图Ⅰ—8—24表示某晶格在一应力$\tau$的作用下晶格的不同部分产生局部滑动从而形成混合位错的情况。在图Ⅰ—8—24$a$画有虚线的区域，晶格的上、下部分相对滑动产生一柏氏矢量$b$；曲线$ABC$即为位错线。图Ⅰ—8—24$b$示出了晶格包含滑动面的面网上质点的

排列情况。据位错线与柏氏矢量 $b$ 的关系可知：$A$ 处为纯螺旋位错（位错线平行于 $b$）；$C$ 处为纯刃位错（位错线垂直于 $b$）；其它区域的位错线则与 $b$ 成不同角度。但此时可将 $b$ 分解成垂直和平行于位错线的两个分矢量。所以混合位错可视为由刃位错、螺旋位错混合而成。

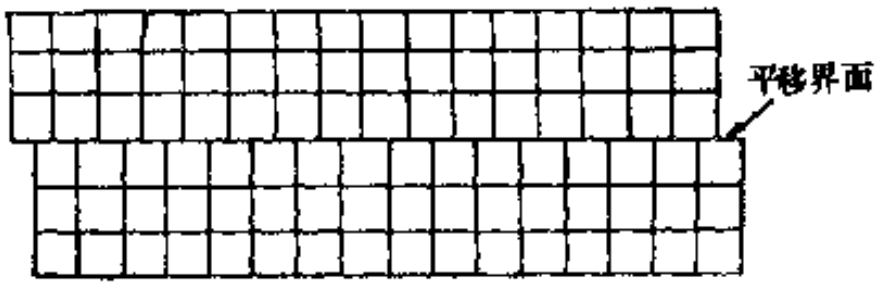



图 Ⅰ—8—25 平移界面示意图

**3．面缺陷**

面缺陷是指沿晶格内或晶粒间某些面的两侧局部范围内所出现的晶格缺陷。

1）平移界面 晶格中的一部分沿某一面网相对于另一部分滑动。以滑动面为界，格子构造规律被破坏（图Ⅰ—8—25）。

2）堆垛层错 晶体结构中互相平行的堆积层有其固有的重复排列顺序。如果堆垛层偏离了原来固有的顺序，则视为产生了堆垛层错。

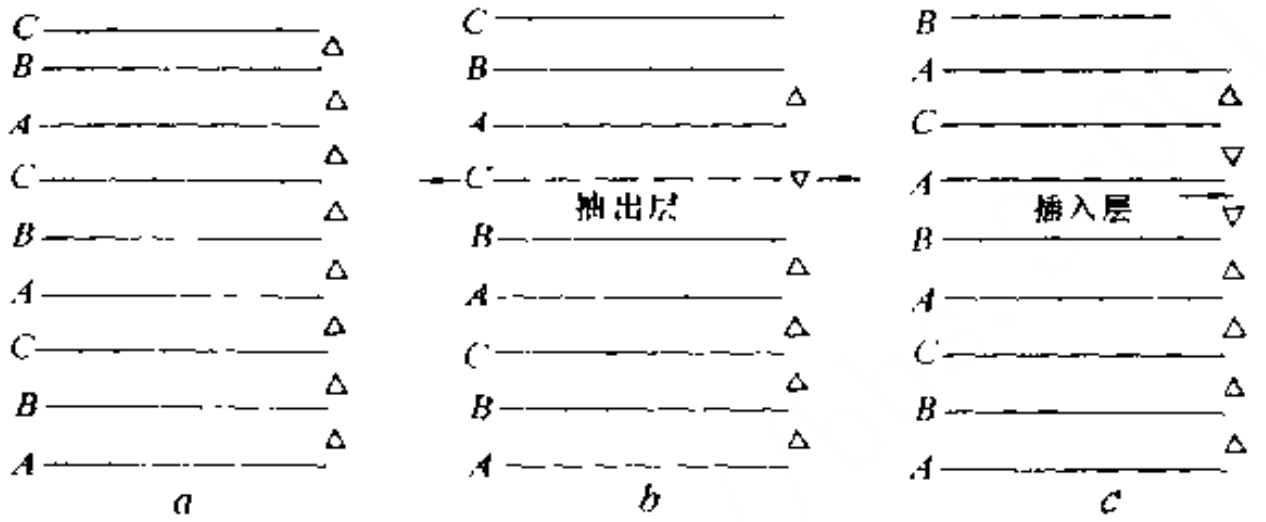



图 Ⅰ—8—26 堆垛层错产生的示意图

图中 $A$，$B$，$C$ 分别表示不同的垂直于纸面的堆积层

$a$．正常堆积层序；$b$．抽出一层（$C$层）层序；$c$．插入一层（$A$层）层序

图Ⅰ—8—26$a$为晶格固有的堆积顺序，即按$ABCABC$……周期性重复堆垛(积)。图Ⅰ—8—26$b$所示的堆垛顺序为$ABCAB\downarrow ABC$……与正常顺序相比，在"↓"处少一$C$层，相当于在正常堆垛中抽出了一层，故称抽出型层错。图Ⅰ—8—26$c$中，其堆垛顺序为$ABCAB\downarrow A CABC$……。与正常顺序相比，相当于在"↓"处多插入一$A$层，故称插入型层错。在产生堆垛层错处相应的平面（堆垛层）称为层错面。

3）晶界 指同种晶体内部结晶方位不同的两晶格间的界面。按结晶方位差异的大小，可将晶界分为小角晶界和大角晶界。

（1）小角晶界 两晶格间结晶方位之差小于15°❶的晶界。最常见到的小角晶界是倾斜晶界和扭转晶界。

① 倾斜晶界 为两部分晶格间相对倾斜而造成的界面，它又可分成：

$a$．对称倾斜晶界 两部分晶格相对于晶界来说呈对称取向的关系。它可视为一系列刃位错平行排列而成（图Ⅰ—8—27$a$）。

$b$．不对称倾斜晶界

❶ 亦有人定为10°。

两部分晶格相对于晶界而言为非对称取向的关系。它可视为由一系列相隔一定距离的刃位错互相垂直排列而成（图Ⅰ—8—27 *b*）。

② 扭转晶界　假设将一晶体沿某一面网方向切开，分成两块晶格。然后绕垂直切面的一中心轴相对旋转一定的角度$\theta$，此时两块晶格之间形成的界面称扭转晶界（图Ⅰ—8—28）。它可视为由两组互相垂直的螺旋位错所组成的网络构成（图Ⅰ—8—28 *c*）。

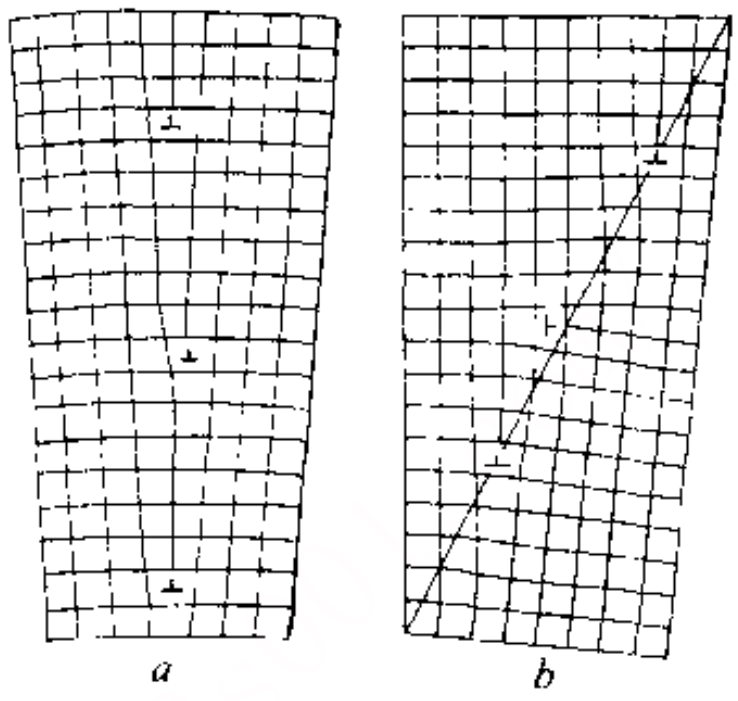


图 Ⅰ—8—27　两种小角倾斜晶界示意图

*a*。对称倾斜晶界；*b*。不对称倾斜晶界

图中"⊥"表示刃位错

（2）大角晶界　晶格间结晶方位之差大于15°的晶界。

大角晶界的界面处附近处晶格中的质点排列通常具过渡结构（一部分质点符合格子规则，另一些则不符合格子规律排列）（图Ⅰ—8—29 *a*）。有时晶界可具共格结构，即界面上的质点恰好为两边晶格的共用结点（图Ⅰ—8—29 *b*）。此外大角晶界可具密集位错的结构(图Ⅰ—8—29 *c*）。

所谓晶粒间界（多晶集合集中各单体间的界面）可视为一种大角晶界。一些双晶接合面，可视为有特殊取向关系的具共格结构的大角晶界（图Ⅰ—8—30）。

4）亚晶界　在实际晶体中，其晶格可视为由许多相互间取向并非严格一致，其结晶方位有很小的差异（通常为0.5°—2°）呈镶嵌状的小块晶格所组成。这些小块晶体称为亚晶（亦称亚结构或镶嵌块）。在亚晶中质点的排列是规则的，但整个晶格却违背格子构造规律。所形成的图案也就是所谓的镶嵌构造（图Ⅰ—8—31）。

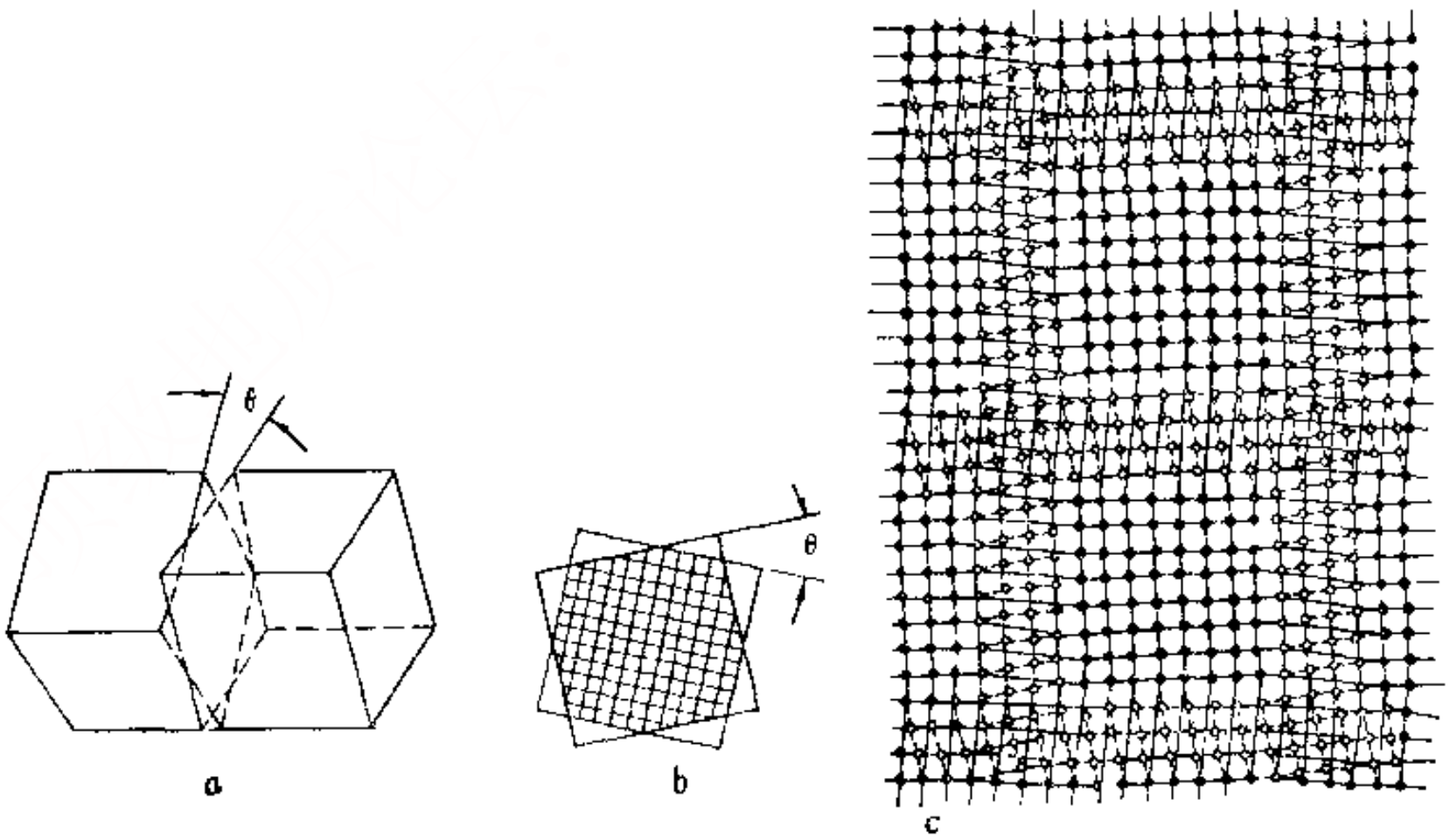



图 Ⅰ—8—28　扭转晶界

*a*、*b*。扭转晶界形成过程；*c*。扭转晶界的结构

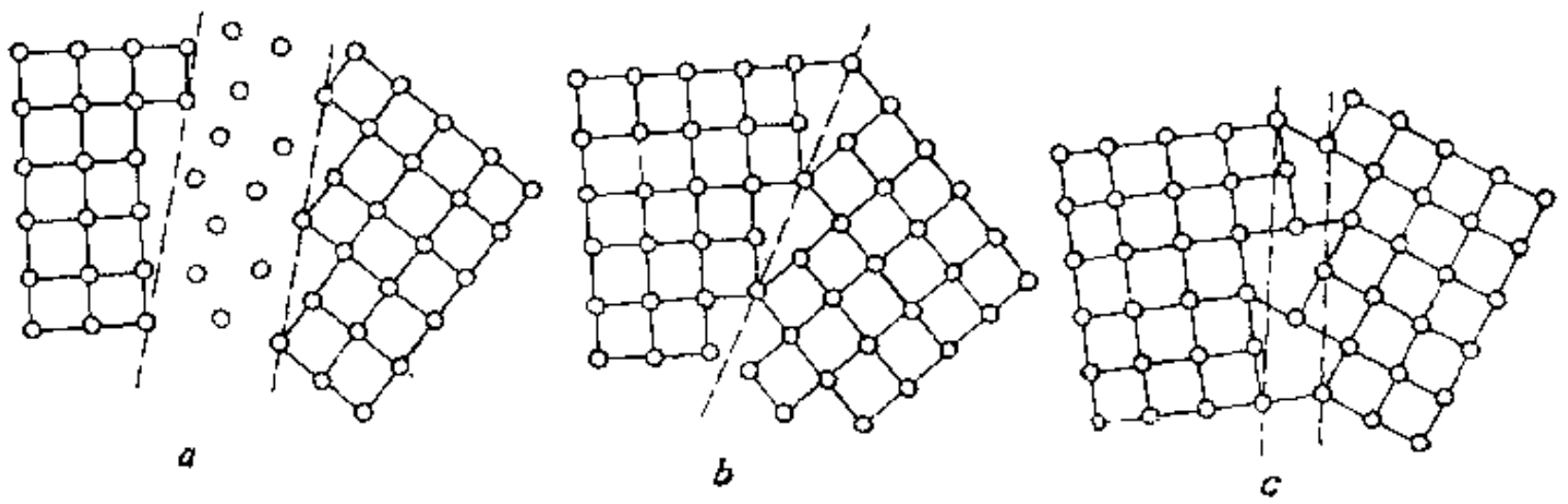



图 Ⅰ—8—29 大角度晶界的结构示意图

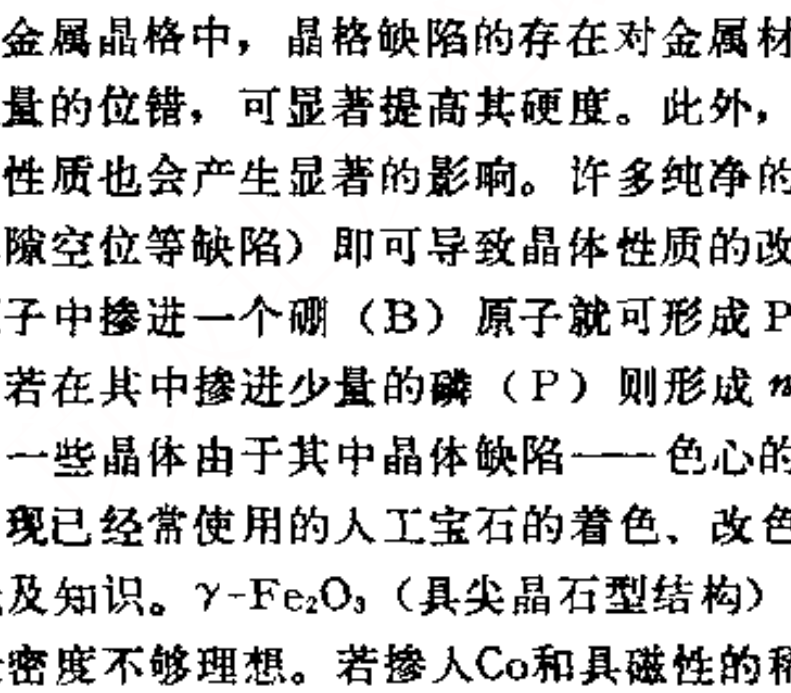



图 Ⅰ—8—30 几种面缺陷的示意图
*TC*.双晶接合面；*GB*.晶粒间界；*LA*.小角晶界

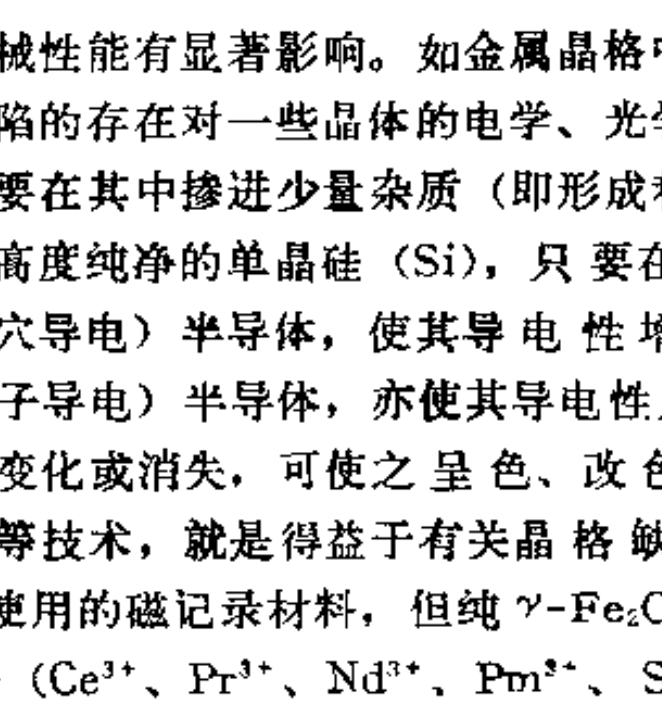


图 Ⅰ—8—31 亚晶界（镶嵌构造）示意图

两相邻亚晶的边界称亚晶界。它可视为由一系列刃位错所造成的更小角度的晶界，可看成小角晶界的一种特例。所以，亚晶界与晶界有类似的性质。

晶格缺陷对晶体的物理，化学等性质具有重要的影响，它对矿物材料的开发与应用亦具非常重要的意义。

金属晶格中，晶格缺陷的存在对金属材料的机械性能有显著影响。如金属晶格中若存在大量的位错，可显著提高其硬度。此外，晶格缺陷的存在对一些晶体的电学、光学、磁学等性质也会产生显著的影响。许多纯净的晶体只要在其中掺进少量杂质（即形成替位式或填隙空位等缺陷）即可导致晶体性质的改变。如高度纯净的单晶硅（Si），只要在$10^5$个硅原子中掺进一个硼（B）原子就可形成P型（空穴导电）半导体，使其导电性增加$10^3$倍，若在其中掺进少量的磷（P）则形成n型（电子导电）半导体，亦使其导电性大大增强。一些晶体由于其中晶体缺陷——色心的存在、变化或消失，可使之呈色、改色或褪色。现已经常使用的人工宝石的着色、改色、褪色等技术，就是得益于有关晶格缺陷的理论及知识。$\gamma$-$Fe_2O_3$（具尖晶石型结构）为广泛使用的磁记录材料，但纯$\gamma$-$Fe_2O_3$的磁记录密度不够理想。若掺入Co和具磁性的稀土离子（$Ce^{3+}$、$Pr^{3+}$、$Nd^{3+}$、$Pm^{3+}$、$Sm^{3+}$、$Tb^{3+}$、$Dy^{3+}$、$Ho^{3+}$、$Tm^{3+}$、$Yb^{3+}$等），则可大大提高其磁记录密度。锡石（$SnO_2$）和红锌矿（ZnO）晶体薄膜是一种很有发展前景的气敏半导体材料，利用它所制成的气敏元件可检测出空气中易燃易爆的气体。但严格符合化学计量比的$SnO_2$及ZnO晶体为电绝缘体，

只有当它偏离了化学计量比时才具导电性，偏离的程度越大，导电性就越好。引起导电的原因为，晶体中过剩的$Sn^{4+}$（或$Zn^{2+}$）以填隙的方式进入晶格；或晶格中$Sn^{4+}$（或$Zn^{2+}$）产生空位，这两种情况都会使晶格中电子过剩而成为$n$型半导体。

不同类型的晶格缺陷与其形成条件有关，进而反映在晶体物理、化学性质的变化上。因此，对晶格缺陷及矿物的物理、化学性质的研究，可从中提取很重要的成因信息。而对矿物成因的研究不仅对揭示岩体、矿体等地质体的形成和演化过程具有理论意义，而且还对找矿勘探、矿床评价、矿石加工技术和综合利用等方面具有现实意义。

总之，随着人们对晶格缺陷理论的研究进一步深入，将会在晶体材料的应用及矿物学乃至整个地球科学等领域展现出一个更加广阔的前景。

此为试读，需要完整PDF请访问：http://www.ertongbook.com

# 第九章　晶体化学

前面我们在讨论晶体结构的几何规律时，对晶体结构中的点是作为几何点来考虑的。但在实际晶体中这些点是各种元素的原子、离子和分子，它们即为晶体的化学组成。

晶体化学主要研究晶体的化学组成与晶体结构之间的关系。在此基础上，进一步探讨晶体的化学组成、晶体结构与晶体的外形、性能及其形成、变化条件之间的关系。

## 一、原子和离子半径

在晶体结构中，原子和离子的大小，特别是相对大小具有重要的几何意义。

原子或离子是由原子核和核外电子所组成的。它们能够占据一定的空间（体积）。如果将这个空间（体积）视为球形的话，则球的半径应为原子或离子的半径。

按量子力学的观点，人们不可能确切地知道核外电子的运动状况（即同时知道电子的运动速度和位置），但据薛定谔方程（即波函数）可描述核外电子运动时的几率分布密度。它所呈现出来的是具有不确定边界的模糊电子云。由于离核较远的电子出现的几率非常微小，因此可选出一个人为的电子云界面，从而可以计算出各种原子或离子的半径，此值称之为原子或离子的绝对半径（亦称理论半径）。

由于在实际的分子或晶体中，原子或离子占据一定的有效空间（通常视为球形）。因此人们还可以通过实验方法度量原子或离子半径。由实验方法得到的原子或离子半径称为原子或离子的有效半径。

同种元素的两个原子以共价单键结合时，其核间距的一半称为该原子的共价半径。通常未加特别说明的原子半径即指原子的共价半径。在金属单质晶格中，两相邻原子核间距离的一半称为该原子的金属半径。当两原子间未形成其他化学键而仅存在范德华作用时，相邻两原子核间距的一半就称为范德华半径。原子和离子半径数据是晶体化学最基本的参数之一，具有很重要的理论和实际意义。

表Ⅰ—9—1和表Ⅰ—9—2列出了原子的共价半径、金属半径和范德华半径及不同氧化态，不同配位情况下的离子有效半径。从表中所列的数据可知原子半径、离子半径有下列一些规律。

1）对于同种元素的原子半径而言，共价半径总小于金属半径和范德华半径，且范德华半径存在较大的可能变化的范围。对于同种元素的离子半径来说：阳离子由于失去电子，其半径小于原子半径，正电价越高，半径愈小；阴离子由于获得电子，其半径大于原子半径，在其他条件相同时，负电价越高，半径就越大。

2）同一周期的元素中，在周期表的水平方向上，其原子和离子半径随原子序数的增大而减小。而同一族元素，即周期表的垂直方向上，其原子、离子半径随元素周期数的增大而增大。由此可知，从周期表的左上方到右下方的对角线方向上，原子和离子的半径相近。如Li—Mg—Sc—Zr；Na—Ca—Y；Ti—Nb—W等元素的原子和离子半径相近。

3）在镧系和锕系元素中，其原子和离子半径在总的趋势上，随原子序数的增加而逐渐缩小，这种现象称为镧系、锕系收缩。由于镧系收缩的影响，使镧系之后的第六周期的元素与同一族中第五周期的元素相比，其原子、离子半径十分相近。

4）同种元素，电价相同的情况下，原子和离子半径随配位数的增高而增大。

5）过渡元素离子半径的变化趋势较为复杂，有其独特的规律性，运用晶体场理论可给予较圆满的解释。

原子和离子半径的大小，特别是相对大小对晶体结构中质点的排列方式影响很大。在许多情形下，晶体结构可视为由各种大小的质点即视为大小不等的球形原子、离子呈紧密堆砌的一种体系。

## 二、紧密堆积原理

在晶体结构中，质点之间趋向于尽可能的相互靠近以占有最小空间，使彼此间的作用力达到平衡状态，以达到内能最小，使晶体处于最稳定状态。由于在离子晶格中和金属晶格中其化学键—离子键、金属键的无方向性和饱和性，且内部质点—原子或离子可视为具一定体积的球体；因此，从几何学的角度来看：金属原子或离子之间的相互结合，可视为球体的紧密堆积，从而可用球体的紧密堆积原理对其进行分析。

首先，我们研究等大球体的最紧密堆积。

等大球体在一个平面内的最紧密堆积只有一种方式。此时，每个球体（球的位置记为A）周围有六个球围绕，并在球体之间形成两套数目相等、指向相反的弧线三角形空隙（其位置分别记为B和C），两种空隙相间分布（图Ⅰ—9—1）。

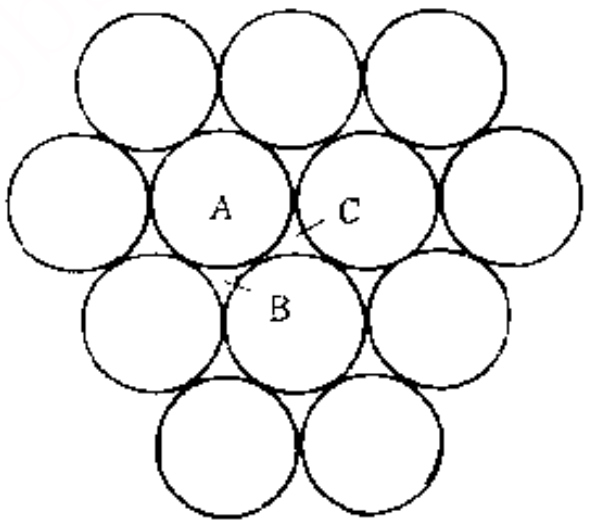


图 Ⅰ—9—1 一层球的最紧密堆积

继续堆积第二层球，为使之呈最紧密堆积，故只能将球置于第一层球所形成的空隙之上，即只能将球置子B或C处。但无论置于B处或C处，其结果是一样的，因只要两者之一旋转180°后，情况便完全相同（图Ⅰ—9—2）。故两层球作最紧密堆积的方式仍只有一种。

继续堆积第三层球体时，球体同样置子第二层球堆积时所形成的空隙上，但此时出现两种不同的方式。第一种方式是第三层球的位置重复第一层球的位置；第二种则是第三层球堆积在既不重复第一层也不重复第二层球的位置上。

如果在上述第一种方式的基础上，使第四层球置于第二层球重复的位置上。即按*ABABAB*……或*ACACAC*……等两层重复一次的规律重复堆积，此时球体在空间的分布恰好与空间格子中的六方格子一致（图Ⅰ—9—3），故这种方式的堆积就称之为六方最紧密堆积（可记为HCP（hexagonal closest packing））。如果在上述第二种方式的基础上将第四层球置于第一层球重复的位置上，即按*ABCABCABC*……或*ACBACBACB*……等三层重复一次的规律重复堆积，则球体在空间的分布与空间格子中的立方面心格子一致（图Ⅰ—9—4）。此种方式的堆积称之为立方最紧密堆积（可记为CCP（cubic closest packing）），其堆积方向平行于立方格子中的〈111〉方向（即最紧密堆积层平行于{111}）。

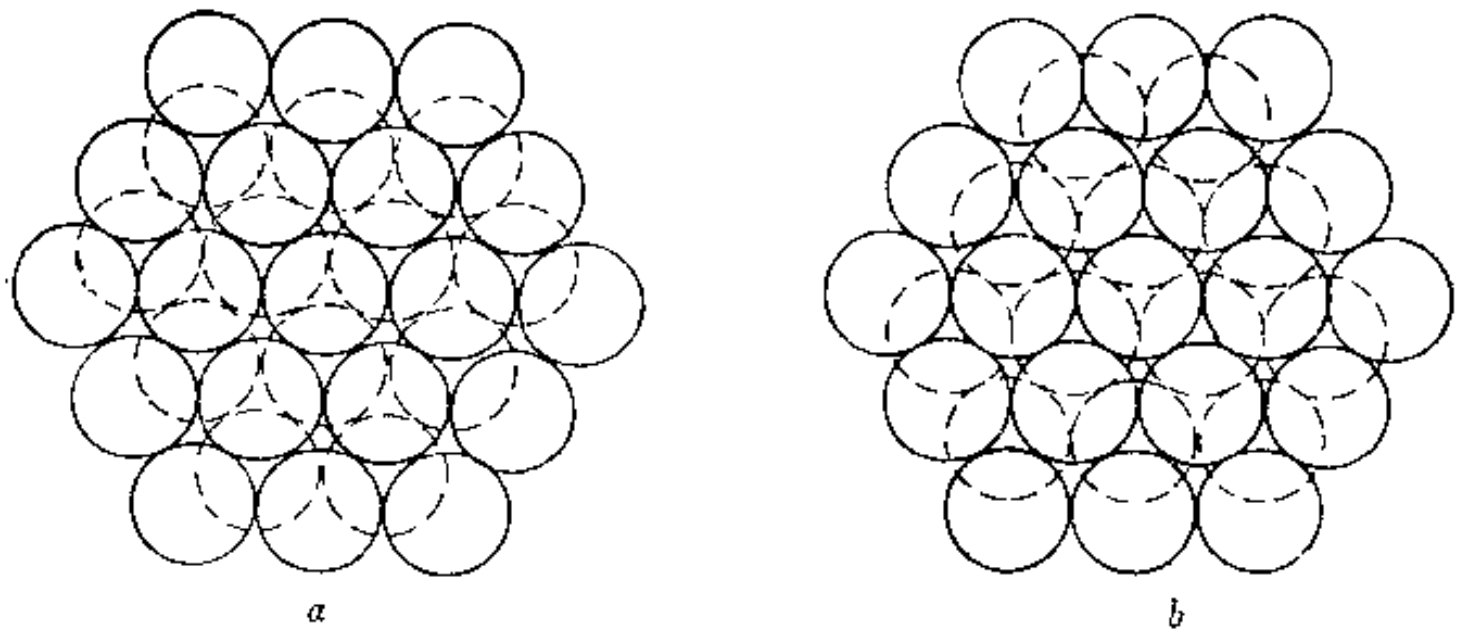



图 Ⅰ—9—2 两层球的最紧密堆积

a.第二层球（虚线）置于尖端向下的三角孔（B位置）上；b.第二层球（虚线）置于尖端向上的三角孔（C位置）上

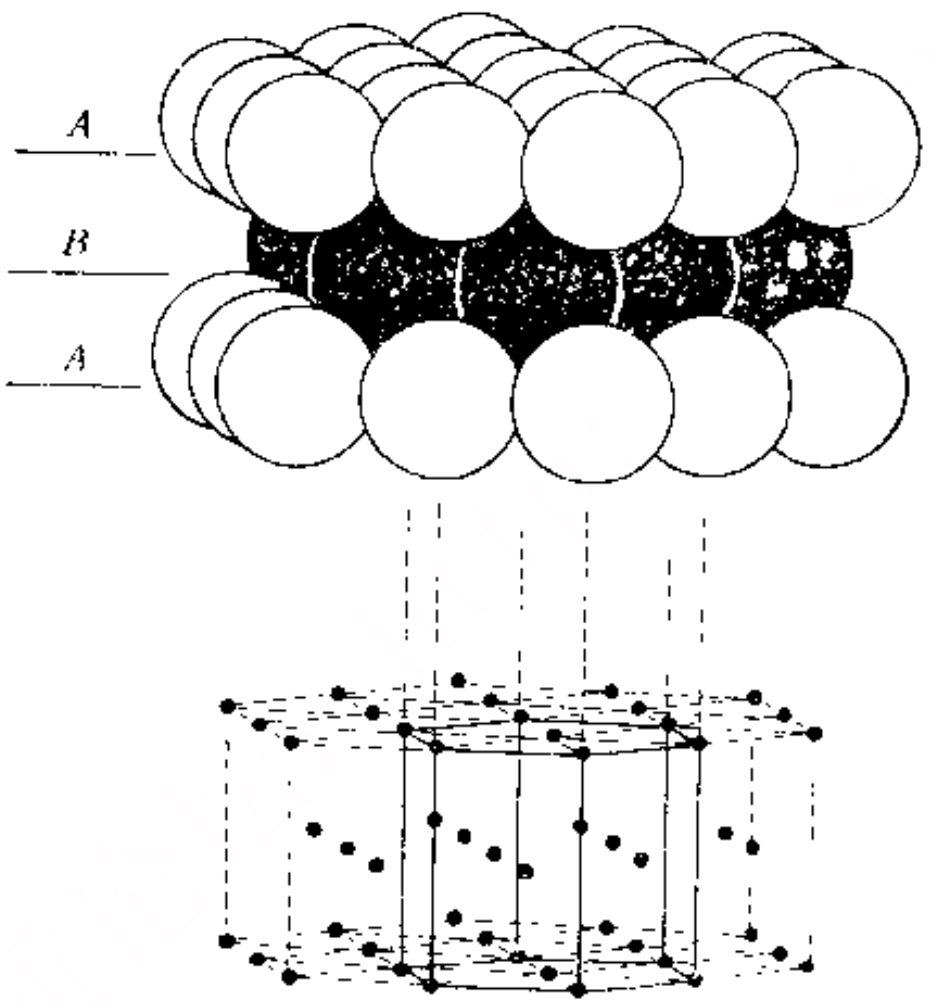



图 Ⅰ—9—3 六方最紧密堆积

以上两种方式是最基本和最常见的最紧密堆积方式。当然，还可有四层重复一次（如*ABACABAC*……）、五层重复一次（如*ABABCABABC*……）、六层重复一次……。从数学的观点来看，多层重复的方法是无穷多的。

应当指出的是，在最紧密堆积层中，球只可能占据*A*、*B*、*C*三种位置（图Ⅰ—9—1），任何多层堆积都是上述球层的组合。因此，用*A*、*B*、*C*三字母的组合，就可表示任何最紧密堆积层的重复规律。

对于六方最紧密堆积，既可用*ABABAB*……也可用*BCBCBC*……或*ACACAC*……等方式表达。它的实质在于：每一字母代表的球层都位于两相同字母表示的球层之间。如*ABABAB*……，*A*位于两个*B*之间，*B*则位于两个*A*之间。而对于立方最紧密堆积，每层

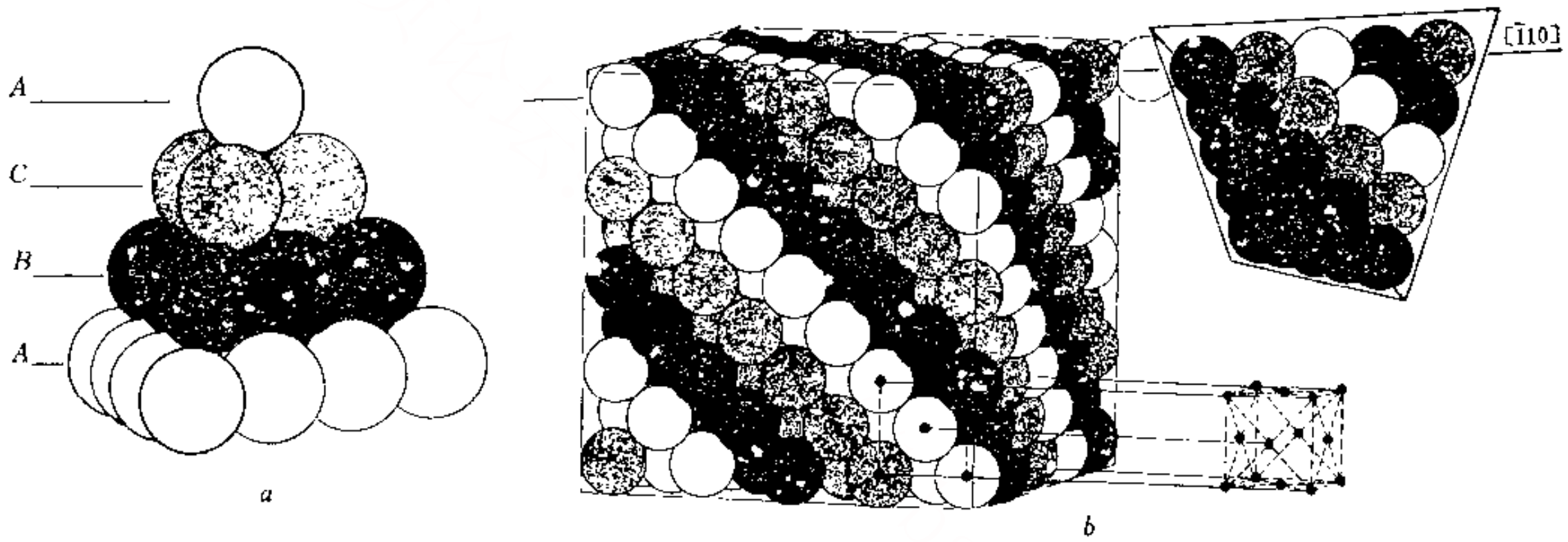



图 Ⅰ—9—4　立方最紧密堆积

*a*.球体堆积的重复规律；*b*.球体的分布与立方面心格子一致（图右上角球体构成的四面体表示在[1̄10]方向上球体的堆积与图 *a* 的情况一致）

球均位于上、下层位置不同的球层之间。即每个字母均位于两个不同的字母之间。如*ABCABCABC*……，*A*位于*B*、*C*之间，*B*位于*A*、*C*之间，*C*位于*B*、*A*之间。由于任何多层堆积用*A*、*B*、*C*三个字母的组合便可表示，因此任何多层堆积可视为六方最紧密堆积层和立方最紧密堆积层的组合。如四层堆积*ABACABACABAC*……中，*A*位于*B*、*C*之间它们为立方最紧密堆积层，而*B*位于两*A*之间，*C*亦位于两*A*之间，它们是六方最紧密堆积层。所以，从这种意义上来说，六方和立方最紧密堆积是最紧密堆积的基本形式。

在等大球最紧密堆积中，球体之间仍存在有空隙，空隙占整体空间的25.95%。空隙有两种。一种空隙是由四个球围成的，将这四个球的中心联结起来可以构成一个四面体，所以这种空隙称为四面体空隙（图Ⅰ—9—5*a*、*b*）；另一种空隙是由六个球围成的，其中三个球在下层，三个球在上层，上下层球错开60°，将这六个球的中心联结来可以构成一个八面体，所以这种空隙称为八面体空隙（图Ⅰ—9—5*c*、*d*）。

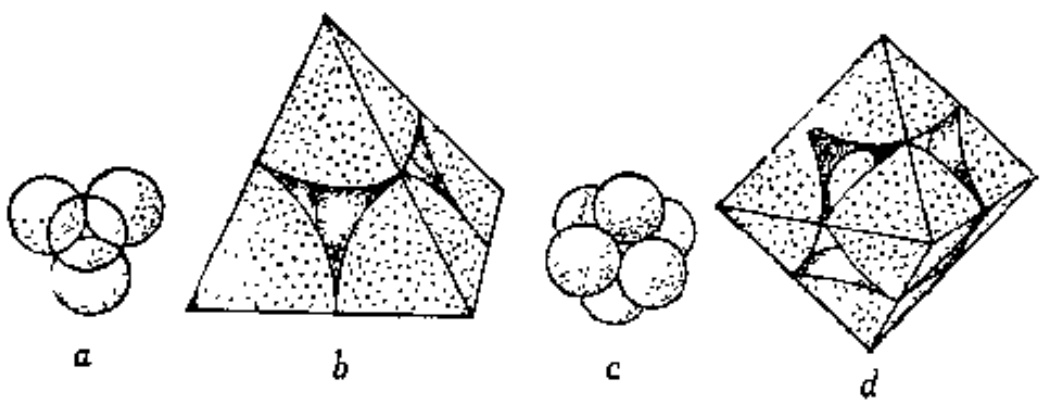



图 Ⅰ—9—5 四面体空隙（*a*、*b*）和八面体空隙（*c*、*d*）

四面体空隙和八面体空隙的数目与球体的数目之间的关系由图Ⅰ—9—6可以看出来。图Ⅰ—9—6中所绘出的两个球体分别代表六方最紧密堆积（*a*）和立方最紧密堆积（*b*）中的任意球体，四面体和八面体分别代表在该球体周围分布着的四面体和八面体空隙。由图Ⅰ—9—6可以看出在六方和立方最紧密堆积中，球体周围的四面体空隙和八面体空隙分布情况虽有不同（前者上、下相对成对排列，后者上下错开相间排列），但数目却是相同的；即每一个球周围有六个八面体空隙和八个四面体空隙。八面体空隙是由六个球围成的（图Ⅰ—9—5*c*），即每个球只分到空隙的1/6，既然一个球周围有六个八面体空隙（图Ⅰ—9—6），那么1/6×6＝1，即在最紧密堆积中，平均一个球有一个八面体空隙，对于*n*个球的堆积来说八面体空隙应有*n*个。四面体空隙是由四个球围成的（图Ⅰ—9—5*a*），每个球只分到空隙的1/4，既然一个球周围有八个四面体空隙（图Ⅰ—9—6），那么1/4×8＝2，即在最紧密堆积中，平均一个球有两个四面体空隙，对于*n*个球的堆积来说，四面体空隙应为2*n*个。

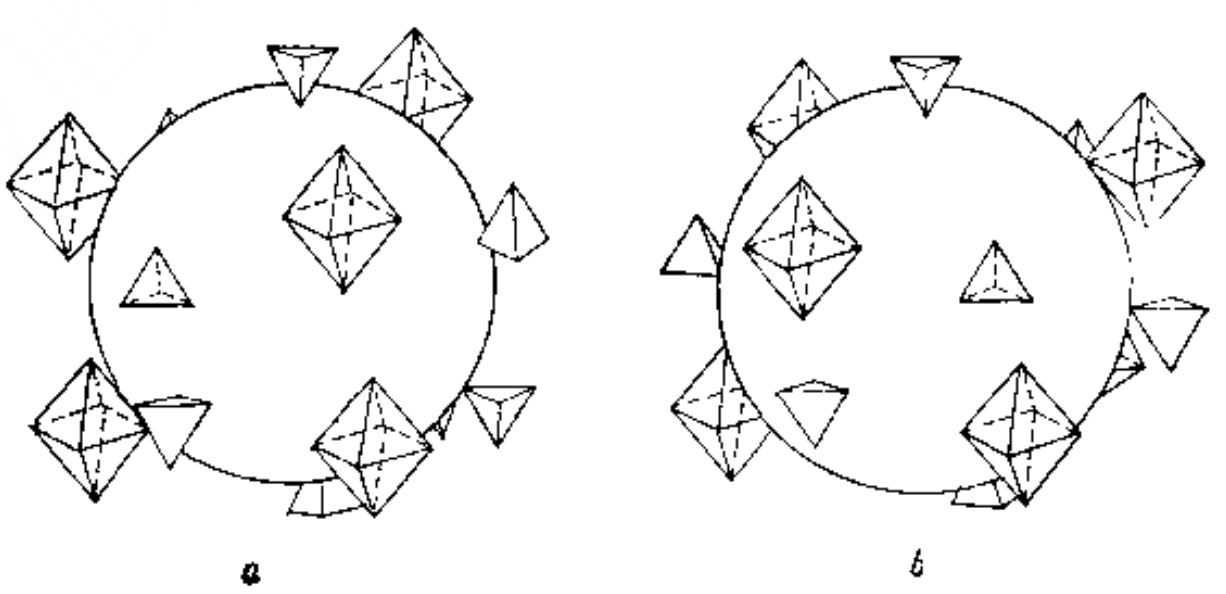



图 Ⅰ—9—6 在六方（*a*）和立方（*b*）最紧密堆积中任意球周围的四面体空隙和八面体空隙

研究最紧密堆积及其空隙，对于了解离子化合物和金属晶体的结构有很大助益。金属的晶体结构，常体现为金属原子作等大球的最紧密堆积；而在离子化合物的晶体结构中，则常常是阴离子做最紧密堆积，阳离子充填其空隙，可视为非等大球体的最紧密堆积。如自然金（Au）的晶体结构可视为 Au 作立方最紧密堆积而成；自然锇（Os）的晶体结构则可视为Os原子作六方最紧密堆积而成。而对于石盐（NaCl）的晶体结构，则可视为 $Cl^-$ 作立方最紧密堆积，$Na^+$ 充填其全部八面体空隙中。在分子化合物的晶体结构中，分子也作紧密堆积。但因分子的形状常为非球形，情况就更为复杂。

应该指出，最紧密堆积原理可适用于许多晶体结构，特别是金属晶格和离子晶格。但并非所有的晶体结构的内部质点都是呈最紧密堆积。如以共价键为主的原子晶格，由于共价键的方向性和饱和性，其组成原子不能作最紧密堆积。即使在一些离子晶格中，往往也出现不可能在阴离子保持接触呈最紧密堆积的情况下阳离子恰好充填在其形成的空隙之中。一般的情况下往往是阳离子稍大于空隙而将阴离子略微“撑开”，这种情况下阴离子通常只是作近似的最紧密堆积，有的还产生某种程度的变形。即使在金属晶格中，金属原子不呈最紧密堆积的情况也可出现。如$\alpha$-Fe的晶格结构中，其 Fe 原子作立方体心式堆积，此时其空隙占整个堆积空间的31.18%，显然，它不是一种最紧密堆积的形式（图Ⅰ—9—7）。

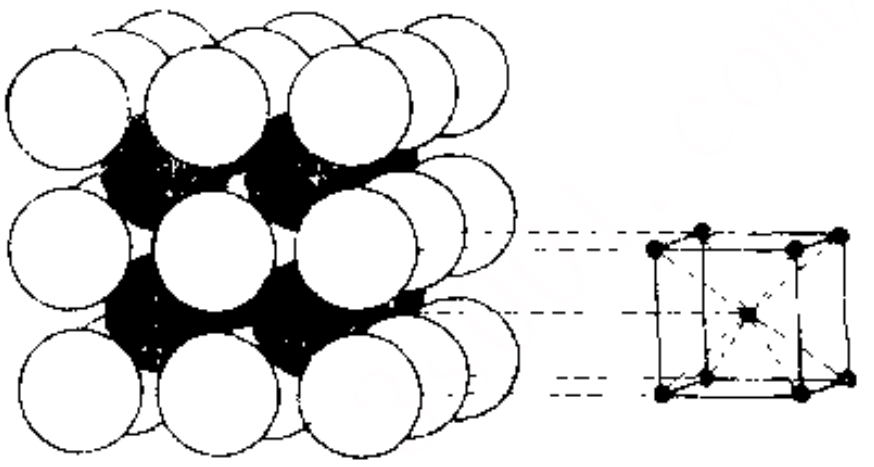


图 Ⅰ—9—7 等大球体的立方体心式堆积

## 三、配位数和配位多面体

在晶体结构中，原子或离子只能按照一定的方式与周围的原子或异号离子相结合而形成所谓的配位关系。每个原子或离子周围与之最为邻近（呈配位关系）的原子或异号离子的数目就称之为该原子或离子的配位数（记为 C. N.（coordination number））。以任一原子或离子为中心，将其周围与之呈配位关系的原子或异号离子的中心联线所形成的几何图形称配位多面体（coordination polyhedron）。

在等大球的最紧密堆积中，每个球周围有十二个球，配位数是12。在离子晶体中，存在着半径不同的阴、阳离子，形成了非等大球的堆积。此时，只有当异号离子相互接触时才是稳定的。这种情况，从平面上来看如图Ⅰ—9—8*a*所示。如果阳离子变小，直到阴离子相互接触（如图Ⅰ—9—8*b*），结构仍是稳定的，但已达稳定的极限；如果阳离子更小，则使阴阳离子脱离接触，这样的结构是不稳定的，将引起配位数的改变（图Ⅰ—9—8*c*、*d*、*e*）。

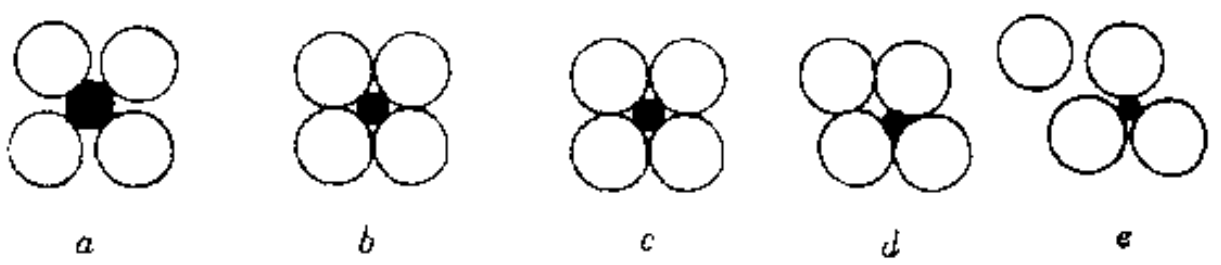



图 Ⅰ—9—8 阳离子配位稳定性图解

从几何的观点来看，离子的配位数取决于离子的相对大小。表Ⅰ—9—3列出了阳离子半径$r_c$和阴离子半径$r_a$的比值与相应的阳离子的配位数。

表Ⅰ—9—3中配位数稳定的界限，可以用几何方法算出。如以配位数为6的情况为例，阳离子周围的阴离子分布于八面体的六个角顶，通过四个阴离子中心的切面如图Ⅰ—9—9。由图可以看出$2(2r_a)^2=(2r_a+2r_c)^2$，由此可得$r_c/r_a=\sqrt{2}-1=0.414$。也就是说当

**表 Ⅰ—9—3 阳离子配位数与阳、阴离子半径比值$r_c/r_a$的关系**

| 离子半径比值$r_c/r_a$ | 配 位 数 | 配位多面体的形状 |
|---|---|---|
| 0.000－0.155 | 2 | 哑铃状 |
| 0.155－0.225 | 3 | 三角形 |
| 0.225－0.414 | 4 | 四面体 |
| 0.414－0.732 | 6 | 八面体 |
| 0.732－1 | 8 | 立方体 |
| 1 | 12 | 立方八面体 |

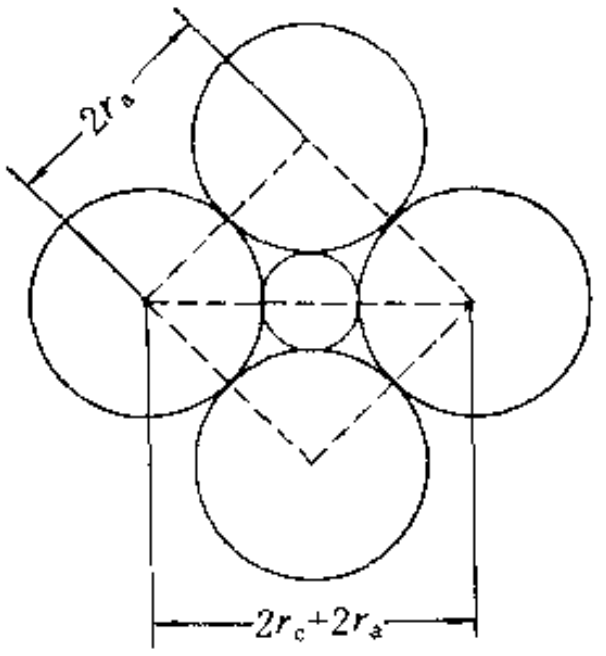



图 Ⅰ—9—9 配位数为6时计算$r_c/r_a$的图解

配位数为6时，$r_c/r_a \geqslant 0.414$，阳离子再小则结构不稳定，如近于此临界值，则4、6两种配位数都有可能。

上述配位数的计算是纯几何学的。在实际晶体结构中，情况要复杂得多。离子的极化导至离子的变形和离子间距的缩短，从而可使配位数降低。具有共价键的晶体，配位数和配位形式取决于共价键的方向性和饱和性，而与元素的原子或离子的半径大小及其比值无直接关系。表Ⅰ—9—4列出了一些具共价键的矿物晶体中原子的配位数、配位多面体的情况。此外，就同一元素的离子来说，在不同的外界条件（温度、压力、介质条件等）下形

表 Ⅰ—9—4 某些具共价键的矿物晶体中原子的杂化轨道类型、配位数和配位多面体

| 配位数（C. N.） | 配位多面体形态 | 共价键的杂化轨道类型 | 举　　例 |
|---|---|---|---|
| 2 | 哑铃状（直线状） | $sp$, $dp$ | 辰砂（$HgS$）中的 Hg |
| | 折线状 | $p^2$, $ds$ | 自然硫（S）中的S |
| 3 | 三角形 | $sp^2$, $dsp$ | 石墨（C）中的C |
| | 三方单锥 | $p^3$, $d^2p$ | 雌黄（$As_2S_3$）中的 As |
| 4 | 正方形 | $dsp^2$, $d^2p^2$ | 兰铜矿（$Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$）中的Cu |
| | 四面体 | $sp^3$, $d^3s$ | 闪锌矿（ZnS）中的Zn |
| 5 | 四方单锥 | $d^2sp^2$, $d^4s$ | 孔雀石（$Cu_2[CO_3](OH_2)$）中的 Cu |
| | 三方双锥 | $d^3sp$ | 钒铅矿（$Pb_5[VO_4]_3Cl$）中的 V |
| 6 | 三方柱 | $d^4sp$, $d^5p$ | 辉钼矿（$MoS_2$）中的 Mo |
| | 八面体 | $d^3sp^3$, $sp^3d^2$, $f^2sp^3$ | 锡石（$SnO_2$）中的 Sn |

成的晶体也可具不同的配位数。一般情况是：温度的增高使阳离子的配位数减小，而压力的增大使配位数增高。介质条件的影响则较为复杂。如岩浆中碱金属浓度的增大有利于铝的硅酸盐（$Al^{3+}$呈六次配位）向铝硅酸盐（$Al^{3+}$ 呈四次配位）转变。

除表Ⅰ—9—3、表Ⅰ—9—4中所列的配位数和配位多面体外，实际晶体结构中所出现的配位数和配位多面体可有更多的类型。图Ⅰ—9—10 中列出了一些在实际晶体中的配位多面体。从图Ⅰ—9—10 中可见：一些配位多面体具相同的配位数，但几何形态却完全不同。

在晶体结构中，一个原子或阳（阴）离子通常总是与若干个原子或阴（阳）离子相配位，因而各中心原子或阳（阴）离子的配位多面体必然会通过共用原子或阴（阳）离子而联结。其方式只可能为共角顶（共用一个原子或离子）、共棱（共用两个原子或离子）、共面（共用三个以上的原子或离子）等三种。晶体结构常可视为由配位多面体相互联结而成的体系。如金红石（$TiO_2$）的晶体结构可视为由$[TiO_6]$八面体以共棱的方式联结成平行 $Z$

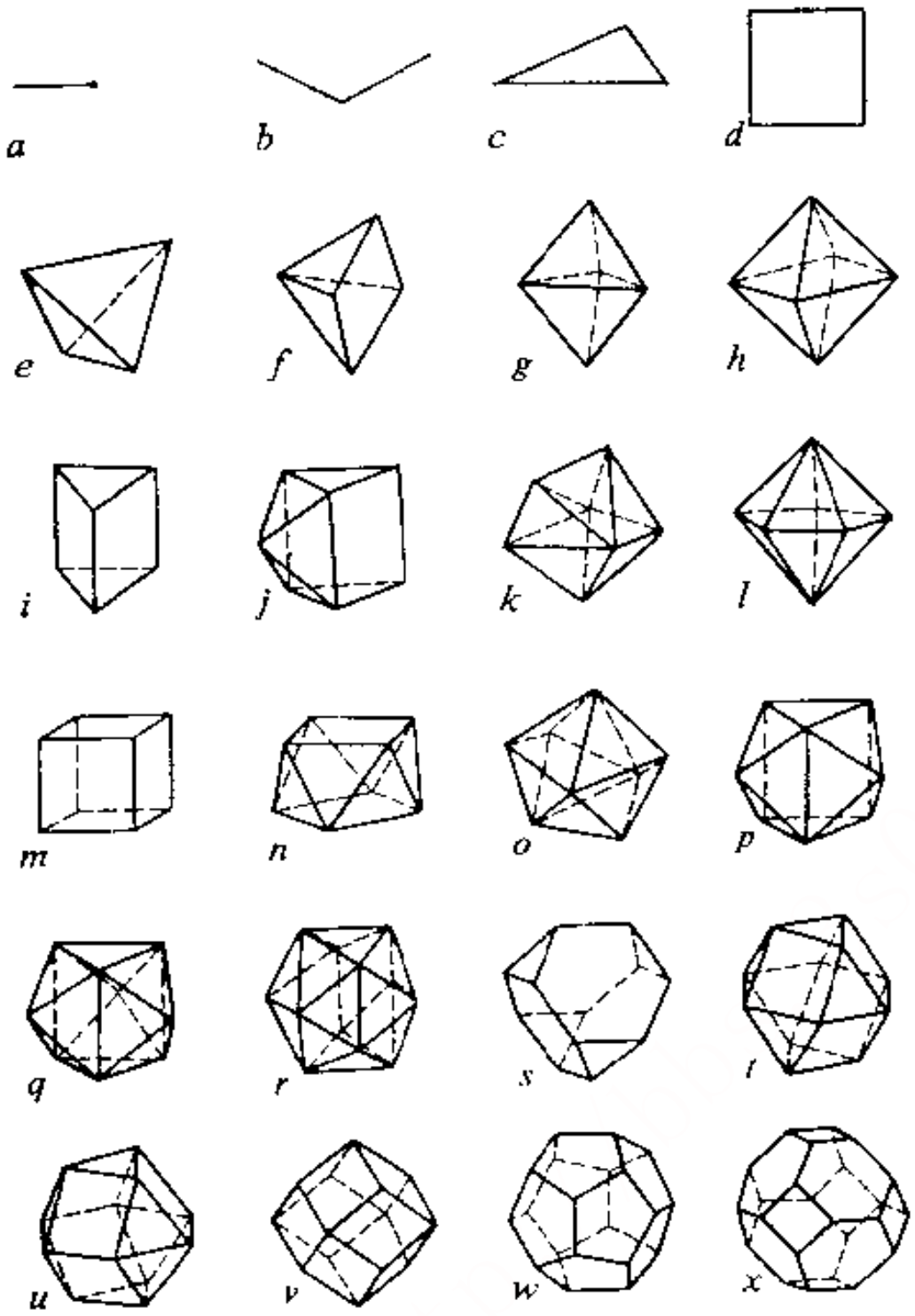



图 Ⅰ—9—10 晶体结构中一些配位多面体的形态

*a*.哑铃状（2）；*b*.折线状（2）；*c*.三角形（3）；*d*.正方形（4）；*e*.四面体（4）；*f*.四方单锥（5）；*g*.三方双锥（5）；*h*.八面体（6）；*i*.三方柱（6）；*j*.一柱面叠加四方单锥的三方柱（7）；*k*.三角七顶十面体（7）；*l*.五方双锥（7）；*m*.立方体（8）；*n*.四方反柱（8）；*o*.三角十二面体（8）；*p*.二柱面叠加有四方单锥的三方程（8）；*q*.三柱面叠加有四方单锥的三方柱（9）；*r*.二十面体（12）；*s*.截顶的四面体（12）；*t*. 立方八面体（12）；*u*. 截顶的两三方双锥的聚形（12）；*v*. 菱形十面体（14）；*w*.五角十二面体（20）；*x*.截顶的八面体（24）

注："（ ）"中的数字表示配位数（C.N.）

轴延伸的"链"，而这些同一方向平行排列的链再以共角顶方式相联结而成的一种配位多面体体系（见图Ⅰ—9—27*b*）。

## 四、键型与晶格类型

前面我们已经讨论了晶体中质点的大小，特别是相对大小与晶体结构的关系。晶体结构不仅会受到上述因素的影响，而且晶体中质点之间的作用力——化学键类型对晶体结构也会产生显著的影响。具有不同的化学键类型的晶体，其结构、物理性质和化学性质存在较大的差异。因此，可根据晶体中化学键的类型而将晶体结构划分为不同的晶格类型。现分述如下。

**1. 离子晶格**

在离子晶格中占主导地位的化学键为离子键。离子键的本质为静电作用力。即是由原子得失电子形成正、负离子并通过静电引力作用而形成化学键。阴、阳离子结合时，一般保持原电子层结构，其电子云不产生显著的变形。且离子键不具方向性和饱和性。离子键的这些特征使离子晶格一般能形成最紧密堆积，具较高的配位数。为了保持电性中和，阴、阳离子须保持一定的数量比例。

1928年，鲍林（L. Pauling）在总结大量实验数据的基础上，归纳和推引出了关于离子晶格的五条规则。这些规则在晶体化学中具重要的指导意义，人们称这些规则为鲍林法则（Pauling's rules）兹简述如下。

1）在阳离子的周围形成一个阴离子的配位多面体。阴、阳离子间的距离取决于它们的半径之和，而配位数取决于它们的半径之比。

这一法则所阐述的规律，前面已有详述。

2）在一个稳定的离子晶格中，每一阴离子的电价等于或近乎等于与其相邻的阳离子至该阴离子的各静电键强度（$S$）的总和。

所谓阳离子至阴离子的静电键强度（$S$）是指阳离子的电荷($Z^+$）与其配位数(C.N.)之比，即$S=Z^+/C.N.$。

这一规则说明了一个阴离子应与几个阳离子相联而使阴、阳离子电价达到平衡，故也称之为电价规则。如：对于NaCl晶体，$Na^+$的电价为1，八面体配位，故配位数为6。$Na^+$至$Cl^-$间的静电键强度为$S_{Na^+-Cl^-}=1/6$。而$Cl^-$的电价为1，为使电价平衡，每个$Cl^-$应与6个$Na^+$相联，即$6\times1/6=1$。因此，$Cl^-$的配位数为6，即每个$Cl^-$应为6个$[NaCl_6]$八面体的公共角顶。

3）在晶体结构中，当配位多面体共棱、特别是共面时，会降低结构的稳定性。对于高电价、低配位数的阳离子来说，这个效应尤为明显。

这一法则的实质在于：随相邻两配位多面体从共用一个角顶到共用一条棱再到共用一个平面，其中心阳离子之间距逐渐变小(见图Ⅰ—9—11)，库仑斥力迅速增大。这样就导致结构趋向不稳定。如两个配位四面体共角顶，共棱和共面相联时，其中心阳离子间的距离之比为：1:0.58:0.33；而配位八面体则为1:0.71:0.58。所以在典型的实际离子晶格中，共棱相联的配位八面体少见，共面的配位四面体几乎尚未发现，足见这类结构是很不稳定的。

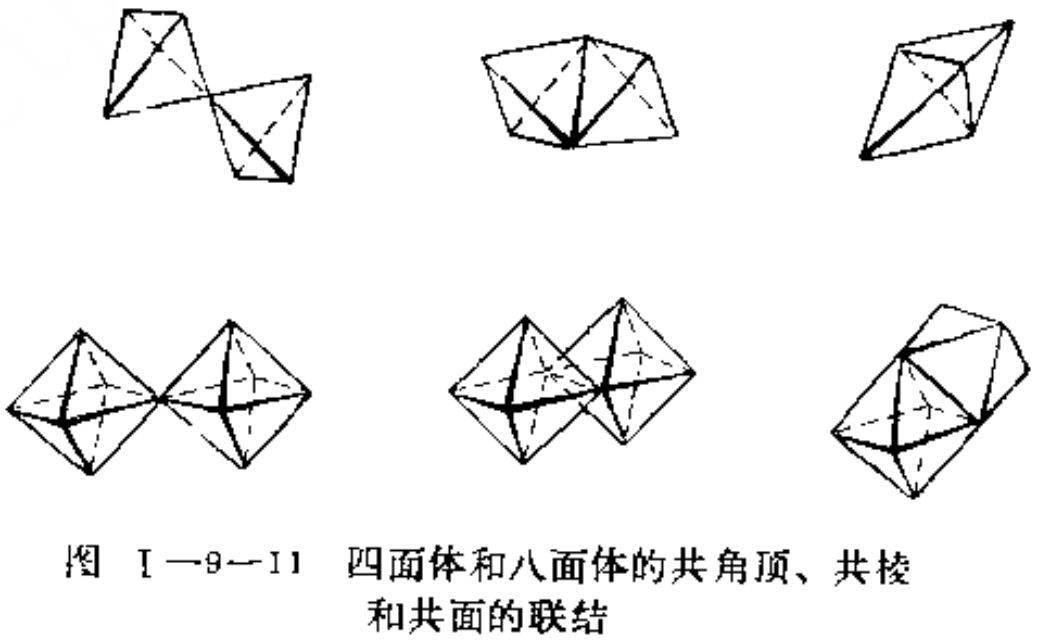


图 Ⅰ—9—11 四面体和八面体的共角顶、共棱和共面的联结

4）在含有多种阳离子的晶体结构中，电价高、配位数低的阳离子倾向于相互不共用其配位多面体的几何要素。

所谓配位多面体的几何要素是指配位多面体的角顶、棱、面等。这一法则实际上是第三法则的推论。它意味着在有多种阳离子的晶体结构中，高电价、低配位数的阳离子各配位多面体，趋向于尽量互不直接相联，中间由其他阳离子的配位多面体予以分隔，彼此间

尽可能远离一些，至多相互间共用角顶。如：在镁橄榄石$Mg_2[SiO_4]$中，存在着$[MgO_6]$八面体和$[SiO_4]$四面体。$[SiO_4]$四面体彼此互不相联，距离较远，而与$[MgO_6]$八面体共棱相联。在其他硅酸盐矿物中，$[SiO_4]$四面体也只能共角顶。

5）在晶体结构中，本质不同的结构组元的种数，倾向于最小限度。

所谓本质不同的结构组元的种类，是指晶体化学性质上差别很大的结构位置和配位位置。这条法则意味着如果阴离子在晶体结构中具有相似的晶体化学环境，且若按电价规则可允许在阴离子周围有若干种安排阳离子的方式，但按第五条法则，其中可以实现的只趋向于一种方式，且阳离子仅以这一种方式的配置关系贯穿于整个晶体结构中。例如：上述的镁橄榄石$Mg_2[SiO_4]$，其结构中$O^{2-}$呈六方最紧密堆积。在每个$O^{2-}$周围既有四面体空隙也有八面体空隙。阳离子$Mg^{2+}$、$Si^{4+}$既可充填上述两种空隙之中的一种，也可同时充填二种空隙。但事实上，$Si^{4+}$只充填于四面体空隙形成$[SiO_4]$四面体，而$Mg^{2+}$只充填八面体空隙形成$[MgO_6]$八面体，它们之间只按特定的方式排列且贯穿于整个晶体。

鲍林法则对阐明离子键结合的晶体结构特征具有重要的指导意义。

具有离子晶格的晶体的物理性质，与离子键的特性密切相关。由于电子皆属于一定的离子，质点间电子密度很小，对光的吸收较少，而使光易于通过。因此，光学性质上的表现为折射率及反射率均低，透明或半透明，非金属光泽等。由于不存在自由电子，故一般为不良导体，但熔化后可以导电。由于离子键的键力一般说来比较强，所以晶体的膨胀系数较小；但因为离子键的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、硬度与熔点等有很大的变动范围。

**2．原子晶格**

在原子晶格中其化学键为共价键。共价键是以共用电子对的方式成键，它受原子中电子壳构型的控制，因而有一定的数目，并按一定的方向分布。即共价键的特征是具方向性和饱和性。由于共价键具方向性和饱和性，因此原子晶格中原子难以呈最紧密堆积，配位数较低。原子晶格通常由电负性接近且较大的同一元素或不同元素，遵守定比、倍比定律结合而成。

一般来说，共价键是相当坚强的。所以原子晶格具较高的硬度和熔点，为绝缘体。透明至半透明，玻璃—金刚光泽。与键的强度有关的物理性质的差异取决于原子的化合价及半径的大小。

**3．金属晶格**

金属晶格中的化学键主要为金属键。金属键的特点是价电子的“公有化”。在金属晶格中，原属于各原子的价电子不再束缚在个别原子上，而是作为“自由电子”弥漫于整个晶体之中。失去了价电子的金属阳离子为这些“自由电子”所联系。显然，原子电离能愈小，自由电子密度越大，原子间的引力愈强，金属键的强度就越大。由于运动着的自由电子在一瞬间属于某一原子而另一瞬间属于另一原子，因此在任一瞬间来看，晶体中为原子、阳离子和自由电子共存。

金属键不具方向性和饱和性，因而晶格常作最紧密堆积，具高的配位数。

金属晶格是由电负性都较小的元素所组成的。除Hg外，在常温下各种金属均为结晶态，它们的结合可以不遵守定比、倍比定律。

由于自由电子的存在，金属晶体为良导体，不透明，高反射率，金属光泽，具高的密

度和延展性，硬度一般较低

**4．分子晶格**

在晶体结构中，如果结构单位为中性分子，则它们之间存在微弱的键力称分子键（亦称为范德华键（The Van Der Weals bond））。分子晶格是由一个个的分子被范德华键结合而成。

分子间力是由于分子电荷分布不均匀，使分子形成偶极、从而在分子间形成的电性引力。它有三种类型：（1）取向力：也称葛生力，为极性分子偶极间的互相吸引，并使之定向排列所致；（2）诱导力：也称德拜力，是指非极性分子在极性分子偶极距电场诱导下产生极化形成诱导偶极矩并发生作用；（3）色散力，分子具有瞬间的周期变化的偶极矩，伴随这种周期性变化的偶极距有一同步的（同频率）电场，它使邻近的分子极化，邻近分子的极化又使瞬变偶极距的变化幅度增加，色散力就是在这样的反复作用下产生的。

范德华作用力中普遍存在和占主要地位的是色散力。

分子键无方向性和饱和性，所以分子间可以实现最紧密堆积。但由于分子形态复杂，因而堆积的形式也就比较复杂了。

具单纯分子键的实例为固态的惰性气体元素。因为它们的原子具稳定的电子构型，所以它们之间仅以单纯的分子键相维系。而在矿物的分子晶格中，分子内部通常为共价结合，分子间才以分子键结合。如自然硫（S）中，八个S原子以共价结合形成$S_8$分子，分子间以分子键相联系，分子作紧密堆积，其晶胞中存在16个$S_8$分子。

分子键的作用范围一般约为几百个$10^{-3}nm$，是相当弱的。所以分子晶格的晶体一般熔点低，可压缩性大，热膨胀率大，导热率小，硬度低。电学及光学性质的变化范围很大，因它们取决于分子内原子的种类以及原子间的作用力。但大多数分子晶体是透明而不导电的。

**5．氢键型晶格**

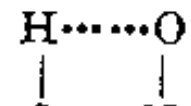
氢（H）的原子体积很小，静电场强度大，在晶体结构中可以同时和两个电负性很大而半径较小的原子（如O、N、F等）相结合，从而产生一种特殊的键力——氢键。结合的形式为X—H……Y（X、Y通常为O、N、F等）其中“——”通常为共价键“……”为氢键。在一些晶体结构中，氢键起很重要的作用，通常把它们称之为氢键型晶格。

氢键的本质是一个很复杂的问题，现在还不能说已搞清楚了。但目前多数学者认为它与华德华力有某些相似之处，但键力强于范德华力。氢键有两个不同于一般范德华力的特点，即它的方向性和饱和性。它的饱和性表现为X—H一般只能与一个Y原子结合❶；其方向性表现为：偶极矩X—H与Y的相互作用只有当X—H……Y在同一直线上时最强。因此时X、Y间的斥力最小；所以在可能的范围内，要尽量使X—H……Y在同一直线上。

氢键可以分为分子间氢键和分子内氢键两大类。一个分子的X—H键和另一个分子的Y相结合而成的氢键称分子间氢键。如冰（$H_2O$）就是水分子（$H_2O$）间靠O—H……O而联结起来，从而使整个结构成三维的骨架状。上述方式的结合，使冰的晶体结构存在很多空隙，空间利用率低，所以密度变小，可浮出水面。一个分子的X—H键与它内部的Y相

---

❶ 已发现了一个N—H和两个Y结合成$X—H\begin{cases}Y\\Y\end{cases}$的情况。

结合而成的氢键称分子内氢键。如，在$HNO_3$分子中就存在形式的分子内氢键。

氢键型晶格主要存在于一系列的有机化合物的晶体中。在矿物中只有冰（$H_2O$）和草酸铵石（$(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$）等极少数矿物属氢键型晶格。但含氢键的矿物晶格却比较多见。如在一些氢氧化物、含水化合物、层状结构硅酸盐等矿物中如：三水铝石 $Al(OH)_3\cdot H_2O$、高岭石 $Al_4[SiO_4O_{10}](OH)_8$ 等都有氢键存在。

氢键的键力虽不强，但对物质的物理、化学等性质会产生明显的影响。分子间生成氢键时，一般是物质的熔点、沸点增高，熔化热、汽化热、表面张力、粘度等增大。分子内生成氢键时，物质的熔点、沸点等降低。但总的来看，氢键型晶格，具有配位数低、熔点低、密度小的特征。

此外，还需指出，在含有氢键的化合物中，如果将氘（D）代替氢（H）则可形成氘键。压电、非线性光学晶体$KD_2PO_4$与$KH_2PO_4$不同之处，就在于前者成分中的H被D替换，使其氢键变成了氘键，从而使$KD_2PO_4$晶体的电充系数增大，半波电压降低。硫酸三甘肽（TGS）晶体为目前应用最广的热释电晶体，但缺点之一就是居里温度较低，若将TGS晶体中的H用D原子置换，可将该晶体的居里点从49℃提高到62℃左右，这样就提高了该晶体的应用温度范围。

**6．过渡型键**

某些晶体结构中，其化学键表现为处于离子键—共价键之间、共价键—金属键之间等过渡状态。这类化学键称为中间型或过渡型键。

对于化学键中离子键与共价键所占百分比的判断，常用的一度量标志为元素的电负性（$X$）。电负性（$X$）标志着某一元素的原子与其它原子作用时，从后者接受电子的能力。两个相互作用的原子的电负性差值（$\Delta X$），决定了电子移动的情况，从而决定了化学键的性质。如两元素的$\Delta X$近于4时，形成典型的离子键；$\Delta X$近于0时，则形成典型的共价键或金属键；$\Delta X=0$—4时，据其具体数值的大小，可对化学键型给予判断（表Ⅰ—9—5）。如$\Delta X=1.7$时，离子键性和共价键性各为50%；$\Delta X>1.7$时，以离子键性为主；$\Delta X<1.7$时，以共价键性为主。如NaCl晶格，通常被认为是典型的离子晶格。从电负性来看，Na的电负性（$X_{Na}$）为0.93；Cl的电负性（$X_{Cl}$）为3.16，两原子的电负性差值$\Delta X=2.23$。由表Ⅰ—9—5可知Na与Cl之间的化学键其离子键成分占71%，从这个意义上讲，NaCl晶体并非为典型的离子晶格。

此外，当原子和离子在晶体结构中的静电场的作用下，电子云可产生变形并使正负电荷的重心发生相对位移，从而产生所谓的极化现象。离子极化引起离子的变形和电子云的穿插、重叠，从而使离子键向共价键过渡，并导致配位数的变化（一般表现为配位数的降低）和可能导致晶体结构的复杂化及使晶体的物理性质发生一系列相应的变化。

总之，在离子键、共价键以及金属键等化学键之间，相互都可以存在过渡的关系。事实上，在绝大部分的实际晶体中，都不存在纯碎的、典型的一种键性，而是在不同程度上存在着键性的过渡现象。

表 Ⅰ—9—5 元素结合时形成离子键性的比例（%）与其电负性差值间的关系

| $\Delta X(X_A-X_B)$ | 含离子键生的百分数 | $\Delta X(X_A-X_B)$ | 含离子键性的百分数 |
|---|---|---|---|
| 0.2 | 1 | 1.8 | 55 |
| 0.4 | 4 | 2.0 | 63 |
| 0.6 | 9 | 2.2 | 70 |
| 0.8 | 15 | 2.4 | 76 |
| 1.0 | 22 | 2.6 | 82 |
| 1.2 | 30 | 2.8 | 86 |
| 1.6 | 47 | 3.0 | 89 |
| | | 3.2 | 92 |

**7．单键与多键型晶格**

上述的晶格类型及其对应的化学键，除氢键和氘键不可能在晶体结构中单独存在外，余者均可在晶格中单独存在。象这种在晶体中只有单一键型的晶体结构称为单键型晶格。如金刚石中，仅存在共价键，它为典型的原子晶格。又如，惰性气体晶体中仅存在分子键，所以它们为典型的分子晶格。对于存在过渡型键的晶体，虽从其键的性质来看，它已不是单一的键性，但它是两种以上的键性的融合，很难彼此分开，因而从键力本身来看，它仍为单一的一种过渡性键，故也属单键型晶格。

除上述单键型晶格外，在许多晶体结构中能明确地划分出包含着两种、两种以上的化学键而形成多键型晶格。如方解石$Ca[CO_3]$晶体结构中，$Ca^{2+}$与$[CO_3]^{2-}$间以离子键结合，$[CO_3]^{2-}$中的C—O 间以共价键为主，故方解石属多键型晶格。

对于多键型晶格一般可依据晶格中何种键性占主导地位而将其归于某一典型单键型晶格中。晶体的物理性质也可作为划分的重要参考依据，如上述方解石，其物性特点与离子晶格相近，故可将方解石划归离子晶格。

## 五、晶体场理论

以上各节我们讨论了原子、离子的大小，相互间的作用力和它们在晶格中相结合的一般规律。但还应指出的是过渡金属元素在晶格中的结合规律显示出它明显的特殊性，近年来，应用晶体场理论对这些元素（特别是对第一系列即第六周期的过渡元素Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni等）的晶体化学特征，成功地进行了一些解释。现择要简述于后。

**1．晶体场理论简述**

（1）原子电子壳中亚层电子轨道的形状

原子的核外电子是成层分布的，自内而外依次分为$K$、$L$、$M$、$N$、$O$、$P$、$Q$等层，层又进一步可划分为 $s$ 、$p$、$d$、$f$ 亚层，亚层又可分为若干轨道，每一轨道上最多只能容纳自旋相反的两个电子。

亚层电子轨道的形状如图Ⅰ—9—12 所示，$s$ 亚层有一个轨道，呈球形对称。$p$ 亚层有三个轨道，每一个轨道都呈哑铃状，分别沿直角坐标 $x$ 、$y$ 、$z$ 轴伸展，并分别标记为 $p_x$、$p_y$、$p_z$。$d$ 亚层有五个轨道，每一轨道都包括相互垂直的四瓣（$d_{z^2}$轨道除外）。根据五个 $d$ 轨道不同的空间排布，可将其分为两组：一组为 $d_\varepsilon$ 轨道（$t_{2g}$轨道），轨道瓣在坐标

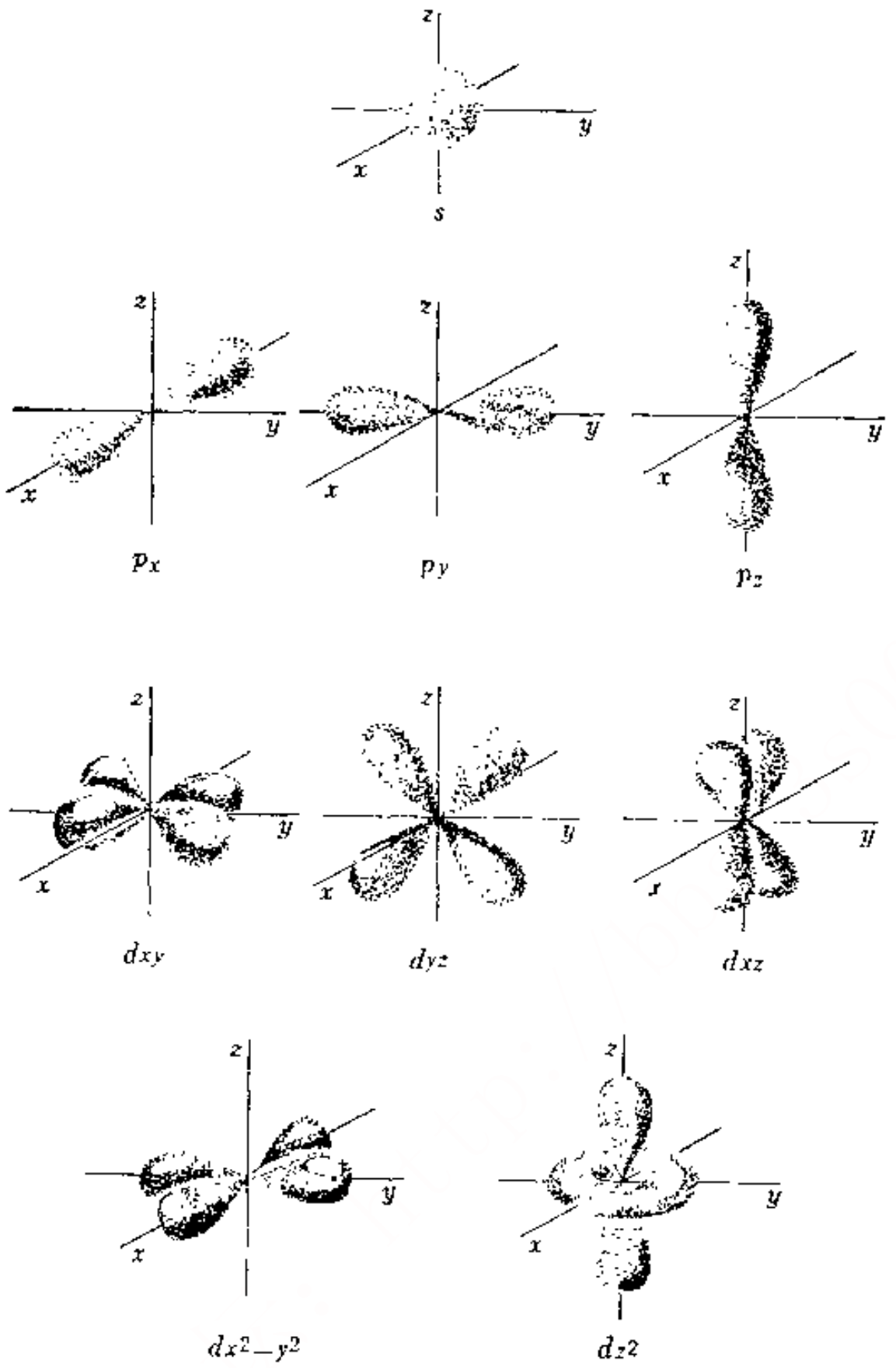



图 Ⅰ—9—12 原子的电子壳的 $s$ 轨道、$p$ 轨道和 $d$ 轨道的形状

轴之间伸展，包括三个轨道$d_{xy}$、$d_{yz}$、$d_{xz}$，其轨道瓣分别在$x$、$y$轴间，$y$、$z$轴间和$x$、$z$轴间伸展。另一组为$d_\gamma$轨道（$e_g$轨道），沿坐标轴伸展，包括两个轨道，$d_{x^2-y^2}$轨道的轨道瓣沿$x$轴和$y$轴伸展，$d_{z^2}$轨道的轨道瓣沿$Z$轴伸展。

（2）过渡元素原子电子层结构的特点

我们知道惰性气体离子最外层电子的排布为$ns^2$或$ns^2np^6$；铜型离子的最外层电子的排布为 $ns^2np^6nd^{10}$，即两者 $s$ 、$p$ 、$d$ 亚层被电子所充满。但过渡元素却与它们不同，其电子层结构特征是 $d$（或 $f$）亚层只部分地为电子所充填。如第一系列过渡元素的电子排布的一般形式为：

$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10-n}4s^{1或2}$

在一个孤立的过渡金属离子中，五个 $d$ 轨道的能量相同（五重简并），电子处于任一轨道的几率相等，但依洪特规则分配，即电子占据尽可能多的轨道，且其自旋方向相同。

（3）晶体场分裂及晶体场稳定能

在晶体结构中，阳离子周围的配位体——与阳离子成配位关系的阴离子或负极朝向中心阳离子的偶极分子——所形成的一个静电势场称为晶体场。在晶体结构中每一个阳离子都处于一个以它为中心的晶体场之中。而在晶体场理论中每个配位体都是作为点电荷来看待的。

当过渡元素进入晶体场时，受静电场的影响，五个能量相同（五重简并）的 $d$ 轨道将发生分裂，分裂为高能和低能轨道组，其分裂的方式和程度，则取决于配位体的种类和配位多面体的形状。

1）正八面体配位中的晶体场分裂

正八面体配位中配位体和过渡金属离子 $d$ 轨道的方位如图Ⅰ—9—13所示。

在正八面体配位中，过渡金属的五个 $d$ 轨道都受到配位体负电荷的排斥。但属于$d_\gamma$组的两个轨道$d_{x^2-y^2}$和$d_{z^2}$的轨道瓣是指向配位体的；而属于$d_\varepsilon$组的三个轨道$d_{xy}$、$d_{yz}$和$d_{xz}$的轨道瓣是指向配位体之间的。所以，前者的电子被排斥的程度要厉害一些，因此相对于$d_\varepsilon$轨道而言，$d_\gamma$轨道的能量增高了，从而使$d_\gamma$与$d_\varepsilon$两组轨道之间产生了能量间距，这一现象称为晶体场分裂，分裂参数以$\Delta_o$表示之（图Ⅰ—9—14）。能级分裂遵循重心规则，即当体系受微扰而产生能级分裂，如果以未分裂时 $d$ 轨道的能量为 0，分裂后各轨道能量之和仍为 0。由于$d_\varepsilon$包括两个轨道四个电子，$d_\varepsilon$包括三轨道六个电子，则 $\Delta E[(d_\gamma)+6E(d_\varepsilon)=0$，所

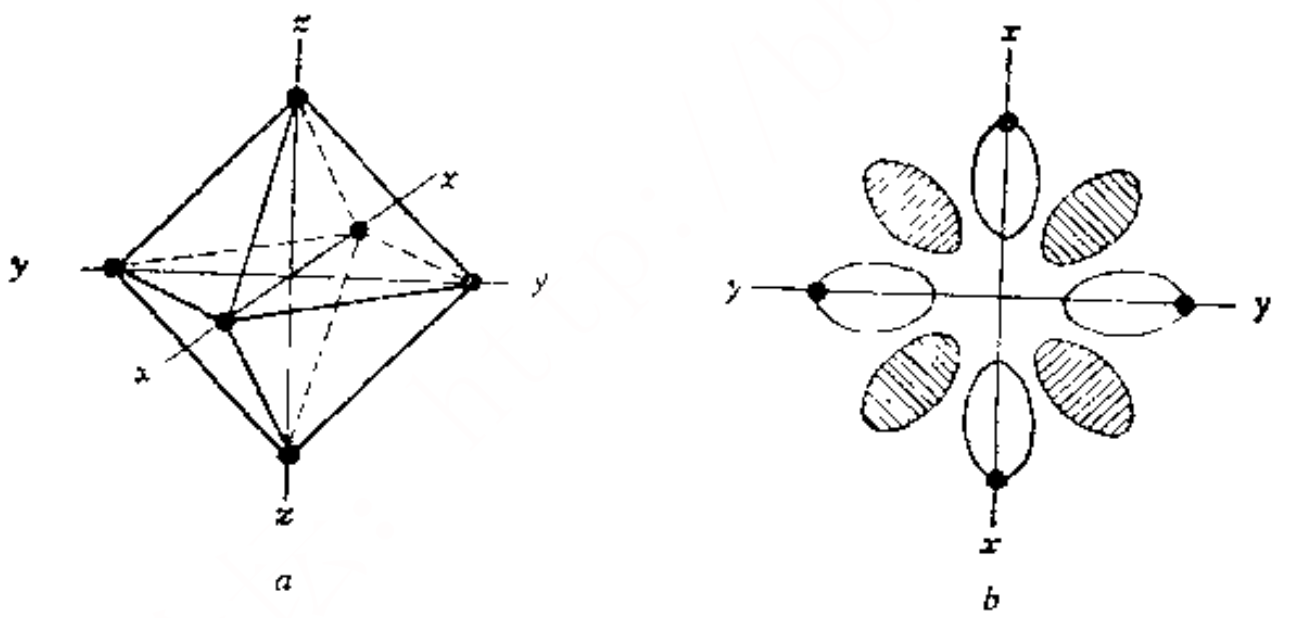



图 Ⅰ—9—13 八面体配位中，配位体和过渡金属离子$d$轨道的方位

$a$.配位体方位；$b$.八面体配位体场的 $x-y$ 平面，过渡金属离子的$d_{xy}$和$d_{x^2-y^2}$轨道分别以带线的椭圆和空白椭圆表示，配位体以黑点表示

以 $E(d_\gamma)=\frac{3}{5}\Delta_o$，$E(d_\varepsilon)=-\frac{2}{5}\Delta_o$，即$d_\gamma$轨道中每一个电子使含过渡金属离子的晶格的稳定性降低$\frac{3}{5}\Delta_o$，而相反$d_\varepsilon$轨道中每一个电子使含过渡金属离子的晶格的稳定性增大$\frac{2}{5}\Delta_o$，盈负相低，所得的净稳定能称为“晶体场稳定能”，以 CFSE (Crystal field talbilization energy) 表示之（参看表Ⅰ—9—6）。

在一个过渡金属离子中，$d$ 电子由两种相反的趋势所控制。第一，根据洪特规则，电子要占据尽可能多的轨道；第二，晶体场分裂效应使电子倾向占据能量最低的轨道，这两种可能导致过渡金属离子在弱晶体场和强晶体场中分别具有高自旋状态和低自旋状态两种电子构型。如表Ⅰ—9—6所示，具有一、二、三个和八、九、十个 $d$ 电子的过渡金属离子

**表 Ⅰ—9—6　八面体配位中过渡金属离子的3*d*电子构型和晶体场稳定能**

| 3*d*电子数 | 离子 | 高自旋状态（弱晶体场） | | | 低自旋状态（强晶体场） | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 3*d*电子构型 | | 未成对电子数 | 晶体场稳定能 CFSE | 未成对电子数 | 晶体场稳定能 CFSE |
| | | $d_\varepsilon$ | $d_\gamma$ | | | | |
| 0 | $Ca^{2+}$, $Sc^{3+}$, $Ti^{4+}$ | | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | $Ti^{3+}$, $V^{4+}$ | ↑ | | 1 | $\frac{2}{5}\Delta_o$ | 1 | $\frac{2}{5}\Delta_o$ |
| 2 | $Ti^{2+}$, $V^{3+}$ | ↑ ↑ | | 2 | $\frac{4}{5}\Delta_o$ | 2 | $\frac{4}{5}\Delta_o$ |
| 3 | $V^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Mn^{4+}$ | ↑ ↑ ↑ | | 3 | $\frac{6}{5}\Delta_o$ | 3 | $\frac{6}{5}\Delta_o$ |
| 4 | $Cr^{2+}$, $Mn^{3+}$ | ↑ ↑ ↑ ↑ | | 4 | $\frac{3}{5}\Delta_o$ | 2 | $\frac{8}{5}\Delta_o$ |
| 5 | $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$ | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | | 5 | 0 | 1 | $\frac{10}{5}\Delta_o$ |
| 6 | $Fe^{2+}$, $Co^{3+}$, $Ni^{4+}$ | ↑↓ ↑ ↑ ↑ | | 4 | $\frac{2}{5}\Delta_o$ | 0 | $\frac{12}{5}\Delta_o$ |
| 7 | $Co^{2+}$, $Ni^{3+}$ | ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ | | 3 | $\frac{4}{5}\Delta_o$ | 1 | $\frac{9}{5}\Delta_o$ |
| 8 | $Ni^{2+}$ | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ | | 2 | $\frac{6}{5}\Delta_o$ | 2 | $\frac{6}{5}\Delta_o$ |
| 9 | $Cu^{2+}$ | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑ | 1 | $\frac{3}{5}\Delta_o$ | 1 | $\frac{3}{5}\Delta_o$ |
| 10 | $Cu^{+}$, $Zn^{2+}$, $Ga^{3+}$, $Ge^{4+}$ | ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ | ↑↓ | 0 | 0 | 0 | 0 |

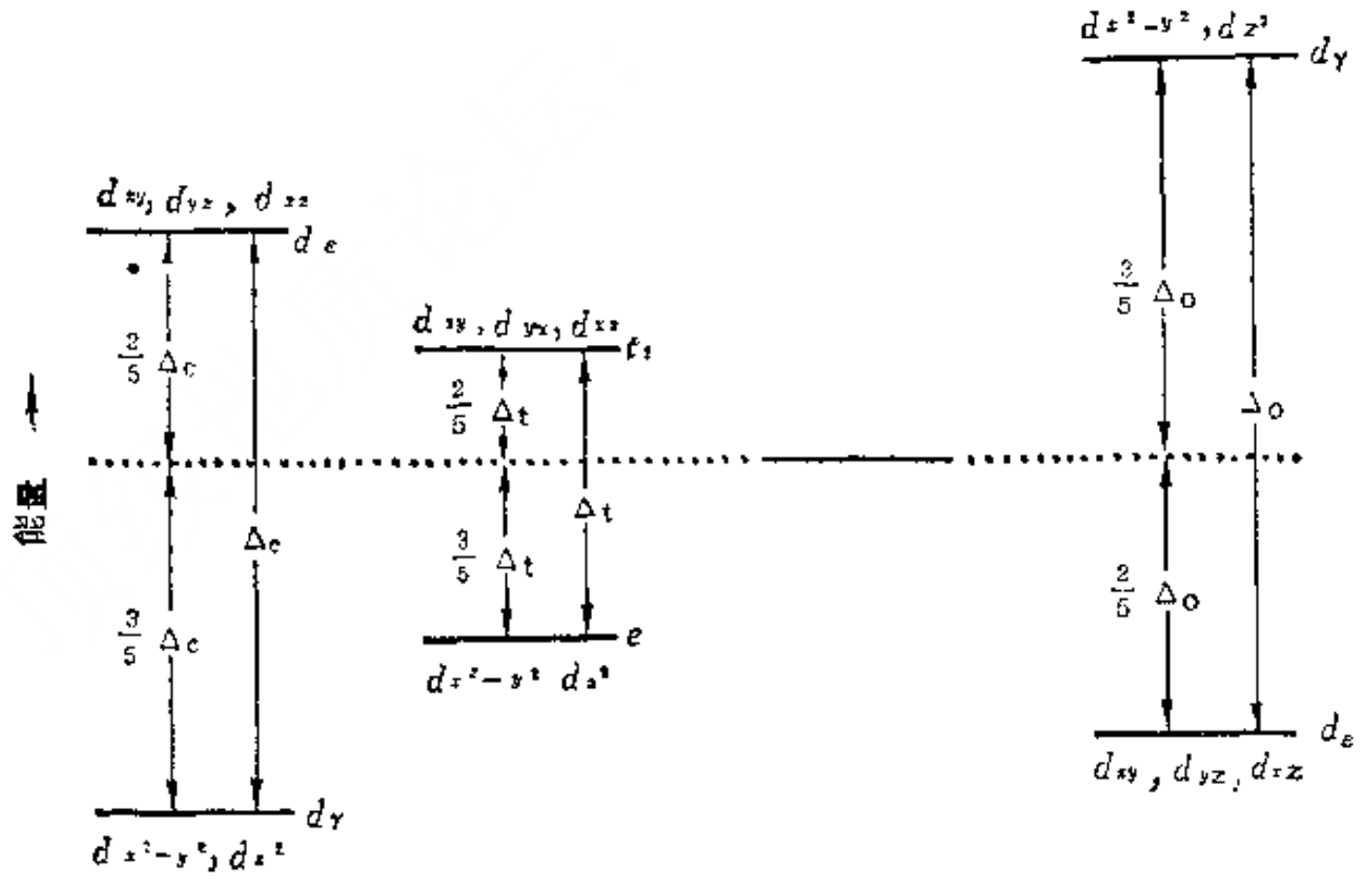



图 Ⅰ—9—14　在立方体、四面体和八面体配位中过渡金属离子轨道的相对能级

只可能有一种电子层构型；而具有四、五、六和七个 $d$ 电子的离子，其电子层构型则可能有高、低旋两种状态。

以表Ⅰ—9—6 中所列的 $Fe^{2+}$ 为例，它有六个 $d$ 电子。在高自旋状态（弱晶体场中）下，它们占据了所有的五个 $d$ 轨道。其中占据能量较低的$d_\gamma$轨道的有四个电子，每个电子使含过渡金属离子的晶格的稳定性增加 $2/5\Delta_o$，共增加 $2/5\Delta_o\times4=8/5\Delta_o$；占据能量较高的$d_\varepsilon$轨道的有两个电子，每个电子使含过渡金属离子的晶格的稳定性降低 $3/5\Delta_o$，共降低 $3/5\Delta_o\times2=6/5\Delta_o$；盈亏相抵，晶体场稳定能为 $8/5\Delta_o-6/5\Delta_o=2/5\Delta_o$。但在低自旋状态下（强晶体场中），六个 $d$ 电子将全部集中在能量较低的 $d_\varepsilon$ 轨道中，使晶体场稳定能达到 $2/5\Delta_o\times6=12/5\Delta_o$。由表Ⅰ—9—6还可看出高自旋的 $d^3$、$d^8$ 及低自旋的$d^6$ 构型的离子（如 $Cr^{3+}$、$Ni^{2+}$、$Fe^{2+}$ 等）在八面体配位中有较高的晶体场稳定能。因此，它们强烈地倾向选择八面体配位。

2）四面体配位中的晶体场分裂

四面体配位如图Ⅰ—9—15 所示，可以把配位体看成是位于相间的立方体的顶点上，这种配位没有对称中心。

在四面体配位中$d_\varepsilon$组轨道的电子被配位体排斥的程度比$d_\gamma$组厉害一些。这就是使其能级分裂与八面体配位恰好相反，其分裂的能量间距亦较八面体配位为小。四面体晶体场参数用$\Delta_t$（$\Delta_t=\frac{4}{9}\Delta_o$）表示；如图Ⅰ—9—14 所示，$d_\gamma$ 轨道的每一个电子使含过渡金属离子的晶格的稳定性增加$\frac{3}{5}\Delta_t$，而$d_\varepsilon$轨道的每一个电子使它的稳定性降低$\frac{2}{5}\Delta_t$。

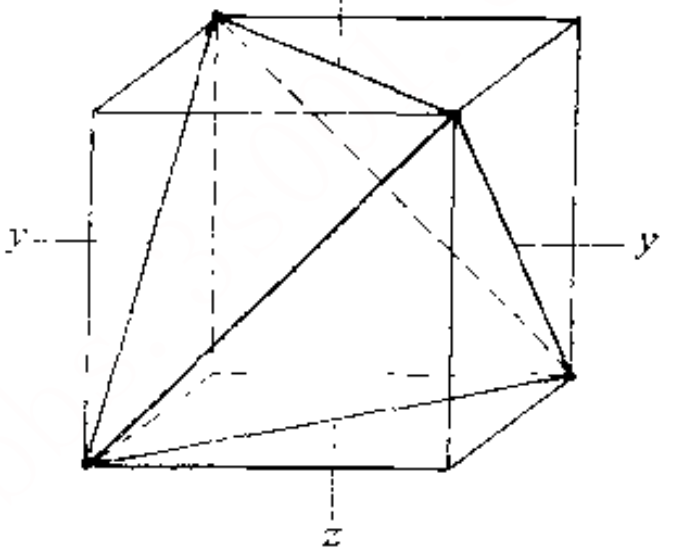



图 Ⅰ—9—15 四面体配位中，配位体的分布

在四面体配位中配位体犹如分布在立方体的相间的角顶上；在立方体配位中配位体将分布在立方体的全部八个角顶上

3）立方体配位中的晶体场分裂

在立方体配位中，配位体位于立方体的八个角顶上（参看表Ⅰ—9—3）。$d_\gamma$ 与$d_\varepsilon$轨道分裂情况与四面体配位相同，但其分裂参数$\Delta_c$（$\Delta_c=\frac{8}{9}\Delta_o$）较四面体配位分裂参数为大。

上述八面体、四面体和立方体皆为等轴晶系高对称的晶体场。但在实际晶体结构中，过渡金属离子更常处于畸变了的非等轴的配位多面体中。同一配位位置中，金属—氧间距可能并不相等；有时，配位体还可能不相同或不等价，如在硅酸盐中，阳离子配位体除去氧之外，还可能有 $OH^-$、$F^-$、$Cl^-$ 等离子；而且在一个配位位置中，还可能有不同性质的氧配位体，如$O^{2-}$、$Si\text{-}O^-$、$Si\text{-}O\text{-}Si$ 与$H_2O$ 等。

处在低对称配位位置中的过渡金属离子其 $d$ 轨道能级会进一步发生分裂，形成更多的能级不同的轨道，因而必须考虑一个以上的能量间距。

（4）畸变效应

根据亚恩-特勒效应（Jahn-Teller effect）的理论。如果过渡金属离子的一个$d$ 轨道是全空或全满的，而另一个能量相同的 $d$ 轨道是半满的，则过渡金属离子的环境会发生畸

变，并导致$d$轨道的进一步分裂。由于$d$电子占据能量降低的轨道，而使离于在畸变后的配位中更加稳定。

现以处于八面体配位中的$Mn^{3+}$为例。它的高自旋状态的电子构型为$d_\varepsilon^3 d_\gamma^1$，三个$d_\varepsilon$轨道各有一个电于，而$d_\gamma$轨道中只有一个电于，它可以占据$d_{x^2-y^2}$轨道或$d_{z^2}$轨道。如果它占据$d_{z^2}$轨道，$d_{x^2-y^2}$轨道空着，则$x-y$平面上的四个配位体受中心离子有效正电荷的引力相对大些，而将向中心靠近，从而形成使正八面体畸变为沿$z$轴伸长的八面体(图Ⅰ—9—16$a$)。在这种情况下，由于$z$轴上配位体的相对外移，使$d_{z^2}$轨道能量降低而导致$d_\gamma$轨道的分裂；与此同时，$d_\varepsilon$轨道也分裂为两个能级，其中$d_{xz}$和$d_{yz}$比$d_{xy}$能量为低，如图Ⅰ—9—16$b$所示。另一种情况是$d_\gamma$轨道中的那一个电子占据$d_{x^2-y^2}$轨道，则$z$轴上的两个配位体将向中心移动，正八面体配位将畸变为沿$z$轴压缩的八面体，其能级分裂情况将如图Ⅰ—9—16所示。$d_\gamma$和$d_\varepsilon$轨道分裂的能量间距分别以$\alpha$和$\delta$表示。对于$Mn^{3+}$而言，其伸长的八面体配位中，轨道$d_\gamma$中一个$d_{z^2}$的电于使金属离子的稳定性增加了$1/2\alpha$，$d_\varepsilon$中$d_{xz}$和$d_{yz}$电于使离子增加的稳定性$1/3\delta\times2=2/3\delta$与一个$d_{xy}$电子使离子降低的稳定性$2/3\delta$相抵；其压缩的八面体配位中，$d_\gamma$轨道中的一个$d_{x^2-y^2}$电子使离子稳定性增加$1/2\alpha$，而$d_\varepsilon$轨道中$d_{xz}$电子和$d_{yz}$电子使离子降低的稳定性$1/3\delta\times2=2/3\delta$与$d_{xy}$电子使离子增加的稳定性$2/3\delta$相抵。因

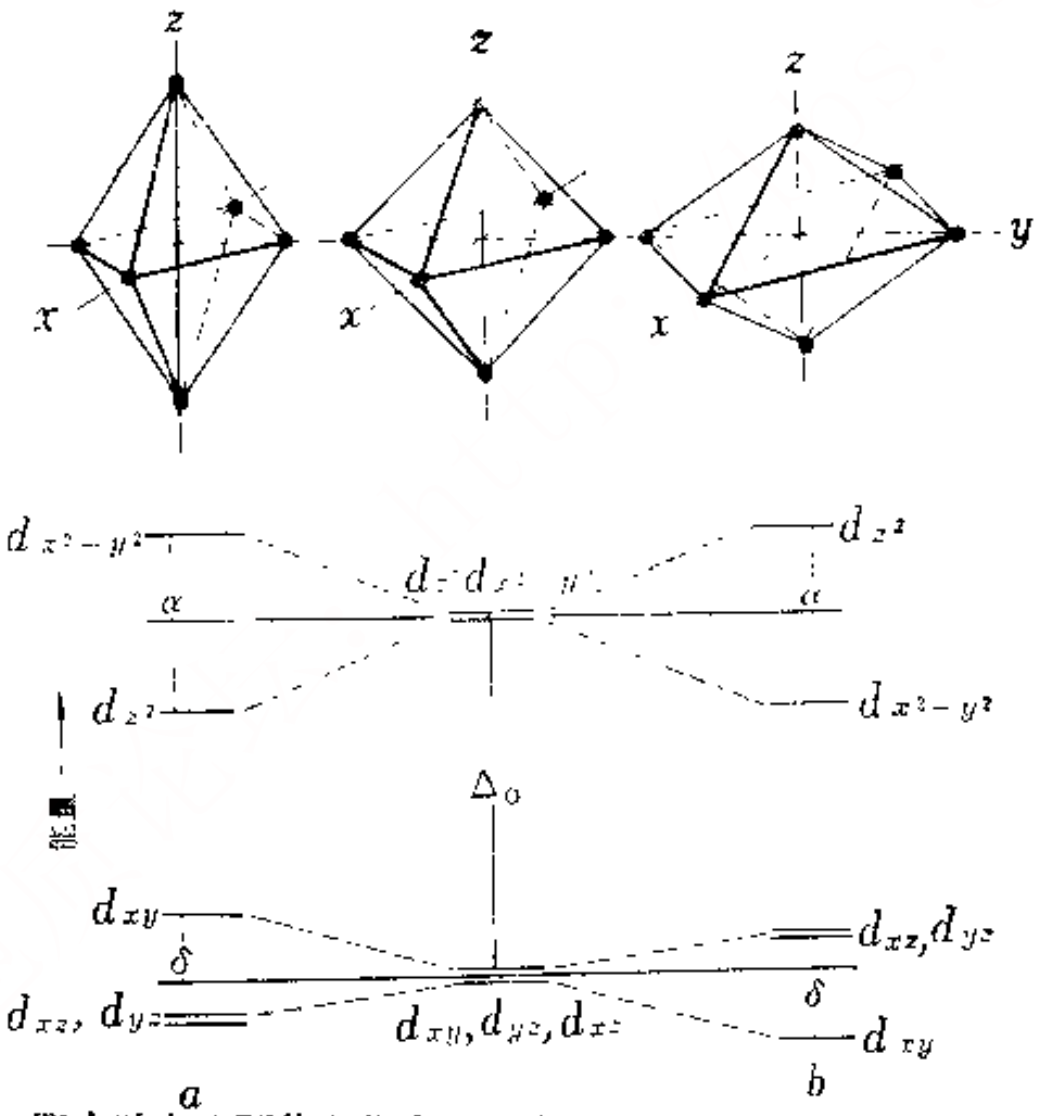



图 Ⅰ—9—16 四方畸变八面体配位中配位体排布和过渡金属离子$d$轨道的相对能级

$a$．八面体沿$z$轴（四次对称轴）伸长；$b$．八面体沿$z$轴（四次对称轴）缩短

此，$Mn^{3+}$离子在上述两种畸变的八面体中都比在正八面体中稳定（表Ⅰ—9—7）。

在表Ⅰ—9—7中列出了氧化物晶格中过渡金属离子在八面体和四方畸变八面体中的稳定能及其最稳定的六次配位形态。它可以帮助我们推测过渡金属离子在晶体结构中的择位情况。如果在结晶过程中，有几个位置都适于一个离于的进入，那么它将进入赋于它最大电子稳定性的位置。这还可能导致晶体结构中阳离子的有序化。

在晶体结构中，过渡金属离子还可能处子除上述各种配位形式以外的其它多种配位多

**表 Ⅰ—9—7　氧化物中过渡金属离子在四方畸变八面体配位中的稳定能**

| 3*d*电子数 | 电子构型 | 离　子 | 稳定能 | | 最稳定的配位多面体形态 |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 沿四次轴伸长的八面体 | 沿四次轴压缩的八面体 | |
| 0 | $d_\varepsilon^0$ | $Ca^{2+}$, $Sc^{3+}$ | — | — | 八面体 |
| 1 | $d_\varepsilon^1$ | $Ti^{3+}$ | $\frac{2}{5}\Delta_o+\frac{1}{3}\delta$ | $\frac{2}{5}\Delta_o+\frac{2}{3}\delta$ | 压缩八面体 |
| 2 | $d_\varepsilon^2$ | $V^{3+}$ | $\frac{4}{5}\Delta_o+\frac{2}{3}\delta$ | $\frac{4}{5}\Delta_o+\frac{1}{3}\delta$ | 伸长八面体 |
| 3 | $d_\varepsilon^3$ | $Cr^{3+}$ | $\frac{6}{5}\Delta_o$ | $\frac{6}{5}\Delta_o$ | 八面体 |
| 4 | $d_\varepsilon^3d_\gamma^1$ | $Cr^{2+}$, $Mn^{3+}$ | $\frac{3}{5}\Delta_o+\frac{1}{2}\alpha$ | $\frac{3}{5}\Delta_o+\frac{1}{2}\alpha$ | 变形八面体 |
| 5 | $d_\varepsilon^3d_\gamma^2$ | $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$ | 0 | 0 | 八面体 |
| 6 | $d_\varepsilon^4d_\gamma^2$ | $Fe^{2+}$ | $\frac{2}{5}\Delta_o+\frac{1}{3}\delta$ | $\frac{3}{5}\Delta_o+\frac{2}{3}\delta$ | 压缩八面体 |
| 6 | $d_\varepsilon^6$ | $Co^{3+}$ | $\frac{12}{5}\Delta_o$ | $\frac{12}{5}\Delta_o$ | 八面体 |
| 7 | $d_\varepsilon^5d_\gamma^2$ | $Co^{2+}$ | $\frac{4}{5}\Delta_o+\frac{2}{3}\delta$ | $\frac{4}{5}\Delta_o+\frac{1}{3}\delta$ | 伸长八面体 |
| 7 | $d_\varepsilon^6d_\gamma^1$ | $Ni^{3+}$ | $\frac{9}{5}\Delta_o+\frac{1}{2}\alpha$ | $\frac{9}{5}\Delta_o+\frac{1}{2}\alpha$ | 变形八面体 |
| 8 | $d_\varepsilon^6d_\gamma^2$ | $Ni^{2+}$ | $\frac{6}{5}\Delta_o$ | $\frac{6}{5}\Delta_o$ | 八面体 |
| 9 | $d_\varepsilon^6d_\gamma^3$ | $Cu^{2+}$ | $\frac{3}{5}\Delta_o+\frac{1}{2}\alpha$ | $\frac{3}{5}\Delta_o+\frac{1}{2}\alpha$ | 变形八面体 |
| 10 | $d_\varepsilon^6d_\gamma^4$ | $Zn^{2+}$, $Ga^{3+}$ | — | | 八面体① |

① $Zn^{2+}$ 在大多数氧化物结构中为四面体配位。

面体中，在更低对称（如单斜）的配位多面体中*d*轨道还可以进一步分裂为五个能级。

**2．晶体场理论在矿物晶体化学中的某些应用**

（1）尖晶石族矿物中的阳离子择位

尖晶石族矿物为$A^{2+}B_2^{3+}O_4$型化合物。晶体属等轴晶系，在晶体结构中O作立方最紧密堆积；阳离子充填于其部分的四面体和八面体空隙中。根据阳离子充填空隙的情况，可将其结构分为三种类型。

1）正尖晶石型$A[B_2]O_4$，二价离子A充填四面体空隙，三价离子B充填八面体空隙；

2）反尖晶石型$B[AB]O_4$，一半三价离子B充填四面体空隙，另一半三价离子B和二价离子A充填八面体空隙；

3）中间型，四面体空隙部分为三价离子、部分为二价离子所充填。

在尖晶石族矿物中，如铬铁矿($FeCr_2O_4$)的结构为正尖晶石型，而磁铁矿($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$)的结构则为反尖晶石型。这种现象单纯用一般的离子半径、化学键等概念不易解释，而应

用晶体场理论可以获得很好的阐明。

根据吸收光谱的测量，可以确定过渡金属离子在氧化物结构的四面体和八面体配位中晶体场稳定能的具体数值。八面体与四面体晶体场稳定能之差，称为八面体择位能，以OSPE (Octahedral site preference energy) 表示之（表Ⅰ—9—8）。

表 Ⅰ—9—8 氧化物结构的八面体和四面体配位中晶体场稳定能和八面体择位能

| 3d 电子数 | | 晶体场稳定能 CFSE (kJ/mol) | | 八面体择位能OSPF (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|
| | | 八面体配位 | 四面体配位 | |
| 0 | $Cu^{+}$, $Sc^{3+}$, $Ti^{4+}$ | 0 | 0 | 0 |
| 1 | $Ti^{3+}$ | 87.50 | 58.62 | 28.89 |
| 2 | $V^{3+}$ | 160.35 | 106.76 | 53.59 |
| 3 | $Cr^{3+}$ | 224.83 | 66.99 | 157.42 |
| 4 | $Cr^{2+}$ | 100.18 | 29.31 | 71.18 |
| 4 | $Mn^{3+}$ | 135.65 | 40.19 | 95.46 |
| 5 | $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$ | 0 | 0 | 0 |
| 6 | $Fe^{2+}$ | 49.82 | 33.08 | 16.75 |
| 6 | $Co^{3+}$ | 188.41 | 108.86 | 79.55 |
| 7 | $Co^{2+}$ | 92.95 | 61.96 | 30.98 |
| 8 | $Ni^{2+}$ | 122.25 | 36.01 | 86.25 |
| 9 | $Cu^{2+}$ | 90.43 | 26.80 | 63.64 |
| 10 | $Zn^{2+}$, $Ga^{3+}$, $Ge^{4+}$ | 0 | 0 | — |

根据表Ⅰ—9—8，可以预料，具有高八面体择位能的三价离子，如 $Cr^{3+}$、$V^{3+}$ 在尖晶石族矿物结构中将优先占据八面体配位位置生成正尖晶石型结构；具有高八面体择位能的二价离子，如 $Cu^{2+}$、$Ni^{2+}$ 将优先占据八面体配位从而具有强烈生成反尖晶石型结构的倾向；而象 $Mn^{2+}$、$Fe^{3+}$ 这样一些离子，其八面体择位能为 0，它们既可生成正尖晶石型结构，也可能生成反尖晶石型结构，取决于结构中其它离子的择位能。

在铬铁矿 $FeCr_2O_4$ 中，$Cr^{3+}$ 的八面体择位能远大于 $Fe^{2+}$，$Cr^{3+}$ 优先占据八面体配位位置，$Fe^{2+}$ 进入四面体配位，形成正尖晶石型结构。但在磁铁矿 $Fe^{3+}Fe^{3+}_2O_4$ 中，$Fe^{2+}$ 的八面体择位能大于 $Fe^{3+}$，$Fe^{2+}$ 优先占据了八面体配位位置的一半，$Fe^{3+}$ 进入剩下的一半八面体配位位置和四面体配位位置，从而形成了反尖晶石型结构。

（2）硅酸盐结构中阳离子占位与有序化

尖晶石结构中出现的择位现象表明，过渡金属离子选择赋于它最大电子稳定能的配位位置。某些过渡金属离子并在一定畸变的配位位置中更为稳定。在硅酸盐结构中，类似的因素可能发生作用，使阳离子在某些特定的配位位置中富集，这可能导至阳离子的有序化，也可能使离子在某一晶体结构中比在其它晶体结构中富集。

以斜方辉石 $(Mg, Fe)_2[Si_2O_6]$ 为例。成分中Mg、Fe成连续类质同象代替，即在 $Mg_2[Si_2O_6]$—$Fe_2[Si_2O_6]$ 两端员成分之间，根据成分中Mg、Fe 的不同比例，可以形成一系列中间成员。斜方辉石的晶体结构如图Ⅰ—9—17所示，硅为四次配位，$[Si_2O_6]$ 沿 $Z$ 轴联结成链。链间以Mg、Fe相联结，它们为六次配位形成 $[(Mg, Fe)O_6]$ 八面体。但这种八面体配位位置有 $M_1$ 和 $M_2$ 两种。$M_1$ 由六个氧离子配位（每个氧离子与一个硅相联），近似八面体对称。$M_2$ 由四个氧离子（每个氧与一个硅相联）和两个桥氧（每个氧与两个硅相联）配

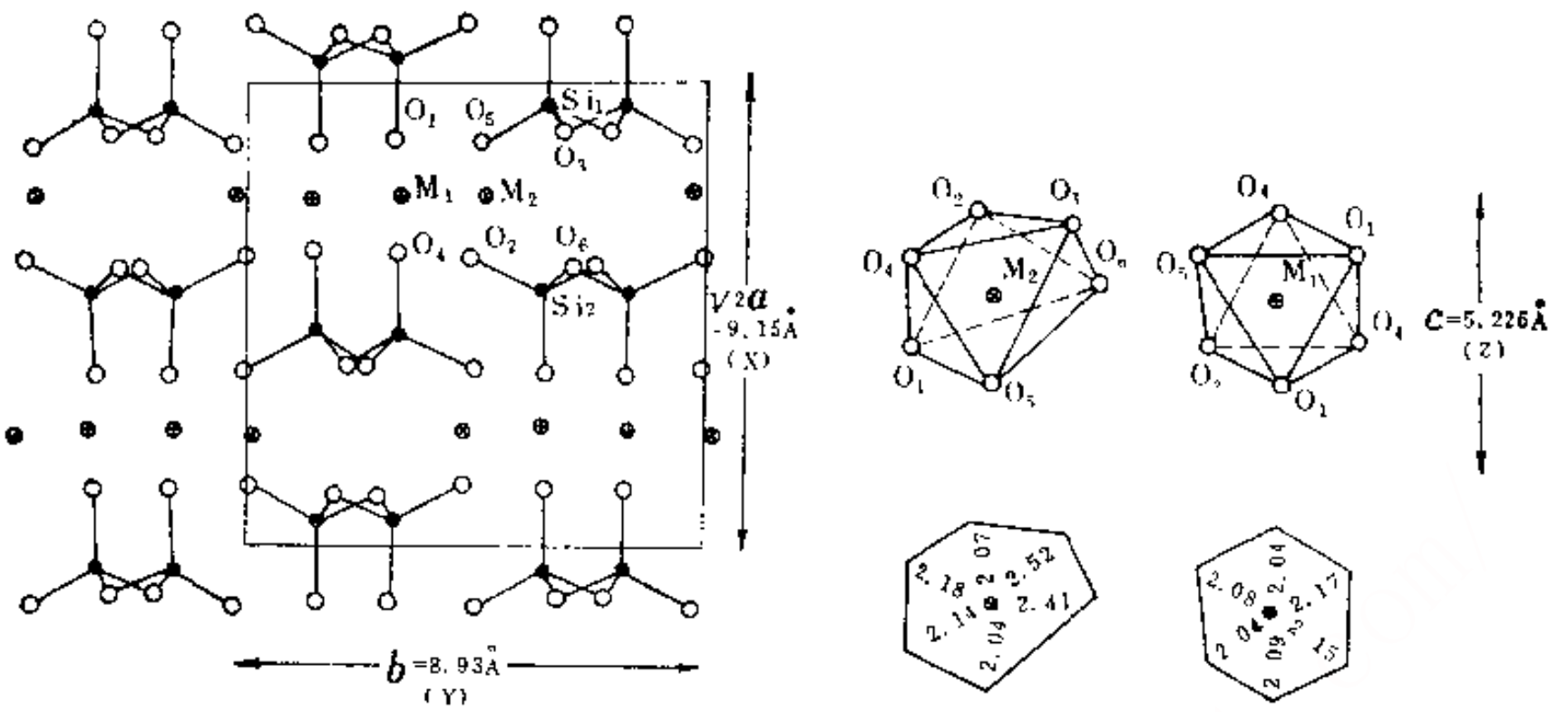



图 Ⅰ—9—17 斜方辉石的晶体结构

位，这种八面体有很大畸变，表现为沿$O_2$—$O_5$轴的压缩和沿Y轴的伸长，且无对称中心。

如果Mg、Fe在$M_1$、$M_2$位置上的分布是任意的，则Mg、Fe之间为无序。但斜方辉石成分从$Fe_1$—$Fe_{100}$的范围内，$Fe^{2+}$的晶体场稳定能为$M_1$：48.57—45.64kJ；$M_2$：49.40—46.89kJ。事实证明，$Fe^{2+}$在$M_2$位置上有显著富集，从而造成阳离子的有序化。类似的情况还出现于橄榄石、角闪石等多种硅酸盐矿物中。当然，造成阳离子有序化的因素还有键型、配位位置的大小、阳离子大小及静电荷平衡等其它因素，必须综合考虑。

以上我们列举了晶体场理论在矿物晶体化学中应用的两个实例。晶体场理论解释过渡元素的晶体化学、矿物学、地球化学问题上得到了多方面的应用：如阐明过渡元素离子半径变化规律，解释过渡元素矿物的颜色的起因，推断共生矿物中过渡元素的分配，预测过渡元素从岩浆中晶出的顺序等等。

## 六、配位场理论及分子轨道理论

晶体场理论虽然成功地解释了许多化合物的结构和性质，并在矿物学中取得了不少成功的应用；但它认为配位体中的中心阳离子与配体之间的作用力只是单纯的静电作用力，没有考虑配位体中心离子与配位原子之间的轨道重叠，这对于一些具有明显共价键结合的化合物如硫化物及其类似化合物；显然是不能适用的。为了克服晶体场理论的缺陷，有人将分子轨道理论引入进来，改进了晶体场理论，称之为配位场理论（LFT（ligand field theory））。配位场理论是对晶体场理论的发展。它不仅考虑了配位原子与中心离（原）子之间的静电作用，还考虑了其共价成键的效应，从而使之具更广泛的适用性。

分子轨道理论（MOT（molecular orbital theory））认为：分子中的电子不再属子某一特定的原子，而是在遍及由原子所组成的整个“分子”范围内运动。每一电子的运动状态都可以用一分子波函数（亦称分子轨道）来描述。分子轨道可以通过相应的中心原子轨道和配体原子轨道按一定的原则（即：能量近似原则、最大重叠原则和对称性原则）组合而成。在所产生的分子轨道中，原子轨道中符号相同的电子云瓣重叠而产生的分子轨道

称成键分子轨道（参见图Ⅰ—9—18）；原子轨道中符号相反的电子云瓣重叠而产生的分子轨道称反键分子轨道（参见图Ⅰ—9—19）；不能形成成键或反键分子轨道，即不符合形成分子轨道原则的原子轨道称非键轨道。分子轨道可分为：

（1）$\sigma$分子轨道

符合组合原则的原子轨道以“头碰头”的方式重叠而产生的分子轨道。这种轨道绕转动键轴（两原子接近的方向，通常选定 $z$ 或 $x$ 轴）转动后，分子轨道是对称的（大小、符号不变）。$\sigma$ 分子轨道可由 $S$-$S$、$S$-$P_z$，$S$-$d_{x^2-y^2}$、$S$-$d_{z^2}$、$P_z$-$P_z$、$P_z$-$d_{z^2}$、$P_x$-$d_{x^2-y^2}$ 及 $d_{x^2-y^2}$-$d_{x^2-y^2}$等原子轨道重叠而成（图Ⅰ—9—18）。

（2）$\pi$分子轨道

符合组合原则的原子轨道在键轴方向上以“肩并肩”式的侧面重叠而形成的分子轨道。这种分子轨道绕键轴转动是不对称的。$P_y$-$P_y$、$P_x$-$P_x$、$P_x$-$d_{xz}$、$d_{xz}$-$d_{xz}$等原子轨道的重叠可形成$\pi$分子轨道（图Ⅰ—9—18）。$\pi$键的键能小于 $\sigma$ 键的键能，不如 $\sigma$ 键稳定。

（3）$\delta$分子轨道

符合组合分子轨道条件的原子轨道沿键轴方向以“面对面”的方式重叠而形成的分子轨道。如$d_{x^2-y^2}$-$d_{x^2-y^2}$，$d_{xy}$-$d_{xy}$等原子轨道的重叠可形成$\delta$分子轨道（图Ⅰ—9—18）。

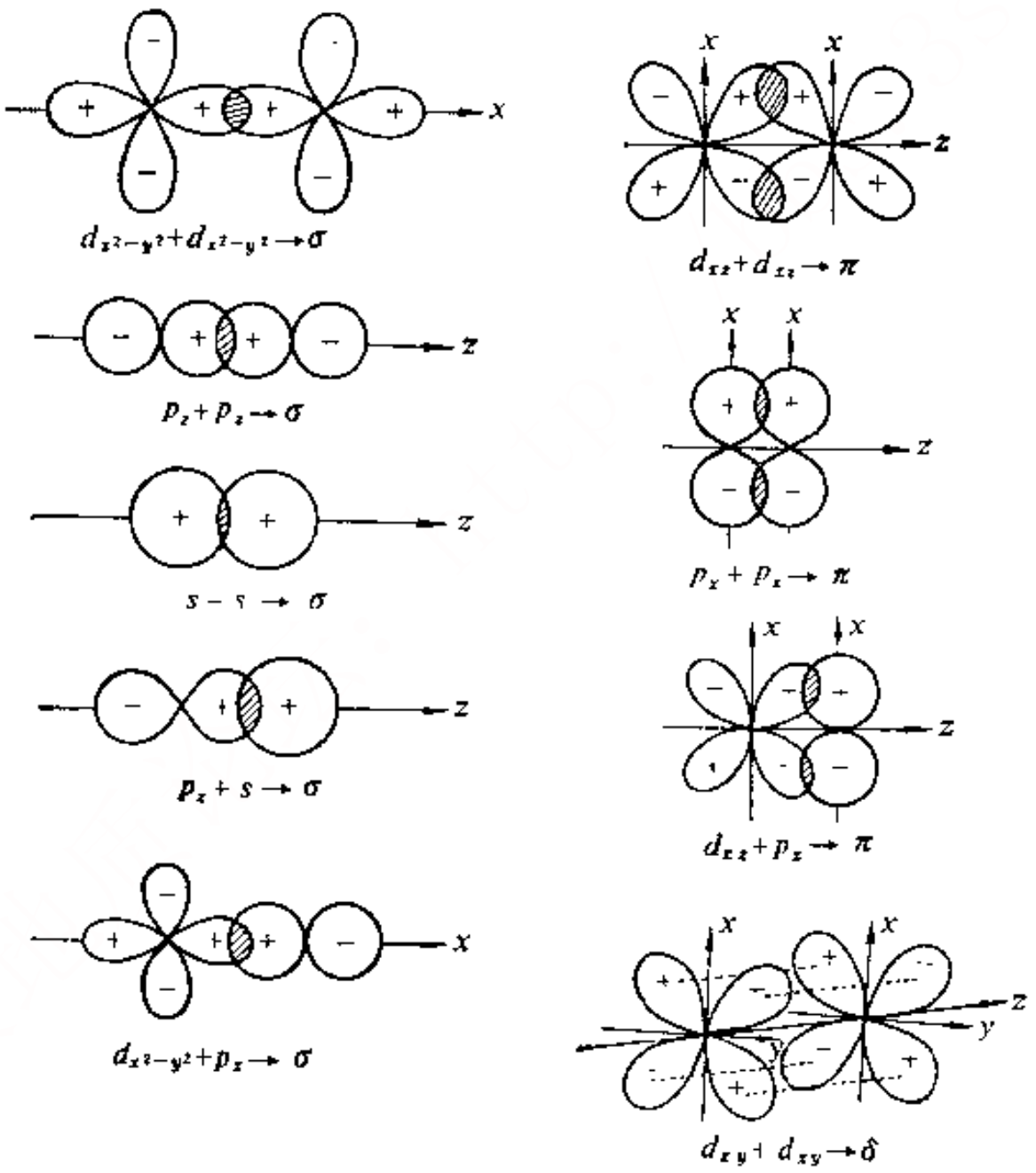



图 Ⅰ—9—18 某些$s$、$p$、$d$属于轨道构成$\sigma$、$\pi$、$\delta$分子轨道示意图

以上介绍的 $\sigma$、$\pi$、$\delta$ 三种分子轨道其能量状态为 $\delta>\pi>\sigma$。此外，对子能形成分子轨道的 $s$、$p$、$d$ 类原子轨道来说：$s$ 轨道只能用于形成 $\sigma$ 分子轨道；$p$ 轨道可以形成 $\sigma$ 和 $\pi$ 分子轨道；$d$ 轨道则可形成 $\sigma$、$\pi$ 和 $\delta$ 分子轨道。

还需指出：形成分子轨道的每对原子轨道总会成对地产生成键和反键分子轨道（图

Ⅰ—9—19)。成键分子轨道表示为$\sigma^b$、$\pi^b$、$\delta^b$等；反键分子轨道表示为$\sigma^*$、$\pi^*$、$\delta^*$。一般情况下，成键分子轨道的能量总是低于反键分子轨道的能量。

由各种原子轨道按组合原则形成的各种类型的分子轨道，可按能量状态排列成一定顺序，据此能级顺序可绘制出分子轨道能级示意图。当形成分子时，原处在分立的各原子轨道上的电子按原子中电子充填的相同规则，即按能量最低原理，保利不相容原理和洪特规则填充到分子轨道中。

现以六配位的八面体〔$ML_6$〕为例进行具体讨论。

若M为过渡金属元素，能参与组成分子轨道的为：$(n-1)d$、$np$、$ns$共九个原子轨道。这九个原子价轨道按对称性可标记为：

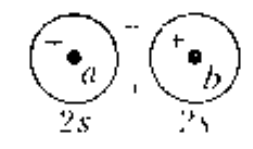
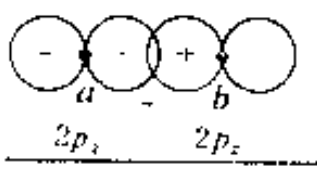
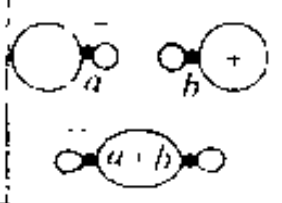
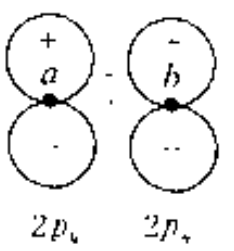
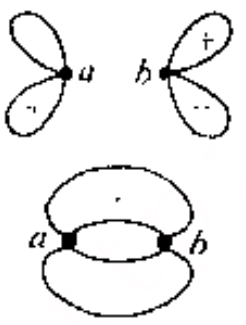
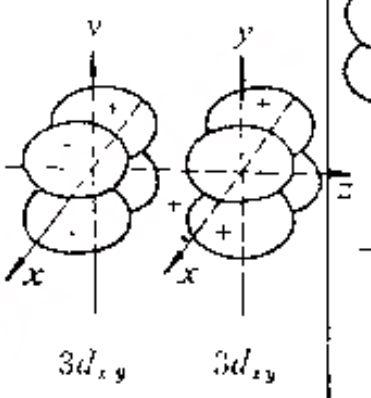
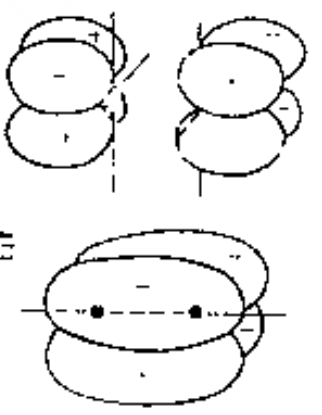
| 原子轨道 | 分子轨道 | 键型 | 轨道符号 |
|---|---|---|---|
|  |  | 反键<br>成键 | $\sigma^*$<br>$\sigma^b$ |
|  |  | 反键<br>成键 | $\sigma^*$<br>$\sigma^b$ |
|  |  | 反键<br>成键 | $\pi^*$<br>$\pi^b$ |
|  |  | 反键<br>成键 | $\delta^*$<br>$\delta^b$ |

图 Ⅰ—9—19 某些原子轨道重叠产生的分子轨道图

(图中$a$、$b$代表不同的原子)

"原子轨道"栏中电子云图之间的"－"表示右侧电子云图将改变符号；

"＋"表示右侧电子云图将不改变符号

$a_{1g}$——$s$；

$t_{1u}$——$p_x$，$p_y$，$p_z$；

$e_g$——$d_{x^2-y^2}$，$d_{z^2}$；$t_{2g}$——$d_{xy}$，$d_{xz}$，$d_{yz}$。

上述符号中：$a$表示非简并，$e$表示二重简并，$t$表示三重简并。$t_1$、$t_2$表示不同对称的三重简并。$u$源子德语 ungerade 意"奇"表示波函数中心反对称（如$p$轨道的波函数

角度分布图中两端为一“－”和一“＋”即为中心反对称）；$g$ 也源于德语 gerade 意“偶”表示波函数中心对称。

我们先考虑只形成 $\sigma$ 型键时的情况。

对M而言，只有其沿坐标轴方向伸展的 $e_g$（$d_{x^2-y^2}$，$d_{z^2}$）、$a_{1g}(s)$、$t_{1u}$（$p_x$、$p_y$、$p_z$）原子轨道能与配体L的$\sigma$类轨道重叠而形成$\sigma$键。按分子轨道理论：〔$ML_6$〕已被视为一个“分子”，因而在考虑M与L成键时，应将M 周围的 6 个L作整体对待而将其进行线性组合成新的配体群轨道。按组成分子轨道的原则，只有配体群轨道中的 $a_{1g}$、$t_{1u}$、$e_g$ 群轨道才能与M的 $a_{1g}$、$t_{1u}$、$e_g$ 原子轨道共同组成 $\sigma$ 型分子轨道。图 Ⅰ—9—20 示出了能形成 $\sigma$ 键的 M（中心原子）和六个配体 L 的对称性相匹配的能共同组成分子轨道的原子轨道和配体群轨道。因此，中心原子 M 的六个原子轨道（$a_{1g}(s)$、$t_{1u}$（$p_x$、$p_y$、$p_z$）、$e_g$（$d_{x^2-y^2}$、$d_{z^2}$））

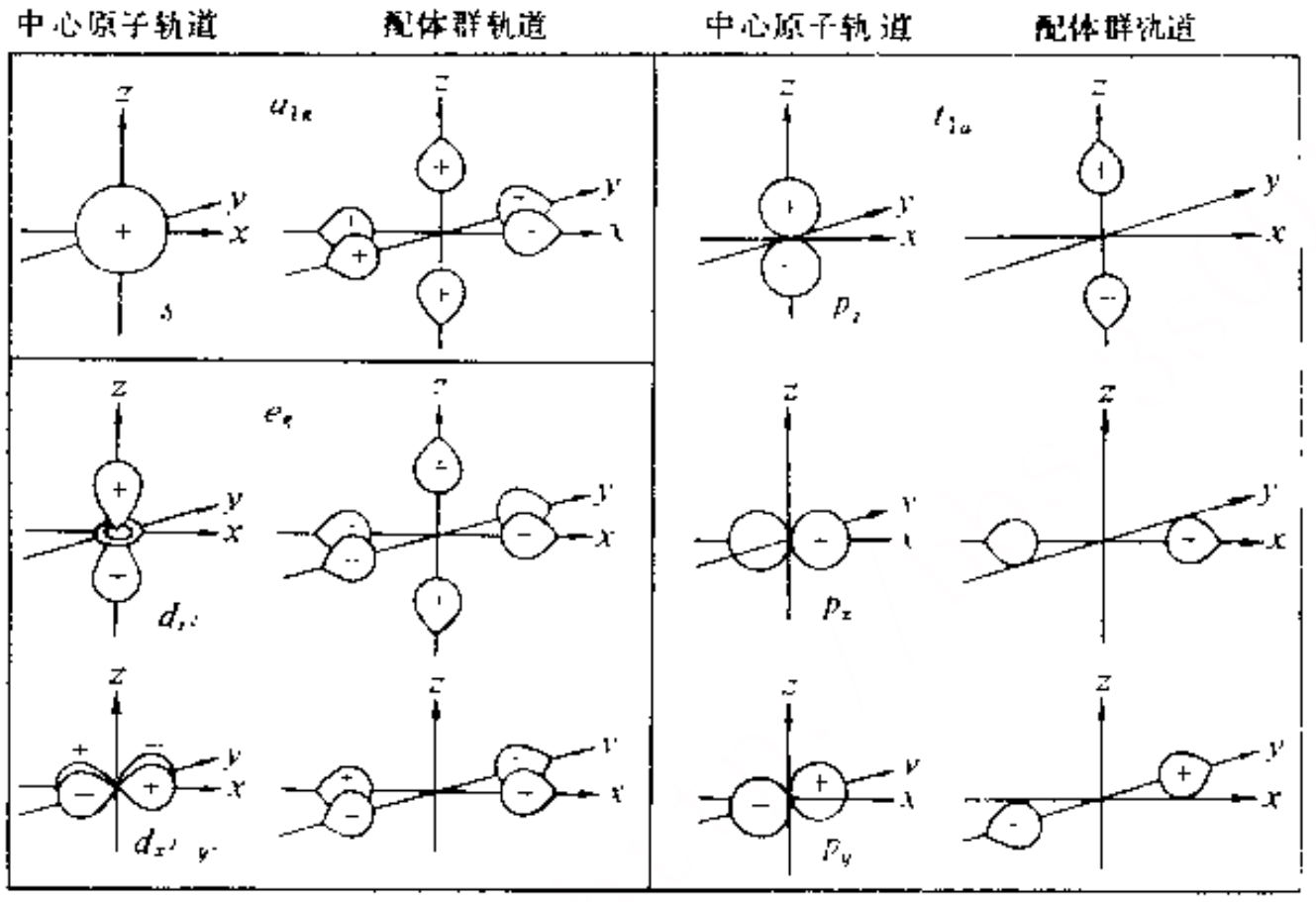



图 Ⅰ—9—20 对称性匹配的中心原子轨道及配体群轨道（$\sigma$型）

与配体L的六个群轨道（$a_{1g}$、$t_{1u}$、$e_g$）可共同组成十二个分子轨道（$a^b_{1g}$、$a^*_{1g}$、$t^b_{1u}$、$t^*_{1u}$、$s^b_g$、$e^*_g$）。其中六个为成键分子轨道，六个为反键分子轨道。因中心原子M的$t_{2g}$轨道（$d_{xy}$、$d_{xz}$、$d_{yz}$）在坐标轴之间伸展不指向配体，不能形成 $\sigma$ 键（但可与配体的$\pi$型群轨道共同组成 $\pi$ 分子轨道）此时为非键分子轨道。以上总计有十五个轨道，按其能量高低排序如下：

$$a^b_{1g}<t^b_{1u}<e^b_g<t_{2g}<e^*_g<a^*_{1g}<t^*_{1u}$$

据此顺序可编绘正八面体〔$ML_6$〕的分子轨道能级示意图（图 Ⅰ—9—21），并可按能量最低原理、保利不相容原理和洪特规则将电子依次填入。

〔$ML_6$〕中若参与成键的六个L的 $\sigma$ 型轨道上有12个价电子，M 有 $x$（$x$＝1—10）个价电子，则共（12＋$x$）个电子。参照能级图（图 Ⅰ—9—21）可知：上述（12＋$x$）个电子中的12个应分别占据六个成键分子轨道$a^b_{1g}$、$t^b_{1u}$、$e^b_g$，相当于形成配位键（即M与L间形成的六个 $\sigma$ 键）。剩下的 $x$ 个电子则应排布在非键的 $t_{2g}$ 轨道和$e^*_g$轨道中。由于$e^*_g$轨道是由中心原子M的$e_g$（$d_{x^2-y^2}$、$d_{z^2}$）与配体L的 $e_g$ 群轨道所组成，且从能级图（图 Ⅰ—9—21）可见其能量更接近M的$d_{x^2-y^2}$、$d_{z^2}$轨道，因此它在一定程度上保持着原中心原子M 原子轨道的特征。而非键的 $t_{2g}$ 轨道即为 M 的原子轨道，所以中心原子M 的 $x$ 个电子在 $e^*_g$ 和 $t_{2g}$ 轨

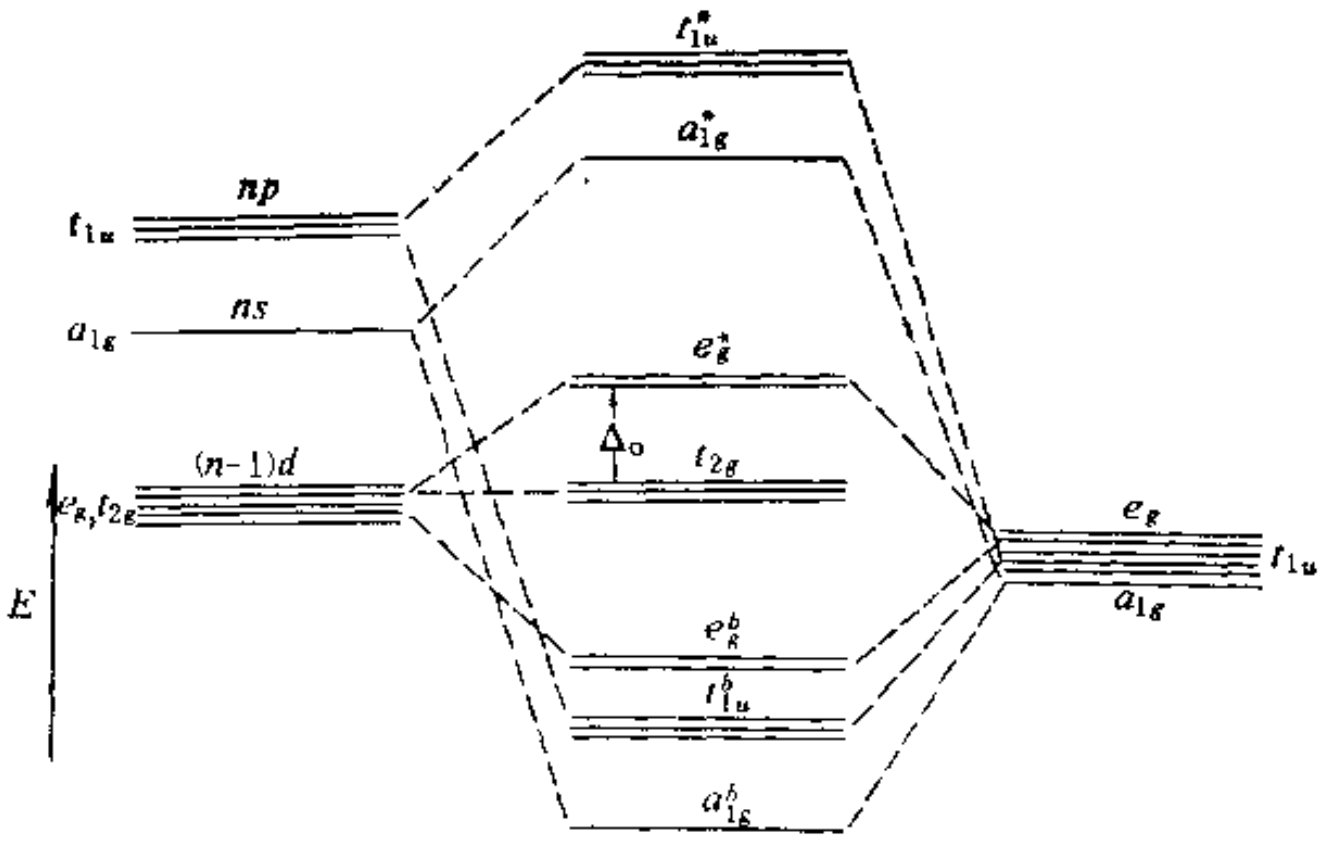



图 Ⅰ—9—21 正八面体[$ML_6$]的分子轨道（不考虑π成键）能级示意图

道上的排布，就相当于在晶体场理论中电子在 $e_g$、$t_{2g}$ 轨道上排布时的情况。此时，$e_g^*$ 与 $t_{2g}$ 间的能级差$\Delta_o$，恰好相当于晶体场理论中的晶体场分裂能（$\Delta_o$）。所不同的是：在晶体场理论中 $\Delta_o$ 为中心离子（原子）的两组 $d$ 轨道（$e_g$ 和 $t_{2g}$）在配体的纯静电作用下产生的能量差，而在分子轨道理论或配位场理论中，已无纯的中心离子（原子）的 $d$ 轨道，$\Delta_o$值已是反键分子轨道 $e_g^*$ 和非键轨道 $t_{2g}$ 之间的能量差。这种能量上的分裂已基本上归因于共价键的形成。此外，$\Delta_o$值的大小也不再是由晶体场理论的由M与L 的纯静电强度所决定，而是由M与L之间所形成的键（一般为共价键）的强度（稳定性）所决定的。成键分子轨道 $a_{1g}^b$、$t_{1u}^b$ 和 $e_g^b$ 越稳定，则反键的 $e_g^*$、$t_{1u}^*$、$a_{1g}^*$ 能量就越高，因而$\Delta_o$ 值愈大，此处$\Delta_o$就称之为配位场分裂能（LFSE）。

在配位场理论中，[$ML_6$] 的 $\Delta_o$ 值大小及形成原因虽与晶体场理论不同，但它对电子在$e_g^*$和$t_{2g}$轨道上排布所起的控制作用则与晶体场理论中的情况相同。同样有强场、弱场以及高自旋态和低自旋态之分。具体来说：若 $t_{2g}$与 $e_g^*$的能量差$\Delta_o$小于电子成对能（$P$），即 $P>\Delta_o$，则电子的排布应遵循洪特规则进入反键分子轨道$e_g^*$中，呈高自旋态。如$[CoF6]^{3-}$，其电子排布为 $(a_{1g}^b)^2(t_{1u}^b)^6(e_g^b)^4(t_{2g})^4(e_g^*)^2$；若 $t_{2g}$ 与 $e_g^*$ 间 的 $\Delta_o$ 较 大，大于电子成对能（$P$），即$\Delta_o>P$，所有的电子将进入$t_{2g}$轨道，呈低自旋态。如 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$中，电子排布为 $(a_{1g}^b)^2$ $(t_{1u}^b)^6$ $(e_g^b)^4$ $(t_{2g})^6$。此外，与晶体场理论中的由于 $d$ 轨道发生分裂造成$d$ 电子的重新排布而产生了晶体场稳定化能的情况相对应，在配位场中也可产生类似的稳定化能，只不过此时应称之为配位场稳定化能（LFSE）。

现在我们讨论有 π 成键时情况。

中心原子M的$t_{2g}$ 轨道（$d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$）在坐标轴之间伸展，不能形成 σ 键；但它可与配位体 L 的 π 型群轨道（由 L 的 $p_x$. $p_y$ 及 $d$ 轨道线性组合成配位体 $t_{2g}$ 群轨道）共同组成 π 型分子轨道而形成 π 键。当 π 成键时，因配位体 L 的不同对$\Delta_o$值将产生影响。

当L为O、F 等原（离）子时，它们的 π 轨道（$t_{2g}$群轨道）是满的，且比中心原子M的$t_{2g}$稳定（能量低）。由M与 L 组合而成的成键分子轨道 $t_{1g}^b$ 的能量低于配体L的 $t_{2g}$ 群轨

道，而反键$t_{1g}^*$轨道的能量虽高于中心原于M的$t_{2g}$轨道的能量，但还是与其较为接近，故仍含较多的中心原子M的$t_{2g}$轨道的特征（参见图Ⅰ—9—22*a*）。按分子轨道电子的填充原则：配位L$\pi$轨道上的电子就进入到成键分子轨道$t_{2g}^b$中，（相当于配位体L给出电子），而中心原于M的*d*电子则进入$t_{1g}^*$轨道中。由于$t_{1g}^*$（或$\pi^*$）轨道能量比无$\pi$成键时的中心原子的非键$t_{2g}$原子轨道能量高，且反键$e_g^*$轨道的能级又不因$\pi$成键而受到显著影响而基本上保持原$\sigma$成键时能级。所以，这净的效果是$\Delta_o$值变小（参见图9—22*a*），使之$\Delta_o<P$，此时的配位场为弱场，因而形成高自旋配合物。

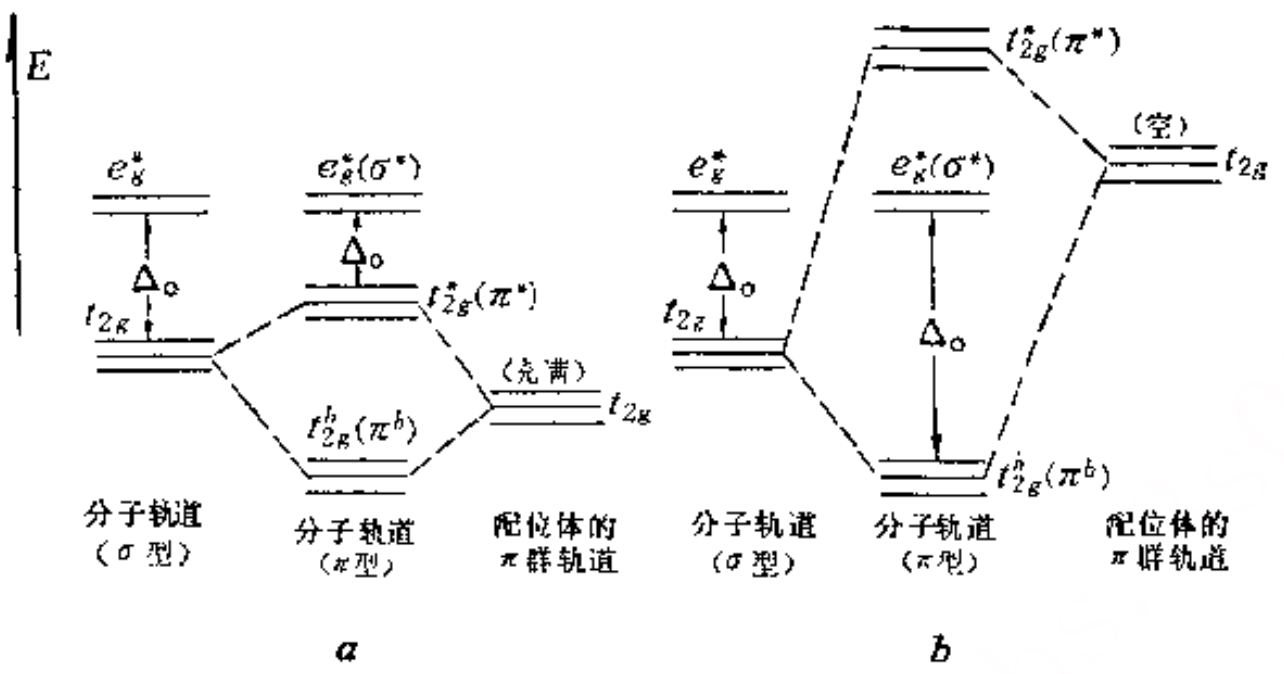



图 Ⅰ—9—22 形成$\pi$键时配位体对$\pi$分子规道能级及$\Delta_o$值的影响

*a*. 配位体给予电子；*b*. 配位体接受电子

当配位体L为P、As、Sb、S、Se、Te等时，其$\pi$轨道（$t_{2g}$群轨道）是空的，且能量高于中心原子M的*d*轨道，与其相比不稳定。M与L所共同组成的成键分子轨道$t_{2g}^b(\pi^b)$的能量低于中心原子M的*d*轨道能量，而反键$t_{2g}^*(\pi^*)$轨道的能量却高于$e_g^*$轨道及配位体的$\pi$群轨道（$t_{2g}$群轨道）的能量（参见图Ⅰ—9—22*b*），此时，中心原子M的$t_{2g}$轨道上的电子进入成键分子轨道$t_{2g}^b$中，其净的效果使$\Delta_o$增大（见图Ⅰ—9—22*b*），使$P<\Delta_o$，形成强配位场而生成低自旋配合物。这种由于配位体具$\pi$空轨道，中心原于的$t_{2g}$轨道上的电于进入$t_{2g}^b$成键分子轨道（$t_{2g}^b$轨道由M的$t_{2g}$轨道和L的$t_{2g}$群轨道组合而成），相当于中心原子给出电子，而配体的空的$\pi(t_{2g})$群轨道接受电子而形成的$\pi$键，称之为反馈$\pi$键。

如果只形成$\sigma$键，中心原子接受电子后要带上较大的负电荷，这就阻止了配位体进一步向中心原子授予电子，同时也限制了配位体与中心原子形成共阶键的数量。但若在形成$\sigma$键后同时又有反馈$\pi$键的形成，则反馈$\pi$键的形成可减少中心原子的负电荷，对$\sigma$键的形成更加有利。而$\sigma$键的形成增加了中心原子的负电荷对形成反馈$\pi$键也有利。这两者互相配合、互相促进产生“协同效应”。由于这种$\sigma-\pi$键（亦称电子授受键）的形成，造成了中心原子和配位体间的双重成键，增加了中心原子与配位体之间的结合，使之结合得更为牢固。

以上主要对八面体〔$ML_6$〕的情况进行了讨论，至于其它类型的配位体如四面体〔$ML_4$〕、立方体〔$ML_8$〕配位状况下的情况与讨论八面体〔$ML_6$〕的基本分析方法类似，此处不再赘述。

配位场理论和分子轨道理论在矿物学中已愈来愈受重视，并已得到了许多应用。现仅

举一例予以说明。

黄铁矿和陨硫铁都是二价铁的硫化物，但两者的性质差异很大（见表Ⅰ—9—9）。其中有的性质难以用传统观念解释。如陨硫铁为强磁性矿物，黄铁矿为抗磁性矿物；黄铁矿中硫多而硫的原子量小，似应黄铁矿的相对密度应小一些，但事实正相反。此外黄铁矿的硬度明显较大，且黄铁矿在自然界更为稳定。

表 Ⅰ—9—9 陨硫铁及黄铁矿的某些性质

| 矿物名称 | 分 子 式 | 磁 性 | 原子间距($d_{Fe-S}$) | 相对密度 | 硬 度 |
|---|---|---|---|---|---|
| 陨硫铁 | FeS | 强 磁 性 | 2.45 | 4.6—4.8 | 4 |
| 黄铁矿 | $FeS_2$ | 抗 磁 性 | 2.26 | 4.9—5.2 | 6—6.5 |

$Fe^{2+}$的价壳层为$3d^6$，五个 $d$ 轨道在自由离子状态的能级为五重简并态。$Fe^{2+}$ 在陨硫铁和黄铁矿中均为六次配位而呈八面体。$Fe^{2+}$ 在与配体 S 的作用下，与 S 形成分子轨道（参见图Ⅰ—9—21），此时，$Fe^{2+}$ 的 $d$ 轨道能级产生分裂。在陨硫铁中，为弱场条件，$Fe^{2+}$ 呈高自旋态，$d$ 轨道上的六个价电子其中四个充填在$t_{2g}$轨道中（其中两个不成对），另两个不成对地充填反键分子轨道$e_g^*$中（参见图Ⅰ—9—21）表现为强磁性。而在黄铁矿中，为$(S_2)^{2-}$与$Fe^{2+}$配位，由于$(S_2)$具未满的反键$\pi$轨道，属子强配位体，Fe的 $t_{2g}$ 轨道电子可与之形成反馈$\pi$ 键，使$\Delta_o$值增加（参见图Ⅰ—9—22$b$），成为低自旋状态，即 $e_g^*$ 中的两个电子亦填入$t_{2g}^6$轨道，六个价电子自旋成对，增强了 Fe 与$(S_2)$之间的结合。这样使得黄铁矿表现为抗磁性，Fe-S之原子间距缩短，相对密度增高，硬度变大，稳定性好。

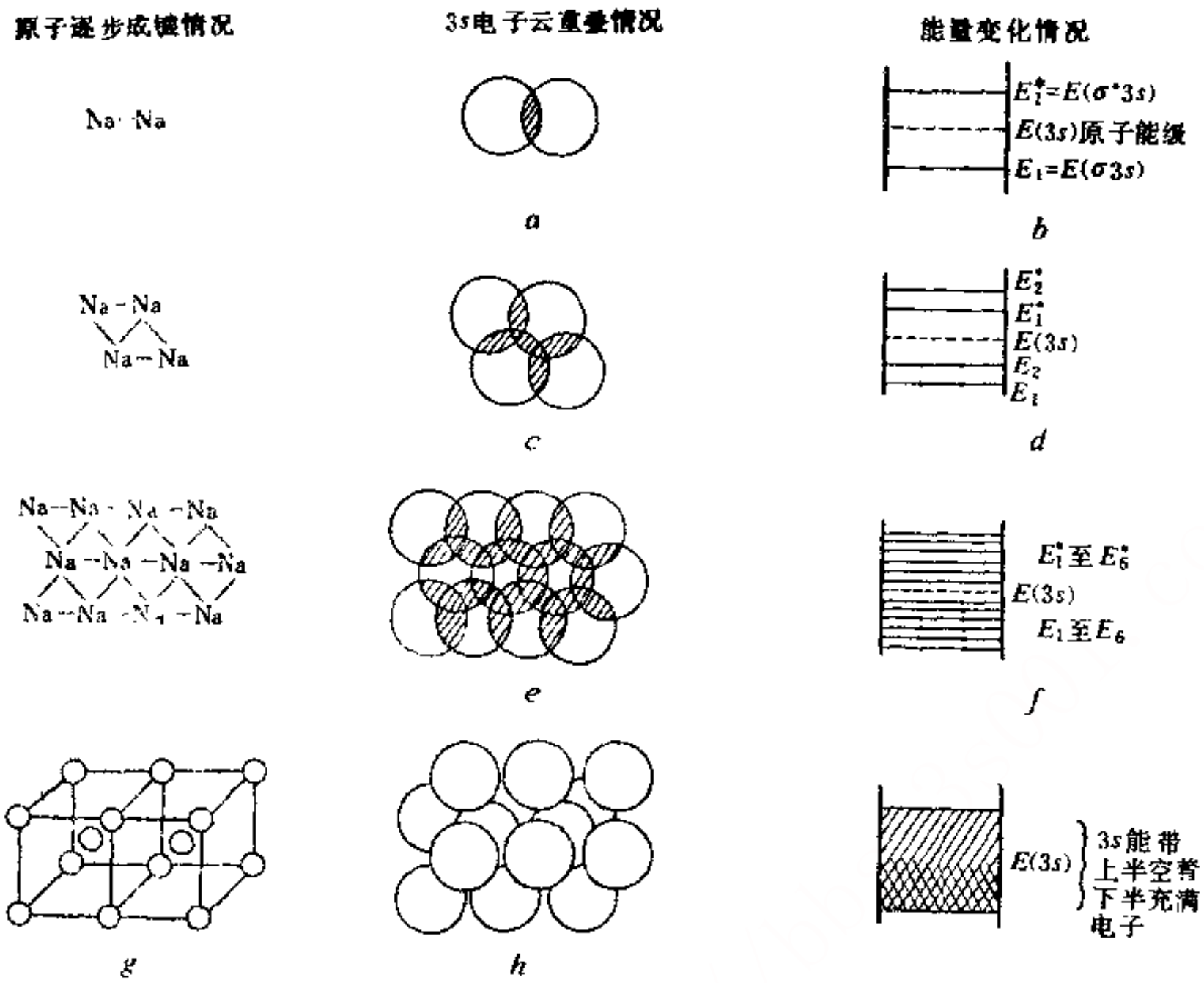
配位场及分子轨道理论在矿物学中的其它应用实例留待后续有关章节中具体讨论。

## 七、能带理论简介

能带理论（Energy Bands Theory）是一种量子力学模型，是分子轨道理论的进一步发展。

能带理论认为：结晶体中的电子不再被个别原子所束缚，而为整个晶体所共有，并在晶体内部的一个三维空间的周期性势场（$V(x)$）中运动。这个势能函数$V(x)$与晶体结构的格子构造规律有关。电子运动时的能量限制在一定的区域中，它有一定的上、下限值，这些电子运动所允许取的能量区域就称为能带。图Ⅰ—9—23 绘出钠原子逐步形成金属钠晶体的过程和相应的价电子轨道（3$s$ 轨道）重叠情况及能级变化。当两个 Na 原子形成双原子分子 $Na_2$时，它们是以$\sigma$ 键结合的。执照分子轨道理论，两个（3$s$）原子轨道的线性组合可以生成两个分子轨道，一个是成键的（$\sigma 3s$）轨道，其能量为$E_1 < E(3s)$，另一个是反键（$\sigma^* 3s$）轨道，其能量为$E_1^* > E(3s)$。两个价电子占据成键轨道，在图Ⅰ—9—23$b$中用两个小圆点表示。反键轨道则空着。

其次，当 4 个Na原子形成$Na_4$时，4 个（3$s$）轨道能互相重叠，如图Ⅰ—9—23$c$所示。这 4 个轨道的线性组合可以生成 4 个分子轨道，其中两个成键，能量为 $E_1$ 及 $E_2$，$E_1 < E(3s)$、$E_2 < E(3s)$，两个反键，能量为$E_1^*$ 及 $E_2^*$，$E_1^* > E(3s)$、$E_2^* > E(3s)$。4 个价电子




立方体心式堆积

立方体心式堆积的圆球接触情况圆球是指 $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^6$电子云的界面，(3s) 电子云是互相重叠的

3s能带包含$N$个能级，$N$等于晶体内的原子数，是阿伏加得罗数的数量级，所以个别能级间的差异非常小，实际上是连续的

图 Ⅰ—9—23 金属钠晶体中金属键的形成过程和能级变化及能带的形成

占据两个成键轨道，反键轨道则空着。再次，当12个原子形成$Na_{12}$时，12个（3s）轨道能互相重叠，并组合成12个分子轨道，其中 6 个成键，能量为 $E_1$ 至 $E_6$，6 个反键，能量为 $E_1^*$ 至 $E_6^*$。随着能级数目的增加，能级之间的差值就逐渐减小，如图Ⅰ—9—23*f*所示。在$Na_{12}$中12个价电子占据 6 个成键轨道，6 个反键轨道则空着。这样形成的键不是一般的双原子共价键，而是多原子共价键，因为价电子运动的范围不限于邻近的两个原子近傍，而是遍及整个金属钠的晶体。一粒金属钠的晶体含有$N$个Na原子，$N$是一个很大的数值。例如23mg 的钠晶粒中 $N=6\times10^{20}$。$N$ 个（3s）原子轨道互相重叠组成包含 $N$个分子轨道的（3s）能带。由于 $N$的数值是这样大，所以邻近分子轨道之间的能级差是非常微小的。实际上这$N$个能级构成了一个具有一定上限和下限的连续能带（图Ⅰ—9—23*i*）。这个能带的下半部分是充满电子的，上半部分则空着。这样，我们应用分子轨道理论定性地引伸出了晶体的能带模型。

能带理论中，电子在能带能级上的“填充”遵循与分子轨道理论中的类似规则。即电子成对地首先填充在较低能量的能级上。由于电子填充的结果不同可形成不同类型的能带。完全被电子填满的原子轨道形成的较低能量的能带称为满带。例如，金属（晶体）Li中（图Ⅰ—9—24），由Li的1s原子轨道形成的1s能带为满带（假定Li 金属中有$n$ 个原子，

1s原子轨道上共有2n个电子，1s能带上有n个能级，2n个电子恰好充满1s能带的所有能级而形成满带）。由未充满电子的原子轨道所形成的较高能量的能带称为导带。例如，金属Li的2s能带即为导带（假定金属Li中有n个原子，2s原子轨道中仅n个电子，填充到2s能带上时只能占据较低能量状态的n/2个能级，能量状态较高的n/2个能级未充填电子是空着的）。导带中的电子可自由流动，而在满带中则不能。没有电子充填的能带称为空带。如金属Li的2p能带即为一空带。上述满带、导带和空带均为电子能容许具有的能量区域即能级带，可统称之为容许带。在各容许带之间，特别是满带与导带之间，存在着能量间隔，这种能量间隔称之为禁带（亦称能带隙）。禁带的能量范围称禁带宽度或带隙宽度，记为$E_g$。上述能带凡是填有价电子的就称为价带。如金属Li中的2s能带即为一价带，前述金属Na的3s能带亦为一价带。价带往往表现为导带但亦可为满带。能量状态高于价带的容许带往往为空带；能量状态比价带低的容许带则往往为满带。此外，晶体中相邻的能带（容许带）因能级接近而能部分重叠，这种能量上部分重叠的能带统称之叠带或重带。叠带亦

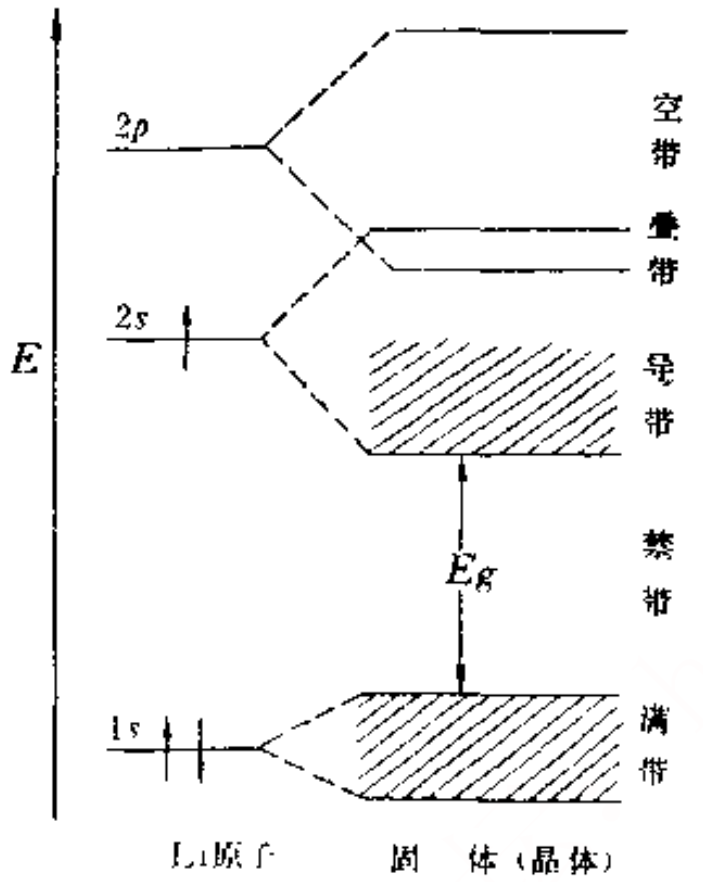



图 Ⅰ—9—24 金属锂的能带模型

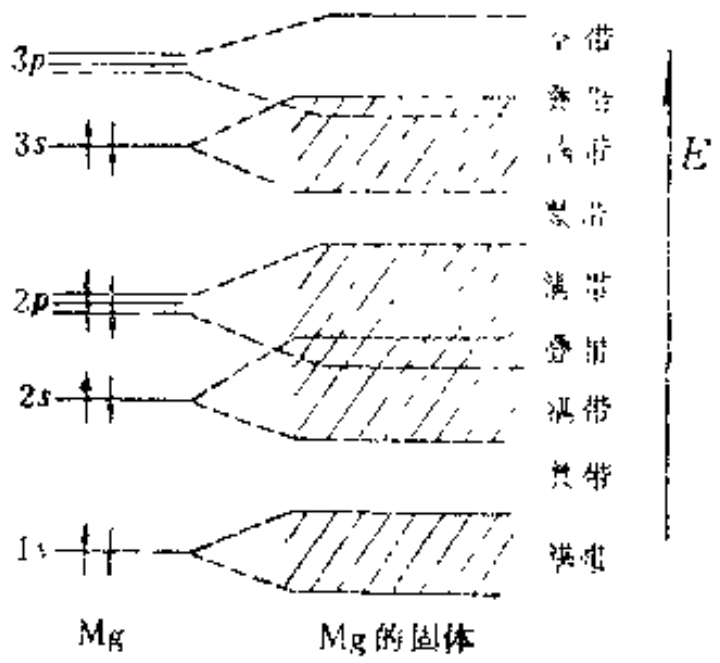



图 Ⅰ—9—25 金属镁的能带模型

可有满带、导带和空带之分。满带与空带、导带与空带的部分重叠可形成导带。如金属镁的3s能带为一满带（亦为价带），它与3p能带（为一空带）部分能级相当而产生重叠，因此在总体上形成了一导带（图Ⅰ—9—25）。又如金属Li中的2s能带（为一导带或价带）与2p能带（为一空带）部分重叠，因而在总体上可将其视为一导带（参见图Ⅰ—9—24）。

导体的能带结构特征是具有导带。它们的价带即为导带，或其价带为一满带，但可与上方的空带重叠而在总体上表现为导带。此时它们的带隙宽度很小（近于零）。导带中的电子，受外电场作用，有可能在该能带中的不同能级间改变其能量分布状况，电子能从高的能量状况处向低能量处“流动”因而导电。金属晶格均具上述的能带结构特征（参见图Ⅰ—9—26）。

绝缘体的能带结构特征是其价带为满带或空带。能量高于价带的毗邻能带亦为一空带，而且价带与空带之间的禁带宽度很大，通常$E_g \geqslant 5eV$。即使在外电场作用下（电场不能无限加强），满带中的电子也不能越过禁带跃迁到空带而形成导带（图Ⅰ—9—26）。满带中

由于已填满电子，电子的能量分布固定，没有改变的可能，因而不能导电。空带中无电子，当然也不能导电。典型的离子晶格，分子晶格具此种能带结构特征。

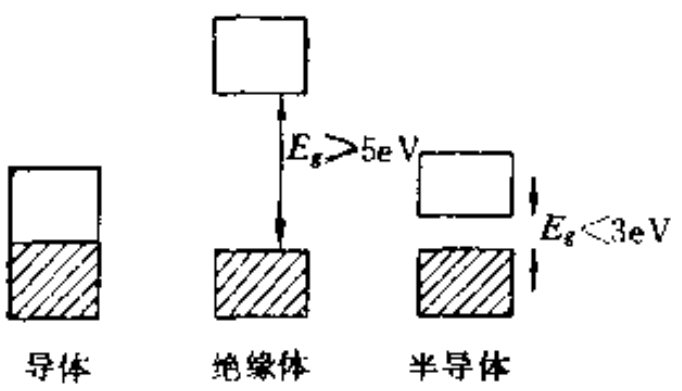



图 Ⅰ—9—26 导体、绝缘体和半导体的能带结构特征

空白格为空带；斜线格为满带（价带）

半导体的能带结构特征与绝缘体基本相似（图Ⅰ—9—26）。所不同的是价带与毗邻空带的禁带宽度较小，一般$E_g$<3eV。尽管价带为一满带，但在辐射或外电场的作用下，由于$E_g$较小，价带（为一满带）上的电子可跃迁到价带之上的空带中，同时在满带中也留下了空穴。这样，使原来的空带和满带都变成了未充满电子的导带而导电。由于进入空带的电子和在满带中空穴的数目是有限的，因而其导电性能不如金属导体。原子晶格和一些化学键以共价键为主的多键型晶格往往具这种能带结构特征。

上述表明：价带和与其毗邻的空带（往往位于价带之上，即能量状态高于价带）以及两者之间的禁带是晶体能带中最重要的部分。价带中电子的填充情况（满或未满）决定了该晶体中电子的活跃程度，是晶体能否导电的根本原因。价带与其上方的空带之间的禁带宽度不仅决定价带与空带间电子跃迁的难易，进而决定了晶体是否能导电和晶体中成键的强弱。

能带理论是研究结晶固体中电子运动的一个主要基础理论。据此理论，人们非常成功地说明了结晶固体为什么有金属、非金属之分；为什么有绝缘体，半导体、导体之分。后来，这个理论发展成为半导体物理学的主要理论基础。由于绝大部分矿物均为结晶固体，因此能带理论在矿物学中得到了广泛的应用。如，它不仅可阐明矿物的颜色、透明度、发光性等光学性质，还可阐明矿物的电学、磁学性质及解释地幔和地核高压条件下矿物的性质等。其具体情况和实例，留待后续有关章节中讨论。

## 八、晶体结构类型及典型结构

### 1．晶体结构类型

在晶体化学分类中，一般常根据晶体结构中最强化学键在空间的分布和原子或配位多面体联结的形式，将晶体结构划分为如下几种类型：

（1）配位型

晶格中只有一种化学键存在，它可以是离子键、共价键或金属键。键在三度空间做均匀分布。配位多面体以共面、共棱或共角顶联结，同一角顶所联结的配位多面体不少于三个。如金刚石（C）的结构。

（2）架状型

最强键也在三度空间做均匀分布。但配位多面体主要是共角顶，同一角顶联结的配位多面体不超过两个，这是使结构开阔的一个原因。如α-石英（$SiO_2$）的结构。

（3）岛状型

结构中存在着原子团（岛），在团内联结的键强远大于团外的联结。如橄榄石（Mg，Fe）$_2$[$SiO_4$]的结构。

（4）链状型

最强的键趋向于单向分布。原子或配位多面体联结成链状，链间以弱键或数量较少的强键相联结。如辉石 $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$、金红石 $TiO_2$ 的结构。

（5）层状型

最强的键沿两度空间分布，原子或配位多面体联结成平面网层。层间以分子键或其它弱键相联结。如石墨（C）的结构。

以上结构类型的具体分析，将在矿物各论中结合具体矿物的晶体结构详细描述。

**2．典型结构**

不同晶体的结构，若其对应质点的排列方式相同，我们称它们的结构是等型的。结构型常以某一种晶体为代表而命名，这些作为代表的晶体结构称之为典型结构。如石盐（NaCl）、方铅矿（PbS）、方镁石（MgO）等晶体的结构等型，我们以其中的 NaCl 晶体作为代表而命名——NaCl 型结构。所谓“NaCl”结构即为一典型结构，而方铅矿、方镁石、方镁石等晶体具“NaCl型”结构。

在分析晶体结构时，典型结构可以起到典型代表的作用，从而对晶体结构的分析提供简便途径。如我们可将一些与某典型结构在几何特征上存在相似之处的晶体结构与典型结构相类比，只需稍加必需的补充说明，就可借典型结构来描述，阐明这些晶体结构。这些晶体结构就可视为某些典型结构的所谓衍生结构。如黄铜矿（$CuFeS_2$）的晶体结构便可视为闪锌矿（ZnS，一典型结构）型结构的衍生结构（见图Ⅰ—9—30）。

常见的一些典型结构将结合矿物各论进行描述。这里以金红石（$TiO_2$）型结构为例，简单地介绍一下结构的主要描述方法。

金红石，$TiO_2$，四方晶系，空间群为 $D_{4h}^{14}$—$P4_2/mnm$。$a=0.458nm$；$c=0.295nm$。晶体结构和空间群如图Ⅰ—8—16，Ⅰ—9—27，Ⅰ—8—17所示。在金红石的晶体结构中，$Ti^{4+}$ 位于单位晶胞的角顶和体心。由于每一角顶上的 $Ti^{4+}$ 为相邻的八个单位晶胞所共有，

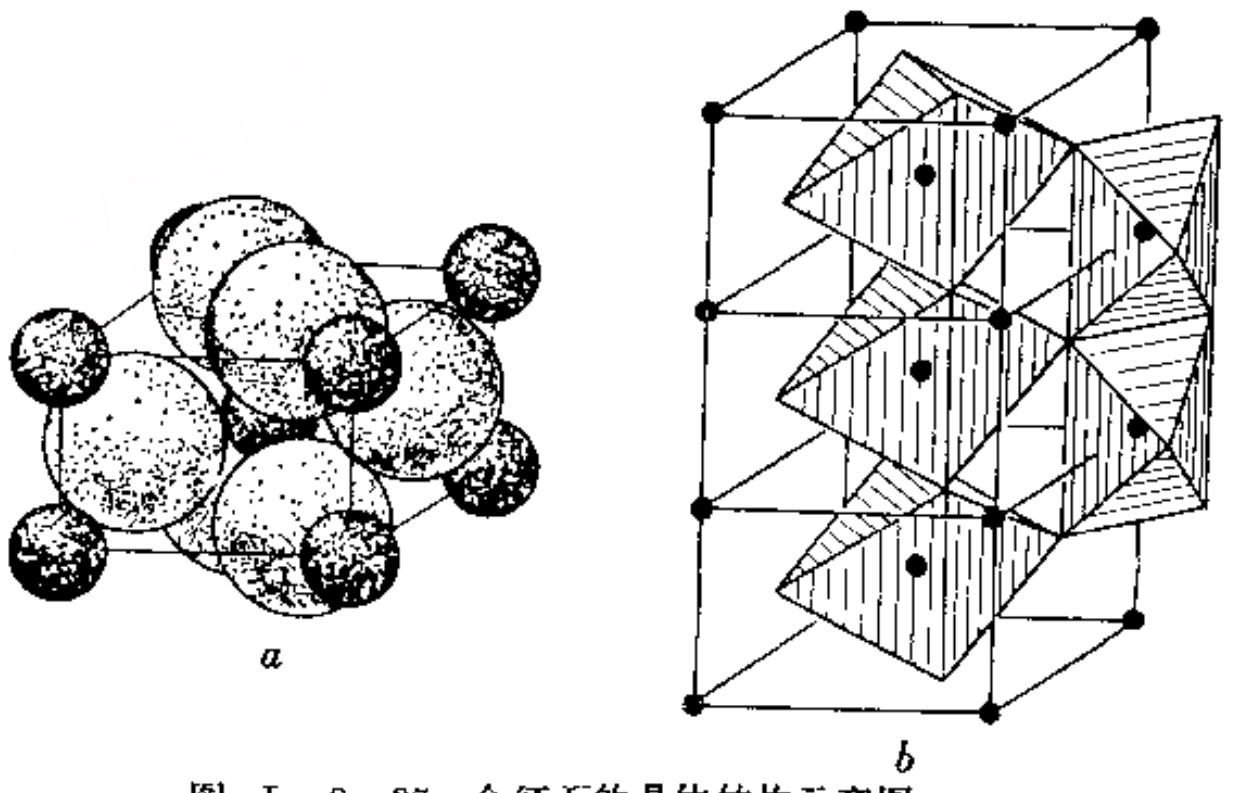



图 Ⅰ—9—27 金红石的晶体结构示意图

*a*.以球体堆积形式表示（大、小球分别代表 $O^{2-}$ 和 $Ti^{4+}$ 图示出了一个单位晶胞）

*b*.以配位多面体的形式表示（图示出了多个晶胞，八面体为 $[TiO_6]$ 八面体

故属于该晶胞只占 1/8；所以单位晶胞中 $Ti^{4+}$ 的数目为{8（角顶上的 $Ti^{4+}$）×1/8+1(体心的 $Ti^{4+}$)}=2。$O^{2-}$ 有 4 个位于单位晶胞的上、下底面上，另两个 $O^{2-}$ 位于单位晶胞内。由

于位于晶胞上、下底面上的$O^{2-}$为两个晶胞所共有，故单位晶胞中$O^{2-}$的数目为（4×1/2+2）=4个。这样，单位晶胞中有2个$Ti^{4+}$，4个$O^{2-}$，即为2($TiO_2$)，相当于2倍的化学式，因此$Z=2$。此处$Z$称为单位晶胞中所含的相当于化学式的“分子数”。

在晶体结构中，$O^{2-}$呈近似的六方最紧密堆积（参见图Ⅰ—9—27$a$），$Ti^{4+}$位于八面体空隙中，C.N.=6；$O^{2-}$位于以$Ti^{4+}$为角顶组成的平面三角形的中心，C.N.=3。〔$TiO_6$〕八面体以上、下共棱的方式沿$c$轴联结成链，链间八面体共角顶相联(参见图Ⅰ—9—27$b$)。因此结构属链状型。这一结构特征可较好地解释金红石沿$c$轴延伸的柱状、针状晶形和平行$c$轴的解理。

## 九、类　质　同　像

以上诸节我们探讨了一定的化学成分和晶体结构的关系，本节我们进一步阐述当化学成分发生规律变化时的情况。

### 1．类质同像的概念

晶体结构中某种质点（原子、离子或分子）为它种类似的质点所代替，仅使晶格常数发生不大的变化，而结构型式并不改变，这种现象称为类质同像。

例如在菱镁矿Mg〔$CO_3$〕和菱铁矿Fe〔$CO_3$〕之间，由于镁和铁可以互相代替，可以形成各种Mg、Fe含量不同的类质同像混合物(混晶)。从而可以构成一个镁、铁成各种比值的连续的类质同像系列如：

$$\underset{\text{菱镁矿}}{Mg〔CO_3〕}—\underset{\text{含铁的菱镁矿}}{(Mg,Fe)〔CO_3〕}—\underset{\text{含镁的菱铁矿}}{(Fe,Mg)〔CO_3〕}—\underset{\text{菱铁矿}}{Fe〔CO_3〕}$$

在这个系列中矿物的结构型相同，只是晶格常数略有变化。

又如，闪锌矿ZnS中的锌，可部分地（不超过26%）被铁所代替，在这种情况下，铁被称为类质同像混入物，富铁的闪锌矿被称为铁闪锌矿。由于铁代替锌可使闪锌矿的晶胞参数（$a_0$）增大。

类质同像混合物是一种固溶体。所谓固溶体是指在固态条件下，一种组分溶于另一种组分之中而形成的均匀的固体。它可以通过质点的代替而形成“代替固溶体”（即类质同像混晶），也可以通过某种质点侵入它种质点的晶格空隙而形成“侵入固溶体”。

类质同像是指质点的相互代替，它不能与两种晶体具有相同的晶形或两种晶体具有等同的结构型式（等型结构）相混淆，在后两种情况下，并不一定存在着类质同像的代替关系。

在类质同象混晶中，若$A$、$B$两种质点可以任意比例相互取代，则称为完全的类质同像。它们可以形成一个连续的类质同像系列，如上述菱镁矿—菱铁矿系列中镁、铁之间的代替；若A、B两种质点的相互代替局限在一个有限的范围内，则称为不完全的类质同像，它们不能形成连续的系列。如上述闪锌矿（(Zn,Fe)S）中，铁取代锌局限在一定的范围之内。

根据相互取代的质点的电价相同或不同，分别称为等价的类质同像和异价的类质同像。前者如上述的$Mg^{2+}$与$Fe^{2+}$之间的代替；后者如在钠长石$Na〔AlSi_3O_8〕$与钙长石$Ca〔Al_2Si_2O_8〕$系列中，$Na^+$和$Ca^{2+}$之间的代替以及$Si^{4+}$和$Al^{3+}$之间的代替都是异价的，但由

于这两种代替同时进行，代替前后总电价是平衡的。

**2．形成类质同像的条件**

形成类质同像代替的原因一方面取决于代替质点本身的性质，如原子离于半径大小、电价离子类型、化学键性等；另一方面也取决于外部条件，如形成代替时的温度、压力、介质条件等。兹分别阐述如下。

（1）原子和离子半径

相互取代的原子或离子，其半径应当相近。戈德施米特（V. M. Goldschmidt）和格瑞姆（H. G. Grimm）指出：当两种质点（原子、离子或分子）的半径不超过较小质点的15%时，就可以在晶体结构中相互代替。索波列夫（В. С. Соболев）指出：在电价和离子类型相同的情况下，离子在晶体结构中的类质同像代替能力随着半径差别的增大而减小。若以$r_1$和$r_2$分别代表较大和较小的离子的半径，则：

1）当$(r_1-r_2)/r_2<10$—15%时，一般形成完全的类质同像替代；

2）当$(r_1-r_2)/r_2$在10%到20—25%的范围时，在高温下形成完全类质同像，温度下降时，固溶体发生离溶；

3）当$(r_1-r_2)/r_2>25$—40%时，即使在高温下也只能形成不完全的类质同像，而在低温下则不能形成类质同像。

在异价类质同像的情况下，类质同像代替的能力主要取决于电荷的平衡，而离子半径的大小退居于次要地位。因此对于异价类质同像替代，离子半径的限制不起决定性的作用。如在斜长石中，$Al^{3+}$可代替$Si^{4+}$，而$(r_{Al^{3+}}-r_{Si^{4+}})/r_{Si^{4+}}$值（=(0.039−0.026)/0.026）却高达50%。

在元素周期表中，从左上方到右下方的对角线方向，离子半径相近；一般右下方的高价离子易代替其左上方的低价离子，从而形成离子对角线法则（见表Ⅰ—9--10）。

（2）总电价平衡

在类质同像的代替中，必须保持总电价的平衡。在使总电价平衡的前提下，类质同像的代替可以有不同的方式。

1）简单的代替　如$Mg[CO_3]$—$Fe[CO_3]$中的$Mg^{2+}$和$Fe^{2+}$的代替。

2）成对的代替　可以是异价阳离子之间成对的代替，如在斜长石$Na[AlSi_3O_8]$—$Ca[Al_2Si_2O_8]$系列中$Na^+ + Si^{4+} \rightarrow Ca^{2+} + Al^{3+}$，或如在磷灰石$(Ca^{2+},Ce^{3+},Na^+)_5[PO_4]_3F$中的$Ce^{3+} + Na^+ \rightarrow 2Ca^{2+}$；也可以异价阳、阴离子相配合成对地代替，如在独居石(Ce,La,Th,Ca)[(P,Si,S)$O_4$]中$(Ce,La)^{3+} + [PO_4]^{3-}$，$Th^{4+} + [SiO_4]^{4-}$和$Ca^{2+} + [SO_4]^{2-}$之间的代替。

3）不等量的代替　可以是以较少的高价阳离子代替较多的低价阳离子，如在云母中$Mg^{2+}$、$Al^{3+}$间以$2Al^{3+} \rightarrow 3Mg^{2+}$方式代替；也可是以较多的低价阳离子代替较少的高价阳离子，如同样在云母中，也可以$3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$的方式进行代替；亦可是带有附加离子的代替，如在萤石($CaF_2$)中可出现$Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+} + F^-$方式的代替，又如在绿柱石$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$中有$Li^+ + Cs^+ \rightarrow Be^{2+}$式的代替。

（3）离子类型和化学键

惰性气体型离子在化合物中一般为离子键结合，它们常见于卤化物、氧化物和含氧盐中；而铜型离子在化合物中以共价键结合为主，它们常见于硫化物中。离子类型不同，化

**表 Ⅰ—9—10 异价类质同像代替的对角线法则**

（表中的数据为离子有效半径，单位为nm；括号中的数字表示配位数）

| Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ | Ⅳ | Ⅴ | Ⅵ | Ⅶ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Li<br>0.076(6)<br>0.092(8) | | | | | | |
| Na<br>0.102(6)<br>0.118(8) | Mg<br>0.072(6)<br>0.089(8) | Al<br>0.039(4)<br>0.054(6) | | | | |
| K<br>0.138(6)<br>0.151(8) | Ca<br>0.100(6)<br>0.112(8) | Sc<br>0.075 (6)<br>0.087(8) | Ti<br>0.061(6)<br>0.074(8) | | | |
| Fb<br>0.152(6)<br>0.161(8) | Sr<br>0.118(6)<br>0.126(8) | Y<br>0.090(6)<br>0.102(8) | Zr<br>0.072(6)<br>0.084(8) | Nb<br>0.064( 6)<br>0.074(8) | Mo<br>0.059(6)<br>0.073(7) | |
| Cs<br>0.167(6)<br>0.174(8) | Ba<br>0.135(6)<br>0.142(8) | TR<br>0.086–0.103(6)<br>0.098–0.116(8) | Hf<br>0.071(6)<br>0.083(8) | Ta<br>0.064(6)<br>0.074(8) | W<br>0.060(6) | Re<br>0.053(6) |

学键不同，则它们之间的类质同像代替就不易实现。如六次配位的 $Ca^{2+}$ 和 $Hg^{2+}$ 的半径分别为0.100nm和0.102nm，电价相同，半径相近，但由于离子类型不同，所以它们之间一般不出现类质同像替代。与此相反，$Al^{3+}$ 和 $Si^{4+}$ 均为惰性气体型离子，它们的半径差值比〔$(r_{Al^{3+}}-r_{Si^{4+}})/r_{Si^{4+}}=(0.039-0.026)/0.026=50\%$〕很大；但在斜长石中它们分别呈 $Al^{+++}$ 和 $Si^{++++}$，状态相似，均与 $O^{--}$ 形成半离子键半共价键的结合，且 Si—O与Al—O间距分别为 0.161nm和 0.176nm，两者较为接近，从而使 $Al^{3+}$ 可代替 $Si^{4+}$（四面体配位）。同样的原因，由于铝在低温形成的铝土矿中呈 $Al^{3+}$ 状态，所以可被易成 $Ga^{3+}$ 状态的镓所代替。

（4）温度

温度增高有利于类质同像的产生，而温度降低则将限制类质同像的范围并促使离溶。如在高温下碱性长石中的 K、Na 可以相互成类质同像替代形成 $(K,Na)〔AlSi_3O_8〕$ 或 $(Na,K)〔AlSi_3O_8〕$，温度降低则发生离溶形成钾长石 $K〔AlSi_3O_8〕$ 和钠长石 $Na〔AlSi_3O_8〕$ 两物相组成的条纹长石。又如黄铜矿 $CuFeS_2$ 和黝锡矿 $Cu_2FeSnS_4$，它们在 500℃以上形成类质同像混合晶体，低于500℃时则发生离溶。赤铁矿 $Fe_2O_3$ 与钛铁矿 $FeTiO_3$ 的固溶体在低于 675℃时发生离溶；镍黄铁矿 $(Fe,Ni)_9S_8$ 与磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$ 的固溶体在低于 450—420℃时离溶。

一般来说，低温条件下形成的矿物成分比较纯净。

（5）压力

一般来说，压力的增大将限制类质同像代替的范围并促使其离溶。但这一问题尚待进

一步的研究。

（6）组分浓度

一种矿物晶体，其组成组分间有一定的量比。当它从熔体或溶液中结晶时，介质中各该组分若不能与上述量比相适应，即某种组分不足时，则将有与之类似的组分以类质同象的方式混入晶格加以补偿。例如磷灰石的化学式为 $Ca_5[PO_5]_3F$，从岩浆熔体中形成磷灰石要求熔体中的CaO和$P_2O_5$等的浓度符合一定的比例，若$P_2O_5$浓度较大，而 CaO 的浓度相对不足，则 Sr、Ce 等元素就可以类质同像的方式补偿、代替 Ca进入磷灰石的晶格，因而磷灰石中常可聚集相当数量的稀有分散元素。又如磁铁矿$Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$中 $Fe^{2+}:Fe^{3+}=1:2$，当岩浆中$FeO:Fe_2O_3>1:2$，即 $Fe_2O_3$的浓度过小，而 $V_2O_3$，$Ti_2O_3$的浓度又较大时，则后者进入晶格，形成钒钛磁铁矿$Fe^{2+}(Fe^{3+},V,Ti)_2O_4$。

**3．类质同像物质的分解（固溶体离溶）**

如前所述，温度的下降和压力的增大可以促使类质同像的分解而产生离溶。被分离出来的晶体常受到主晶体结构的控制而在主晶体中成定向排列。

氧化还原电位的变化也是使类质同像分解的一个因素。若固溶体中类质同像混入物是变价元素，则当氧化电位增高时，该元素将从低价状态转变为高价状态，同时阳离子半径缩小，因而原矿物的晶格发生破坏，混入物就从原矿物中析出。例如 Fe、Mn在内生成矿作用中主要呈二价离子彼此成类质同像代替。但在外生条件下，则被氧化为高价离子$Fe^{3+}$、$Mn^{4+}$，因而从晶格中析离，不但形成独立的矿物，而且在有利条件下还可以形成巨大矿床。同样Cr、V在内生成矿作用中主要呈三价离子，与 $Fe^{3+}$、$Ti^{3+}$互相代替；但在外生条件下即转变为高价离子 $Cr^{6+}$、$V^{5+}$，因而与 Fe、Mn、Ti 分离，而与氧结合成络离子$[CrO_4]^{2-}$、$[VO_4]^{3-}$形成铬酸盐与钒酸盐矿物。

硫化物在氧化过程中可以从原来的原子晶格转为典型的离子晶格，因而元素的结合关系发生改变，类质同像混入物就将从原矿物中分离出来。黝铜矿、闪锌矿等在氧化时均有许多元素分离出来。

类质同像混入物的分解具有重大的实际意义。因为这种分解有时能造成某些元素的集中，这种集中过程在外生作用中表现得特别明显。例如超基性岩中所含的类质同像混入物氧化和分离的结果有时形成铁、锰和镍、钴的次生矿床。此外，掌握类质同像混合物分解的知识对于了解矿床氧化带和原生矿床的关系，从而对进一步寻找原生矿床有很大帮助。

**4．研究类质同像的实际意义**

类质同像是矿物中一个极为普遍的现象，它是引起矿物化学成分变化的一个主要原因。地壳中有许多元素本身很少或根本不形成独立矿物，而主要是以类质同像混入物的形式赋存于一定的矿物的晶格中。例如 Re经常赋存于辉钼矿中，Cd、In、Ga 经常存在于闪锌矿中。类质同像的研究有助于阐明矿床中元素赋存状态、寻找稀有分散元素、进行矿床的综合评价。同时由于类质同像的形成与矿物的生成条件有关，因而类质同像的研究有助于了解成矿环境。如闪锌矿中铁含量的变化，反映了矿物形成程度的变化。

类质同像代替所引起的矿物化学成分的规律变化，必然会导致矿物的一系列物理性质（如颜色、光泽、条痕、折光率、比重、硬度、熔点等等）的规律变化，系统地研究这些规律变化的相互关系就可以使我们根据矿物物性的测定来确定矿物组分的变化。

## 十、型变（晶变）现象

类质同像的代换，只引起晶格常数不大的变化，而晶体结构并不破坏。但类质同像只能在一定条件下产生，超越这些条件的范围将引起晶体结构的改变（型变）而形成具有另一种结构型式的物质。

在化学式属同一类型的化合物中，随着化学成分的规律变化，而引起晶体结构型式的明显而有规律的变化的现象称为型变现象。

晶体结构单位的半径和极化性质的巨大差别是引起型变的主要原因。

以二价金属的无水碳酸盐矿物为例。离子半径小于 1 的二价阳离子 $Mg^{2+}$、$Co^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Fe^{2+}$和 $Mn^{2+}$分别形成方解石族的菱镁矿、菱钴矿、菱锌矿、菱铁矿和菱锰矿，它们都具有属于三方晶系的方解石（$CaCO_3$）型（配位数为 6）结构，随着阳离子半径的改变，它们所形成的晶体的菱面体{10$\bar{1}$1}的面角稍有变化。但离子半径大于 1 的二价阳离子 $Sr^{2+}$、$Ba^{2+}$、$Pb^{2+}$则分别形成属于斜方晶系的文石（$CaCO_3$）型结构（配位数为 9），随着离子半径的改变，它们所形成的晶体的斜方柱面角也稍有变化。而离子半径近于 1 的二价阳离子$Ca^{2+}$则在不同的条件下，分别可以形成三方晶系的方解石和斜方晶系的文石。

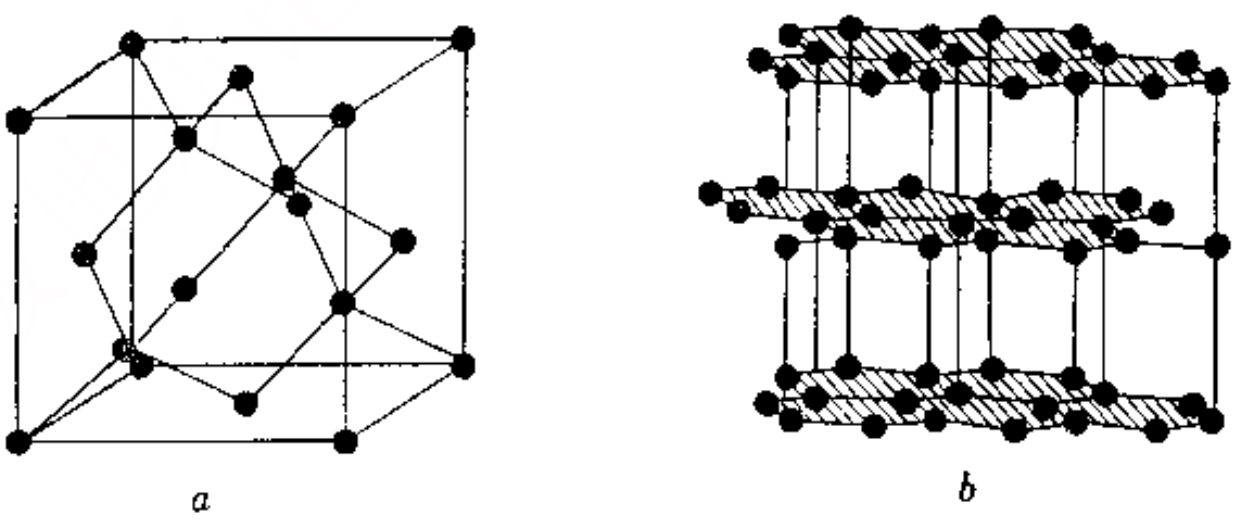
类质同像和型变现象体现了事物由量变到质变的规律。型变现象的研究有助于我们阐明许多晶体结构型之间的关系，并把它们系统化起来。

## 十一、同　质　多　像

**1. 同质多像的概念**

同种化学成分的物质，在不同的物理化学条件（温度、压力、介质）下，形成不同结构的晶体的现象，称为同质多像。这些不同结构的晶体，称为该成分的同质多像变体。

例如金刚石和石墨就是碳（C）的两个同质多像变体，它们的晶体结构如图Ⅰ—9—28所示，表Ⅰ—9—11列出了它们的某些对比。



*a*　　*b*

图　Ⅰ—9—28　金刚石（*a*）和石墨（*b*）的结构

同质多像的每一个种变体都有它一定的热力学稳定范围，都各具备自己特有的形态和物理性质。因此，在矿物学中它们都是独立的矿物种。

同种物质的同质多像变体，常根据它们的形成温度从低到高在其名称或成分之前冠以

表 Ⅰ—9—11 金刚石和石墨的对比

| | 金　　刚　　石 | 石　　墨 |
|---|---|---|
| 晶　　系 | 等轴晶系 | 六方晶系 |
| 空 间 群 | $Fd3m$ | $P6_3/mmc$ |
| 配 位 数 | 4 | 3 |
| 原子间距 | 0.154 nm | 层内0.142 nm，层间0.340nm |
| 键、性 | 共 价 键 | 层内共价键，层间分子键 |
| 形　　态 | 八 面 体 | 六方片状 |
| 颜　　色 | 无色或浅色 | 黑　　色 |
| 透 明 度 | 透　　明 | 不 透 明 |
| 光　　泽 | 金刚光泽 | 金属光泽 |
| 解　　理 | ‖{111}中等 | ‖{0001}完全 |
| 硬　　度 | 10 | 1 |
| 相对密度 | 3.55 | 2.23 |
| 导 电 性 | 不良导体 | 良 导 体 |

$\alpha$-、$\beta$-、$\gamma$-等希腊字母，以资区别，如$\alpha$-石英、$\beta$-石英等。

**2. 同质多像变体的转变**

同质多像各变体之间，由于物理化学条件的改变，在固态条件下可发生相互的转变。同质多像变体间的转变温度在一定压力下是固定的，但转变的速度随温度下降而急速降低，因此，我们在常温下可以看到许多不稳定变体，它标志着其形成时的温度。所以在自然界的矿物中某种变体的存在或某种转化过程可以帮助我们推测该矿物所存在的地质体的形成温度。因此，它们被称为“地质温度计”。表Ⅰ—9—12列出了某些矿物同质多像转变的温度。对于同一物质而言高温变体的对称程度较高。

表 Ⅰ—9—12 某些矿物同质多像转变的温度

| 矿物同质多像变体 | 成　　分 | 晶　　系 | 转 变 温 度 |
|---|---|---|---|
| $\alpha$-石英 | $SiO_2$ | 三　方 | 573℃ |
| $\beta$-石英 | | 六　方 | |
| $\beta$-鳞石英 | $SiO_2$ | 六　方 | 1470℃ |
| $\beta$-白硅石 | | 等　轴 | |
| 硅灰石 | $Ca_3[Si_3O_9]$ | 三　斜 | 1190℃ |
| 假硅灰石 | | 假六方 | |
| 闪锌矿 | ZnS | 等　轴 | 1020℃ |
| 纤维锌矿 | | 六　方 | |
| 辉铜矿 | $Cu_2S$ | 斜　方 | 91—105℃ |
| 等轴辉铜矿 | | 等　轴 | |
| 螺状硫银矿 | $Ag_2S$ | 斜　方 | 170℃ |
| 辉银矿 | | 等　轴 | |

压力的变化对同质多像的转变有很大的影响。例如，从表Ⅰ—9—13可以看出，在不同

表 Ⅰ—9—13 不同压力（相当于地下不同深度）下α-石英⟷β-石英的转变温度

| 压　　力（$10^5$Pa） | 1 | 250 | 1250 | 2500 | 3000 | 5000 | 7500 | 9000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 相当于地下深度（km） | 0 | 1 | 5 | 10 | 12 | 20 | 30 | 36 |
| α-石英⟷β-石英转变温度（℃） | 573.0 | 580.3 | 601.6 | 626.2 | 644.0 | 681.5 | 734.5 | 832.0 |

的压力下(相当于地下不同的深度)，α-石英⟷β-石英的转变温度会发生很大的变化。一般说来，温度的增高促使同质多像向配位数减少、比重降低的变体方向转变；而压力的作用却正好相反。例如，利用石墨制造金刚石，即须在极高的压力（5万个以上的大气压）下进行。

介质的成分、杂质以及酸碱度等对同质多像变体的形成也会产生影响。如$FeS_2$在相同的温度和压力下，在碱性介质中生成黄铁矿(等轴)，而在酸性介质中生成白铁矿(斜方)，在地表条件下，在基性岩的风化壳上$CaCO_3$易生成文石（斜方），在其它场合$CaCO_3$则生成方解石，而Sr的存在可促使文石结构的稳定。此外，杂质的存在还可以影响到同质多像转变温度，如表Ⅰ—9—12所列的闪锌矿与纤维锌矿，当成分中含 Fe 达17%时，同质多像转变温度可降至880℃。

同质多像的转变，又可分为可逆的（双向的）和不可逆的（单向的）两种类型。如α-石英⟷β-石英的转变在573℃时瞬时完成，而且可逆；$CaCO_3$的斜方变体文石在升温条件上转变为三方变体方解石，但温度降低则不再形成文石。

同质多像转变从变体的晶体结构的变化来看：存在着移位型转变（一变体转变为另一变体时，结构中仅发生质点位置稍有移动，键角有所改变等不大的变化）、重建型转变(结构发生了根本性变化，相当于重建结构）和有序-无序转变（后有详述）。

同质多像转变的难易，一般与变体间结构的差异程度有关。差异愈大，转变愈难，且往往是不可逆的。

同质多像转变在自然界是较为常见的，由于它们与外界条件（温度、压力、介质等）密切相关，因此可以用来推测地质体形成时的外界条件。

## 十二、多　　型

多型是一种元素或化合物以两种或两种以上层状结构存在的现象。这些晶体结构的结构单元层基本上是相同的，只是它们的叠置顺序有所不同，从而可以构成不同的多型变体。

多型可被看做是一种特殊型式的一维的同质多像。

例如ZnS有两种同质多像变体，即阴离子作立方最紧密堆积的闪锌矿（β-ZnS）和阴离子作六方最紧密堆积的纤维锌矿（α-ZnS），在这种变体中阳离子都是相同地充填在半数的四面体空隙中。但在纤维锌矿中，还存在着多种多型，现将其部分多型列于表Ⅰ—9—14。

由表Ⅰ—9—14可以看出：

表 Ⅰ—9—14 ZnS 的同质多像和某些多型

| 同质多像变体 | 多型① | 堆积层的重复周期 | 空间群 | 晶胞参数（均按六方晶胞） | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $a_0$ (nm) | $c_0$ (nm) |
| 闪锌矿② | 3C | *ABC* | $F\bar{4}3m$ | 0.381 | 0.936 |
| 纤维锌矿 | 2H | *AB* | $P6_3mc$ | 0.381 | 0.624 |
| | 4H | *ABCB* | $P6_3mc$ | 0.382 | 1.248 |
| | 6H | *ABCACB* | $P6_3mc$ | 0.381 | 1.872 |
| | 8H | *ABCABABC* | $P6_3mc$ | 0.382 | 2.496 |
| | 10H | *ABCABCBACB* | $P6_3mc$ | 0.382 | 3.120 |
| | 9R | *ABCBCACAB* | $R3m$ | 0.382 | 2.808 |
| | 12R | *ABACBCBACACB* | $R3m$ | 0.382 | 3.744 |
| | 15R | *ABCACBCABAACABCB* | $R3m$ | 0.382 | 4.680 |
| | 21R | *ABCACACBCABABACABCBCB* | $R3m$ | 0.382 | 6.552 |

① 符号中数字表示周期重复层数，字母表示晶系。

② 正规的立方晶胞 $a_0=0.540$ nm，单位层（最紧密堆积层）平行（111）。

1）各种多型在平行结构单元层的方向上晶胞参数（$a$）相等，在垂直结构单元层的方向上晶胞参数（$c$）则相当于结构单元层厚度的整数倍。

2）不同的多型，其空间群可以是相同的，也可能是不同的。

3）表中所列的多型的符号由一个数字和一个字母组成，数字代表一个重复周期内的结构单元层的层数，后边的字母则表示晶系，如$C$（立方）、$H$(六方)、$T$(三方)、$R$(三方菱面体格子)、$Q$（四方）$O$或$OR$（斜方）、$M$（单斜）等。若有两个以上的多型，其重复周期内结构单元层数和晶系都相同时，则在字母的右下角加角码 1，2 等以资区别，如单斜晶系的云母有 $2M_1$、$2M_2$等多型。多型符号还有其它一些表示方法，此处不赘述。

目前已知多种矿物晶体，特别是那些具有层状结构的矿物晶体存在着多型现象，如碳硅石、石墨、辉钼矿、云母、绿泥石、高岭石等等。

对于同一种物质而言，其多种多型中，往往有一种或数种是常见的。如辉钼矿（$MoS_2$）的多型中，$2H$型占 80%，$3R$型占3%，其他为$2H$型和$3R$型的混合层状连生。

多型间的差别仅在于结构单元层的叠置层序。就原子配位而言，其最邻近的第一级配位是相同的，只是较远的第二配位或更远的配位有些差别，所以内能是很相近的，从而使同一物质的若干种多型甚至可以在同一晶块上共存。各多型的物理性质相近，化学成分基本相同，并且如表Ⅰ—9—14所示其单位晶胞之间存在着简单的数学关系。由此看来，多型虽被视为一种一维的同质多像。但它却具有本身的特殊性。所以，与把同质多像变体视为独立矿物种不同，一般把同一物质的各种多型看做是属于同一个相，即属于同一矿物种。

关于多型的产生，不少人从不同的角度进行过多方面探讨。堆积层错被视为形成多型的主要原因，而在多型形成过程中，热力学因素是很重要的，温度、压力和杂质的存在都可能对多型的生成产生影响。如$3T$型白云母形成于高压低温条件，而 $2M_1$型白云母的形成则不需要很高压力条件。辉钼矿（$MoS_2$）常见$2H$、$3R$型多型变体，但$3R$型辉钼矿更富 Re。因此，多型的研究对探讨矿物的成因具有一定的意义；此外，还有利于矿物的实际应用，如$3R$型石墨的原子排列更接近于金刚石，对合成金刚石更为有利。

# 十三、晶体结构的有序—无序

**1．有序—无序的概念**

当两种原子或离子在晶体结构中占据等同的位置时，如果它们相互间的分布是任意的，即它们占据任何一个该等同位置的几率都是相同的，则这种结构称为无序结构；如果它们相互间的分布是有规律的，即两种原子和离子各自占据特定的位置，则这种结构称为有序结构，也称超结构，这时所选择的晶胞称为超晶胞。

首先以成分最简单的$AuCu_3$和AuCu为例。

$AuCu_3$在395℃以上具无序结构，Au和Cu原子彼此任意地分布于立方面心晶胞的角顶和面心，空间群为$Fm3m$。但若将其缓慢冷却，Au和Cu原子在晶胞中的位置便发生分化，Au原子占据晶胞的角顶，Cu原子占据晶胞面的中心（图Ⅰ—9—29$a$），格子类型变为立方原始，空间群变为$Pm3m$。

AuCu在高温下亦具无序结构，Au、Cu原子彼此任意地分布于立方面心格子的角顶和面心。但若将其缓慢冷却至380℃左右，Au、Cu原子将平行（001）面相间成层分布，从而形成四方晶胞（$c:a=0.93$），空间群变为$P4/mmm$（图Ⅰ—9—29）。

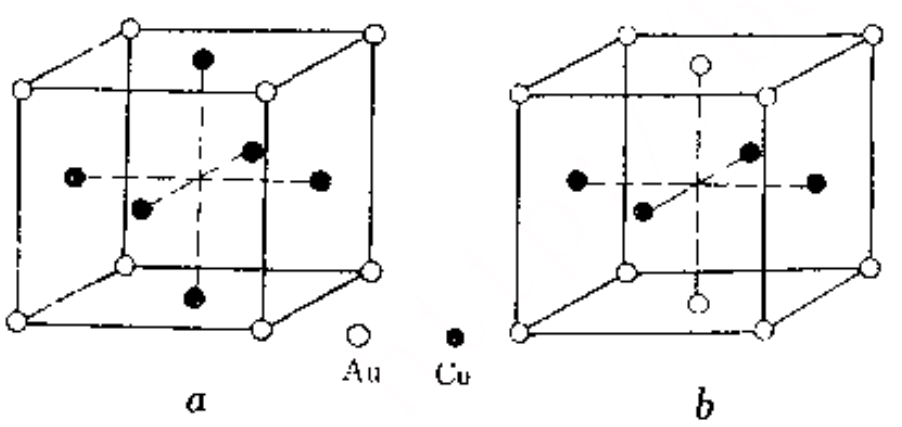



图 Ⅰ—9—29 $AuCu_3$($a$)和AuCu($b$)的有序结构

下面我们再讨论一下黄铜矿的情况。

黄铜矿（$CuFeS_2$）在550℃以上具闪锌矿（ZnS）型结构（图Ⅰ—9—30$a$），即阳离子Zn占据立方晶胞的角顶和面心，阴离子S呈四次配位，相间地分布于1/8晶胞的中心。此时Cu和Fe离子在原来Zn离子所占据的位置上彼此任意地分布着，空间群$F\bar{4}3m$，$a_0=0.529$nm；但如果它的形成温度在550℃以下，则Cu和Fe离子将规律地相间分布，从而破坏了立方对称，形成犹如两个闪锌矿晶胞沿$Z$轴重叠而成的四方晶胞，空间群$I\bar{4}2d$，$a_0=0.524$nm，$c_0=1.030$nm（图Ⅰ—9—30$b$）。

从以上实例可以看出，晶体结构从无序转变为有序，可能使晶胞扩大，对称性也可能改变，相应的晶体的物理性质也会产生某些变化。

**2．长程有序与短程有序**

通常所谓有序是指整体性的有序现象，是就整个晶体范围而言的，这又称为长程有序。

与长程有序相对而言的是短程有序，它是指局部性的有序现象，即在晶体内可以划分出一些局部区域，它的范围可以是几十个或几百个埃，我们称之为“晶畴”。在晶畴范围内

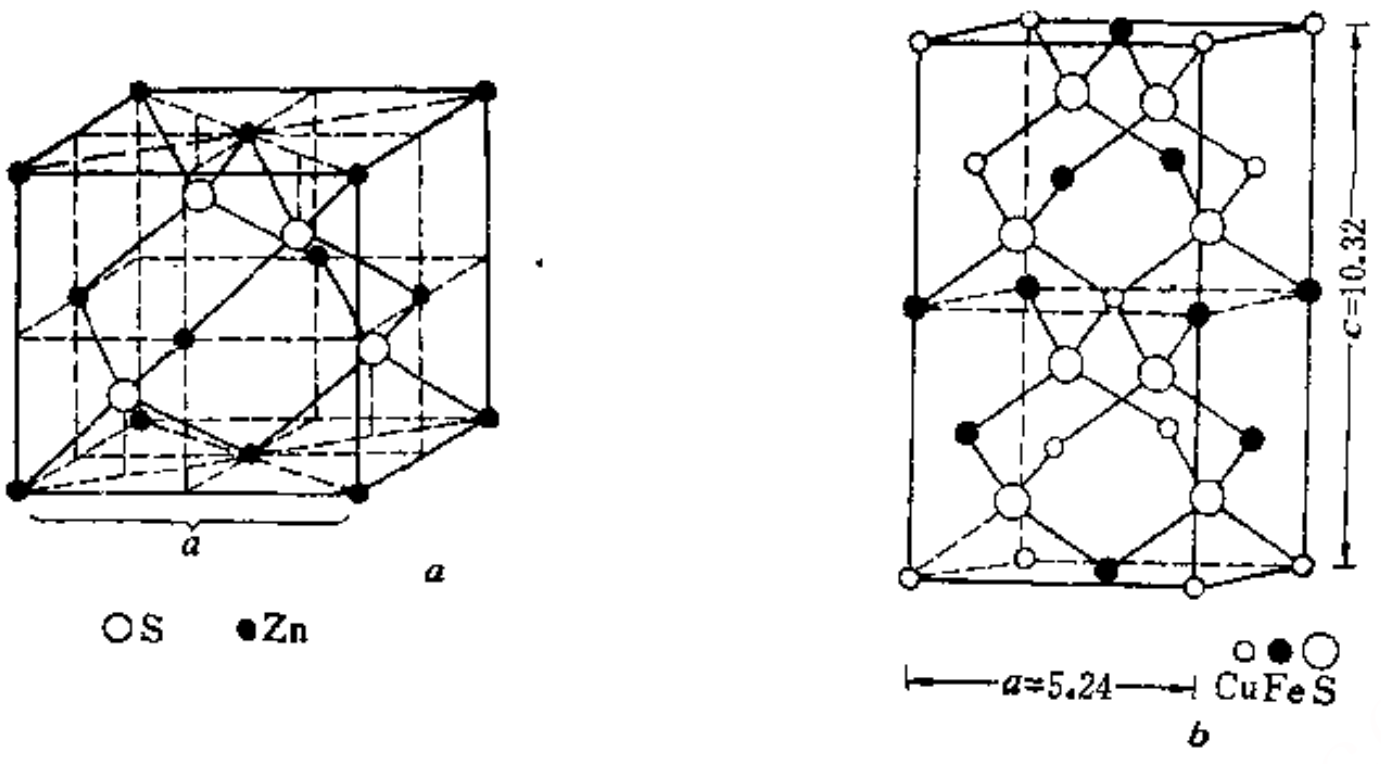



图 Ⅰ—9—30 闪锌矿型（*a*）与黄铜矿型（*b*）结构

质点呈有序分布，但在晶畴与晶畴之间可以是无序分布区，也可以是另一种有序形式的结构。

如上所述，在 CuAu 固溶体系列中，当Cu:Au为1:1时，429℃以上为完全无序的立方面心结构；在 380℃时出现有序的超结构，四方晶系的 晶 胞 $c/a=0.93$ 称 CuAuⅠ，但在380℃—410℃之间还可出现另一种斜方晶系的 CuAuⅡ超结构。这种结构的晶胞很 特殊，它约相当于十个 CuAuⅠ的四方晶胞沿 *b* 轴平行排列而成（图Ⅰ—9—31），但在 这个长晶胞的 *b* 轴的一半（即相当于五个CuAuⅠ（晶胞）的地方，沿（001）面相间成层的Cu，Au原子产生了位置的相互变换，即后五个 CuAuⅠ晶胞相对于前五个 CuAuⅠ晶胞产 生了 $1/2(a+c)$ 的位错。五个 CuAuⅠ晶胞组成一个小晶畴，两个这样的晶畴组 成了 CuAuⅡ斜方晶胞。这种结构是产生了位错的长程有序结构。温再升高在 410℃以上这种长程 有序被破坏，可能存在着某种短程有序，这种短程有序的程度随温度的升高而减 小，在 420℃以上变为完全无序。

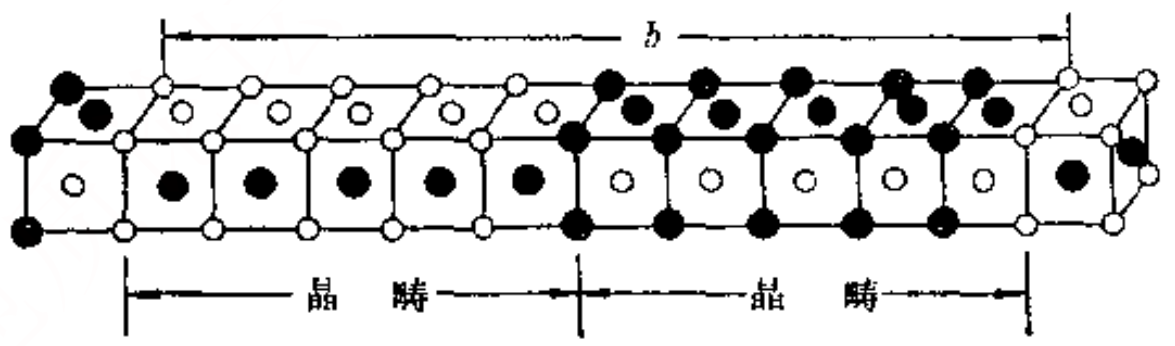



图 Ⅰ—9—31 CuAuⅡ的斜方晶胞

### 3．部分有序，有序度

在完全有序和无序之间，存在着过渡状态，即部分有序。所谓部分有序，即部分质点占据特定的位置，而另一部分质点则是在任意的位置上。

结构有序的程度，以有序度（*S*）来衡量。如果我们把质点在完全有序的结构中所占的位置称为正确位置，那么在部分有序的结构中则只有部分质点占据了正确位置，其余质点占据了错误位置。占据正确位置的原子比率减去占据错误位置的原子的比 率 即 为 有序度，以 *S* 表示：有序度 *S* 的数值可以从 0 （完全无序）变化到 1 （完全有序）。

例如在CuAu合金中，设Cu，Au原子各为100。

1）若Cu原子有一半在正确位置上，另一半在错误位置上，有序度 $S=50/100-50/100=0$，为完全无序。

2）若Cu原子全占在正确位置上，有序度 $S=100/100-0/100=1$，为完全有序。

3）若Cu原子有75个在正确位置上，25个在错误位置上，有序度 $S=75/100-25/100=50/100=0.50$，为部分有序。

计算有序度的一般公式为：

$$S=\frac{p-r}{1-r}$$

式中：$p$为某种质点在正确位置上的百分数，$r$为该种质点在整个体系中所占的百分数。

例如在$Cu_3Au$中，Cu原子在整个体系中所占的百分数 $r=3/4=75/100$；

1）若Cu原子都在正确的位置上，即其在正确位置上的百分数为 $p=100/100$，则有序度：

$$S=\frac{100/100-75/100}{1-75/100}=1$$，为完全有序。

2）若Cu原子的75/100占在正确位置上，即 $p=r$，则有序度：

$$S=\frac{75/100-75/100}{1-75/100}=0$$，为完全无序；

3）若75个Cu原子中有72个占在正确位置上，则有序度：

$$S=\frac{72/75-75/100}{1-75/100}=\frac{0.96-0.75}{1-0.75}=0.84$$，为部分有序。

对同一种晶体而言，有序和无序是两种不同的结构状态，反映在物理性质上也会有所差异。伴随有序度的不同，晶体的物理性质也将产生连续的变化。因此，我们可以通过晶体的X射线衍射、红外光谱、电子衍射、光学性质或透射电子显微镜来探讨晶体的有序度。

**4．研究有序—无序的意义**

有序—无序涉及晶体结构中质点的分布规律，因此它是类质同像的研究内容之一；另一方面有序和无序体现了同种成分在不同条件下晶体结构的转变，可与同质多像类比，并将其视为同质多像的一种特殊类型。

有序—无序是可以相互转化的对立统一的两种状态。在结晶过程中，质点倾向于按照能量最低的结合方式，进入某种特定的位置，并尽可能地使此种方式贯穿整个晶体，形成有序结构。所以有序结构放热较多，能量较低较稳定。而无序结构各处质点分布不同，能量有高有低，不是最稳定的状态。因此，温度升高，可促使晶体结构从有序向无序转变；而温度慢慢降低，则有利于无序结构的有序化。无序到完全有序结构的“质变”在一定的临界温度下产生，这一临界温度称为“居里点”。另一方向有序化有一个逐渐发展的过程。如合金的制备中，可以从高温到低温缓慢退火，冷却到一定温度获得一定的有序结构；也可高温淬火，突然迅速冷却，使无序结构来不及调整而被保存下来。在自然界，矿物晶体的有序化可以经历漫长的地质年代。显然，对有序—无序的研究，可以有助于了解矿物的形成温度和形成历史。

# 第二部分

# 矿　物　学

https://www.dgxp.com/

# 第一篇　矿物通论

## 第一章　绪　　论

### 一、矿物和矿物学的概念

矿物学是以矿物为研究对象的一门地质基础学科，它是研究地壳物质成分的学科之一。

矿物是在各种地质作用中所形成的天然单质或化合物；它们具有一定的化学成分和内部结构，从而有一定的形态、物理性质和化学性质；它们在一定的地质和物理化学条件下稳定；是组成岩石和矿石的基本单位。

在地壳演化的过程中，由各种地质作用形成的物质是多种多样的，它们可以呈固态（如磁铁矿、黄铜矿、石英、石盐等）、液态（如水、自然汞等）、气态（如火山喷气中的二氧化碳和水蒸气等）或胶凝体（如蛋白石等）。地壳的气圈、水圈和岩石圈便是根据物质存在的主要物理状态来划分的。但由于气态和液态物质各有其特殊的属性而纳入其他学科的研究领域，当前一般矿物学只把晶质固体称为矿物（非晶质称准矿物 mineroid）做为它的主要研究对象。

在地壳中矿物的分布是很广泛的。如盐湖中的盐；砂中的金；花岗岩中的石英、长石和云母等，都是矿物。

在实验室条件下，虽然可以获得某些成分和性质与天然矿物类似的物质，但由于它们系人工合成而不是天然地质作用的产物，故称为“人造矿物”或“合成矿物”；陨石、月岩来自其他天体，其中的矿物称为“陨石矿物”、“月岩矿物”，或称它们为“宇宙矿物”；这样可以将它们与地壳中所形成的矿物相区别。

矿物具有一定的化学成分，作为结晶物质它们还具有一定的内部结构，从而也具有一定的形态、物理和化学性质。但由于地质条件的复杂性和多样性，矿物的成分、结构和它们的形态、性质也并非是绝对一定不变的。由于生成条件的不同，成分、结构和形态、性质均可有不同程度的差异，但这种差异只发生在一定范围之内，其主要的成分、结构仍不改变。这种不变的属性便构成了矿物种的属性，它将这一矿物种与其他矿物种区分开来，同时，这种在一定范围内的变化状况，可为详细研究矿物的形成条件、用途等提供资料。

任何一种矿物都只在一定的地质条件下才是相对稳定的，当外界条件改变到一定程度时，原有的矿物就要发生变化，同时生成新的矿物。例如黄铁矿，与空气和水分接触，就要发生变化，生成褐铁矿。

矿物是地壳中岩石和矿石的组成单位，是成分、结构比较均一，可以独立区分出来加以研究的自然物体。岩石和矿石是由矿物组成的。例如花岗岩是由长石、石英和云母组成；铅锌矿石是由方铅矿和闪锌矿等组成。应该指出，组成岩石或矿石中的矿物，它们在空间上、时间上的集合是有一定规律的，这决定于矿物的成分与结构，同时与形成时的地质条件密切相关。

矿物学是地质科学的一门分科。它是研究地壳物质成分特性及其历史的学科之一，它不仅研究矿物的成分、结构、形态、性质、成因、产状、用途和它们的内在联系，而且还研究矿物在时间和空间中的分布规律及其形成和变化的历史。

近几年来，随着科学和技术的发展，扩大了矿物的概念，它包括了宇宙空间及地球内层形成的自然产物。因此，有人认为：矿物是自然过程中所产出的单质或化合物。矿物学则是研究这些产物及其变化的过程的，所以它是研究整个自然界（即不仅是地壳）物质成分特性及其演变历史的科学。

## 二、矿物学发展简史

矿物学是一门古老而近代又得到了迅速发展的学科。它在发展的过程中，曾经历过几次深刻的变革，其发展与变革都是与生产的发展以及新理论、新方法的引进密切相关。

矿物学的发展可简要划分为以下四个阶段：

第一，萌芽阶段：早在原始社会的石器时代，人们就开始利用矿物和岩石制作生产工具（石器）和装饰品。从奴隶社会到封建社会开始应用金属，并由铜器时代向铁器时代过渡，说明当时各种金属矿产已大量开采，矿冶事业得到发展。世界上最早记述矿物原料的书籍首推我国的《山海经》（成书于春秋末战国初，即公元前475年前后），该书中提到80多种矿物、岩石、矿石的名称，比西方同类书籍如《似金属论》、《石头论》等出现得早，内容更为丰富。封建社会中，在我国有关矿物学知识散见于《管于·地数篇》、《淮南子》、《天工开物》、《本草纲目》等书籍，其中特别是医药专著。《本草纲目》（1596年）正确地描述了38种药用矿物，对药用矿物的成分、形态、性质、鉴定、产状、产地、药用等做了较全面的叙述。

这个时期总的特点是对矿物肉眼鉴定外表特征为主。然而，往往矿物、岩石、矿石不分。到1556年，德国人阿格里科拉（Georgius Agricola）发表的《论矿物的起源》中，第一个提出把矿物和岩石分开，提出矿物这个名词。但那时没有形成专门的矿物学理论和研究方法，没有单独的矿物学专著，从总的看，尚属萌芽阶段。

第二，描述矿物学阶段：19世纪中叶，在化学元素学说、原子—分于学说、组成化合物原于的配比定律和门捷列夫周期表的提出之后，借助化学分析、偏光显微镜及晶体测角仪等方法开始系统地研究矿物，使矿物得以迅速发展，形成了独立的学科。当时研究内容主要是描述矿物宏观几何形态特征及其物理、化学性质，确定其化学成分，记述它的产状等；这个时期还提出了矿物的化学成分分类。代表作是美国丹纳的《描述矿物学》(Dana's, J. D.,1837—1892,Descriptive Mineralogy) 第1—6版❶。这个阶段矿物学总的特点是对矿

❶ 丹纳的《描述矿物学》第1—6版分别发表于1837、1844、1850、1854、1868、1892年。

物种的描述和鉴定，且基本上是宏观的研究。

第三，从宏观研究进入到微观研究的新阶段：19世纪末（1895年）伦琴发现了X射线后，1912年劳埃用晶体作为光栅，发现了晶体对X射线的衍射现象，使人们获得了用实验方法研究晶体内部结构的重要手段，从而使矿物学从宏观研究跃进到微观研究的新领域。本世纪20年代至40年代，英国晶体学家布拉格父子（Bragg, W. H., Bragg, W. L.）和前苏联著名结晶学家别洛夫（Белов, Н. В.）等人测量了大量的矿物晶体结构，在认识矿物晶体结构本身以及在探讨矿物晶体结构与化学成分、物性之间的关系方面都取得了巨大进展。从而，开辟了现代矿物学中的晶体化学方向，为矿物的晶体化学分类奠定了基础。

与此同时，物理化学理论和热力学相平衡理论开始引入矿物学领域，把矿物作为物理化学作用的产物，即矿物的形成、稳定和变化不是孤立存在的现象，而是矿物相系统之间在一定条件下的转变，从而指示了矿物共生组合和时空分布的规律，促进了矿物成因的研究。

上述表明，本阶段矿物学已从过去的仅就矿物表面特征的研究进入到对矿物本质研究的新阶段，认识到矿物的化学成分、晶体结构、形态、物性及形成条件之间的关系是统一的。

第四，现代矿物学阶段：近二三十年来，由于近代物理学，特别是固体物理学的理论和一系列现代分析测试技术的引进以及高科技迅猛发展的迫切需求，促使矿物学又在进行着一场新的变革。高精度、高速度、微区、微量分析测试手段（参见第六章）和计算机的应用，大大加深了对矿物本质认识的深度和广度，如微束分析（直读光谱、原子吸收、X荧光光谱）等技术的使用，不仅使微区、微量矿物成分的分析成为可能，并开展了矿物成分存在和分布形式的探讨；X射线分析中的转靶和四圆衍射仪的应用大大提高了分析精度和速度；透射电子显微镜及多种波谱技术的运用，使晶体的缺陷、精细结构得以进一步揭示，从而使晶体结构的研究从间接推算到直接观察，从平均结构的研究进入了一个真实具体结构研究的新阶段。这些都对矿物成分、结构与物性关系的探讨大大加深，为矿物理论研究和具体应用提供了更为有利的基础。理论的纵深发展与生产开发还促进了矿物分支学科的发展，如边缘科学矿物物理学、量子矿物学，和研究矿物材料的应用矿物学的建立以及为地质找矿服务的成因矿物学、找矿矿物学等的迅速发展。

我国自新中国建国以来，矿物学得到迅速发展。1957年发现了我国第一个新矿物——香花石；至今陆续发现并被国际矿物学会（IMA）通过的我国新矿物已达数十种。测定了数十种矿物晶体结构。出版了多种矿物专著、矿物志和教材。近年来，在矿物学的分支——成因矿物学和找矿矿物学、矿物晶体化学、矿物物理及量子矿物学、矿物晶体形貌学、合成矿物和人工晶体、应用矿物学、粘土矿物学、宝石矿物学等方面，陆续作出了不少研究成果，并培养了硕士和博士研究生。

## 三、矿物学与其它学科的关系

如前所述，绝大多数矿物是晶质体。因此，结晶学是矿物学的基础。

矿物学、岩石学和地球化学同是研究地球物质组成的三门基础地质学科。矿物是岩石和矿石的基本组成单位，是地壳、地幔、月球、星际物质（陨石）演化过程中元素的存在

和运动的一种基本形式，它直接保存和记载着该矿物乃至岩石、矿石所经历的地质作用过程及其物理化学条件的丰富信息。因此，矿物学是岩石学、矿床学的基础，对岩石和矿石物质组分的鉴定及其成因的研究，都不能离开矿物学。

地球化学与矿物学联系十分密切。在地壳中不断运动着的自然元素，在矿物中结合成暂时稳定的统一体，而后通过矿物的破坏又各自分开，故前苏联著名地球化学家费尔斯曼说过："矿物是元素迁移的中间站"。所以要研究元素在时间、空间分布和运动的规律，必须要有广泛的矿物学基础。

地史学、地层学与矿物学的关系也日益密切起来。在实际工作中，往往用矿物组合来对比、划分地层；目前矿物学已广泛应用于岩相古地理分析，根据重矿物的组合及含量变化，追索物源和恢复母岩；用具有变价元素（如 Fe、Mn 等）的矿物确定氧化、还原条件；一些指示矿物能直接标志水介质酸碱度，如 $FeS_2$ 的同质多像白铁矿和黄铁矿的存在分别标志着介质的酸性和碱性。

构造地质学、地质力学与矿物学的关系越来越密切。地壳受构造应力作用，往往使岩石、矿物破坏、变形和发生结构位错等。受构造变形的岩石常常具有某种特殊的组构（对天然岩石来说，组构指结构、构造及其优选方位）。70年代以来，许多构造地质学家大力强调显微构造分析在构造地质学中的作用。用测定塑性变形岩石组构及其中矿物的显微构造，揭示宏观构造的应变规律、应力状态和运动方式，以追索岩石形成的条件和构造运动的历史。

显然，矿物学与多种地质科学有着密切的联系，它们相互紧密配合，协同研究，便有可能使我们对地壳各方面的属性及其发展历史取得全面的了解和认识。

矿物学与其它自然科学的关系也是十分明显的。数学、物理学、化学的理论和技术成就，促进了矿物学的理论基础和实验技术手段的提高。此外，矿物的形成和破坏涉及到元素的结合和分解，这又充实了物理化学，胶体化学和生物化学研究的内容。因此，矿物学与这些学科也有着重要的联系。

# 第二章　矿物的化学成分

矿物的化学成分是组成矿物的物质基础，是决定矿物性质的基本因素之一。对于许多有用矿物来说，人们就是利用其中的某些化学成分。因此，它是矿物学研究的重要课题之一。

## 一、地壳的化学成分

矿物是地壳中各种地质作用的产物，而地壳的化学成分是形成各种矿物的物质前提，所以在了解矿物的化学成分之前，必须首先了解地壳的化学成分。

### 1．地壳中化学元素的丰度

元素周期表中的绝大多数元素在地壳中都可以找到，但是各种元素在地壳中的含量却有很大的差异。研究各种元素在地壳中的平均含量（即元素在地壳中的丰度）是矿物和地球化学家非常重视的基础问题。美国学者克拉克（F. W. Clark）从1882年起，就对地壳中主要的、分布最广的元素进行了系统的计算。他与华盛顿（H. S. Washington）于1924年最先提出了地壳中50余种化学元素的平均含量表❶。随后许多研究者都根据自己的研究成果作了进一步的补充和更正，或者另行编制了地壳化学元素丰度表。就地壳中分布最广泛、丰度较大的元素来说，它们的相对差别是不大的。为了纪念克拉克的功绩，苏联学者费尔斯曼（А. Е. Ферсман）提议，把地壳中化学元素平均含量的质量百分数称为“克拉克值”，或称“质量克拉克值”。

由于各元素的原子量不同，质量克拉克值的概念还不能充分反映元素的相对多少，而元素参加化学反应时，原子数目起着决定性的作用。1911年A. E. 费尔斯曼进行了元素的原子克拉克值的换算，用各元素的原子数在地壳中所有元素的总原子数中所占的百分数来表示❷。

各种元素在地壳中的丰度相差是很大的，丰度最大的元素（O=46.6%）和已知丰度最小的元素（Rn=$7\times10^{-16}$%）在质量上相差达$10^{17}$倍之多。O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg八种元素就占了地壳总质量的98.59%，其中O几乎占了地壳质量的一半，Si占了四分之一强。将质量百分比换算为原子百分比，考虑到元素离子半径的差异，再换算为体积百分比时，还可看到更有意义的特征。从表Ⅱ—2—1中可以看到O占地壳体积的93%以

---

❶ 克拉克和华盛顿估计，在上部地壳十几公里厚度的范围内，侵入岩（及其变质产物）占95%，页岩占4%，砂岩占0.75%，石灰岩占0.25%，因此认为侵入岩的平均化学成分与地壳的平均化学成分接近。为此，他们在四十余年中收选了5159个各类侵入岩的化学分析资料，用以计算得出地壳的平均化学成分。他们所收选的各个类型样品的数目，自然大致与它们在地壳中分布的广泛程度相当。但是，他们提出的数值只是反映了大陆地壳的平均化学成分，如果样品也包括广泛分布的海底深部玄武岩的话，则更能反映地壳的平均化学成分；此外，显然没有能以莫霍不连续面作为地壳的下界来计算。

❷ 将每一元素的质量克拉克值除以该元素的原子量，得出该元素的原子因数，然后将各种元素的原子因数化为百分数，即为各种元素的原子克拉克值。

表 Ⅱ—2—1 地壳中分布最广泛的八种元素

（据B. Mason, 1966）

| 元　　素 | 质量克拉克值 | 原子克拉克值① | 离子半径 | 体积百分比 |
|---|---|---|---|---|
| O | 46.60 | 62.55 | 1.40 | 93.77 |
| Si | 27.72 | 21.22 | 0.42 | 0.86 |
| Al | 8.13 | 6.47 | 0.51 | 0.47 |
| Fe | 5.00 | 1.92 | 0.74 | 0.43 |
| Ca | 3.63 | 1.94 | 0.99 | 1.03 |
| Na | 2.83 | 2.64 | 0.97 | 1.32 |
| K | 2.59 | 1.42 | 1.33 | 1.83 |
| Mg | 2.09 | 1.84 | 0.66 | 0.29 |

① 表中原子克拉克值数值，仅根据质量克拉克值最大的前八种元素的原子因数所作的计算。

上，即是说从原子的角度来看，地壳基本上是由O的阴离子堆积而成，金属离子（主要是Si、Al、K、Na、Ca等）充填在其空隙之中。

造成元素丰度高低不同的根本原因在于原子核的结构和稳定性。随着原子序数（$Z$）的增大，核内质子间的斥力的增加大于核力的增加，核内的结合能降低，原子核趋于不稳定，元素的丰度也要降低。丰度高的元素分布于周期表的开端，自Co（$Z=27$）以后，元素丰度有显著降低。

**2. 地壳中化学元素丰度的矿物学意义**

地壳中元素的丰度反映的是地壳的平均化学成分，决定着地壳中各种地质作用过程的总的物质背景。元素的丰度在一定程度上影响着元素在成岩成矿作用中的浓度，从而支配着矿物的生成。

人们在实验室里可以制备出元素的任意浓度，合成的化合物数以十万计，而地质作用中生成的化合物（矿物）数目却很有限，除因与矿物的形成和稳定条件以及与元素在地壳中只出现有限的原子价态有关外，也与地质作用中各元素的浓度受丰度的很大限制有关。例如，Na、K、Rb、Cs具有相似的化学性质，由于Na和K在许多地质作用中都可以有较大的浓度，可以形成许多独立的矿物，甚至沉淀出易溶的氯化物，而Rb和Cs的丰度值低，总是难于达到饱和的浓度，很难形成自己的独立矿物。

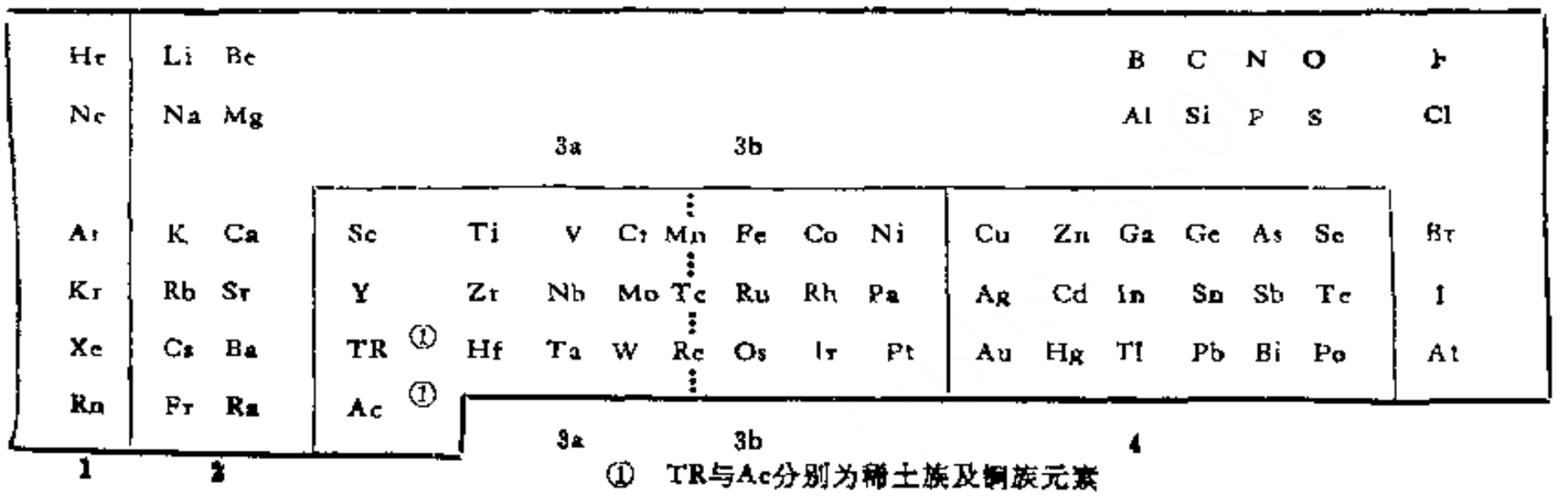
从已知矿物种的数目来看，丰度值高的元素形成的矿物种也多。表Ⅱ－2—1所列的八种元素是地壳中丰度最大的元素，它们构成的矿物种数占已知矿物种数的绝大部分。这些矿物的数量最多，分布也最广，是构成地壳各类岩石的主要矿物成分。

矿物的形成不仅与元素的相对数量有关，还决定于元素的地球化学性质。有些元素的丰度虽然很低，但趋向于集中，可以形成独立的矿物种，并可以富集成矿床，如Sb、Bi、Hg、Ag和Au等，称为聚集元素。有些元素的丰度虽然远比上述元素为高，但趋向于分散，不易聚集成矿床，甚至很少能形成独立的矿物种，而是常常作为微量的混入物赋存在主要由其它元素组成的矿物中，如Rb、Cs、Ga、In、Se等，称为分散元素。

## 二、元素的离子类型

元素在矿物中的结合，主要取决于元素本身与原子外电子层有关的性质。各种元素的原子得到电子的能力（电负性）和失去电子的能力(电离势)以及它们成为离子后的性质，包括离子的电子层结构（离子类型）、离子半径等，都是支配元素之间能否结合形成化合物的重要因素。元素之间化合时，离子的外电子层以2、8或18个电子的结构最稳定，各种元素都有力图使自己达到这种结构的趋势。一些元素之所以结合形成矿物；正是通过彼此间以得失电子的方式来满足各自的要求的。根据离子的最外电子层结构，可将离子分为三种基本类型（表Ⅱ—2—2）。

**表 Ⅱ—2—2　元素的离子类型**




1—惰性气体原子；2—惰性气体型离子；3—过渡型的离子；3a—亲氧性强，3b—亲硫性强；4—铜型离子

### 1．惰性气体型离子

周期表左边的碱金属和碱土金属以及一些非金属元素的原子，失去或得到一定数目的电子成为离子时，其最外电子层结构与惰性气体原子的最外电子层结构相似，具有8个（$s^2p^6$）或2个（$s^2$）电子,称为惰性气体型离子。碱金属和碱土金属原子的电离势较低，容易失去电子变成阳离子，而非金属元素（主要是氧和卤素元素）的电负性较高，容易接受电子而变成阴离子。氧是地壳中含量最多、分布最广的元素，极易接受两个电子变成$O^{2-}$而达到稳定的外电子壳层。所以它们极易与氧结合生成氧化物和含氧盐（主要是硅酸盐），形成大部分造岩矿物。因此，地质上常将这部分元素称为造岩元素，也称亲石元素或亲氧元素。碱金属和碱土金属元素的离子半径较大，极化性能较低，与氧和卤素元素形成以离子键为主的化合物。

### 2．铜型离子

周期表长周期右半部的有色金属和重金属元素，失去电子成为阳离子时，其最外电子层具有18（或18＋2）个电子，与一价铜离子（$s^2p^6d^{10}$）相似，称为铜型离子。本类离子的离子半径较小，外层电子又多，极化性能很强，易与半径较大、又易被极化的$S^{2-}$结合生成以共价键为主的化合物，形成主要的金属矿物。因此将这部分元素称为造矿元素，也称为亲硫元素或亲铜元素。

### 3．过渡型离子

周期表上Ⅲ-Ⅷ族的副族元素，失去电子成为阳离子时，其最外电子层为具有8到18

个电子的过渡型结构，所以称为过渡型离子，在周期表上也居于惰性气体型离子与铜型离子之间的过渡位置。它们的离子半径和极化性质也介于惰性气体型离子与铜型离子之间。外电子层的电子数愈近于8者亲氧性愈强（3a），易形成氧化物和含氧盐；愈近于18者亲硫性愈强（3b），易形成硫化物；居于中间位置的Mn和Fe，则与氧和硫均能结合。

离子的结合还受着所处的环境的影响。如W本来有与氧结合的倾向，但当介质中硫的浓度很大时，也可与硫结合。铜型离子只有在还原条件下即硫成负价时才能与之结合形成硫化物；在氧化环境中，硫成六价阳离子构成$(SO_4)^{2-}$，此时铜型离子则与氧结合生成氧化物及含氧盐。

过渡型离子如Fe和Mn究竟同哪种元素结合也受介质条件支配。在还原条件下多与硫结合生成黄铁矿或白铁矿（$FeS_2$）、硫锰矿（MnS）；当氧的浓度很高时，便与氧结合生成赤铁矿（$Fe_2O_3$）、磁铁矿（$Fe_3O_4$）、菱铁矿（$FeCO_3$）、软锰矿（$MnO_2$）、菱锰矿（$MnCO_3$）等。

## 三、矿物化学成分的变化

矿物的化学成分可以分为两种类型：一类是由同种元素的原子自相结合组成的单质，如金刚石（C），自然金（Au）等等；另一类是更为普遍的由两种或两种以上不同的化学元素组成的化合物。

无论是单质或化合物，其化学成分都不是绝对固定不变的，通常都是在一定的范围内有所变化。引起矿物化学成分变化的原因，对晶质矿物而言，主要是元素的类质同像代替。对胶体矿物来说，则主要是胶体的吸附作用。通常说某种矿物成分中含有的某些混入物，除因类质同像代替和吸附而存在的成分外，还包括一些以显微（及超显微）包裹体形式存在的机械混入物。

自然界只有少数一些矿物具有比较稳定的化学成分（如石英），其阳离子与阴离子结合时，遵守元素化合的定比定律和倍比定律。因类质同像的作用使矿物化学成分在一定范围内产生变化的矿物中，互相替换的元素之间，它们的原子数是可变的，但互相替换的元素在晶格中占有相同的结构位置，具有相同的作用，因而把它们作为一个整体来看，则它们与其它元素之间的关系还是符合定比定律和倍比定律要求的。例如，含铁的闪锌矿(Zn, Fe)S中，虽然铁的含量变化很大，但锌和铁阳离子总数与阴离子之比不变，仍是1:1。

某些矿物属于所谓非化学计量化合物（nonstoichiometric compound），其化学组成的各组分间不遵守化合比的定律。例如方铁矿$Fe_{1-x}O$中，铁的原子数总是少于氧的原子数，即通常都缺铁，结构中有正离子空位存在，其化学式可写作$Fe_{1-x}\square_xO$，$x\approx0.04$—0.1。由表Ⅱ—2—3可见，随着方铁矿中铁离子空位的增加，它的晶胞和密度随之减小。电价的平衡是由两个$Fe^{3+}$代替三个$Fe^{2+}$得到补偿，也就是$Fe_2^{3+}\square O_3$代替了$3Fe^{2+}O$。因此可以将这种非化学计量矿物看作是FeO中加入了$Fe_2O_3$的固溶体。它们是不同氧化态的金属构成的有限的固溶体。实际上，价电子不是固定在一个特定的离子的位置上，而是很容易从一个离子的位置迁移到另一个离子的位置上，因此这类物质的导电性会增大。这类氧化物可称为缺金属氧化物，同样也有如$IrO_{2-x}$和$TiO_{2-x}$等存在负离子空位的固溶体，称为缺氧化合物。此外，还有金属过剩的氧化物（如$Zn_{1+x}O$和$Cd_{1+x}O$）和氧过剩的氧化

表 Ⅱ—2—3 方铁矿的组成和晶胞大小

| 组　　成 | Fe 原 子 % | $a_0$ (nm) | 密度 (g/cm³) |
|---|---|---|---|
| $Fe_{0.91}O$ | 47.68 | 0.4290 | 5.613 |
| $Fe_{0.92}O$ | 47.85 | 0.4293 | 5.524 |
| $Fe_{0.93}O$ | 48.23 | 0.4301 | 5.658 |
| $Fe_{0.945}O$ | 48.65 | 0.4310 | 5.728 |

物（如$UO_{2+x}$），前者存在间隙正离子，后者存在间隙负离子。所有这些晶体都是由金属的高氧化态和低氧化态形成的固溶体。如 Zn 溶入 ZnO、$U_3O_8$ 溶入 $UO_2$ 就是例子。

## 四、胶体矿物的成分

**1．胶体矿物的概念**

胶体是一种物质的微粒（1.0 nm—100 nm）分散在另一种物质之中所形成的不均匀的细分散系。前者称为分散相（或分散质），后者称为分散媒（或分散介质）。无论是固体、液体或气体，都既可以是分散相，也可以作为分散媒。按分散系统中分散相与分散媒的量比关系，将胶体作如下划分：

1）胶溶体　分散相的量远少于分散媒的胶体系统，分散相的质点呈悬浮状态存在于分散媒中。

2）胶凝体　分散相的量远多于分散媒的胶体系统，整个胶体呈凝固状。

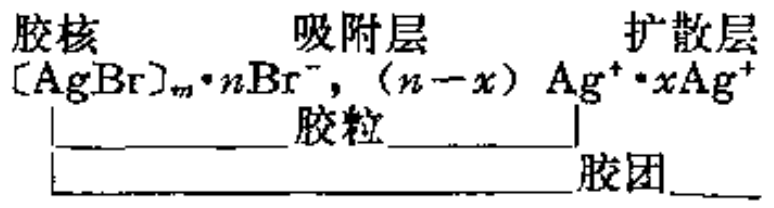
地面上的水常含有大于1.0nm的微粒（这种微粒能够通过滤纸，不能通过半透膜，在电子显微镜下可见），因此不是真溶液，而是胶体溶液（即水胶溶体），如泥浆等。固态的胶体矿物基本上只有水胶凝体和结晶胶溶体两类。水胶凝体是由水胶溶体凝结而成，其分散媒是水，分散相是固态的微粒，如蛋白石（$SiO_2 \cdot nH_2O$）和许多粘土矿物；结晶胶溶体的分散媒为固态的晶质，分散相为气体、液体或固体，如有气体的乳白色石英和含 $Fe_2O_3$ 微细质点的红色方解石等。可见，结晶胶溶体实际上就是含有作为机械混入物包裹体的晶体。因此，通常所指的胶体矿物，实际上就是指水胶凝体矿物了。

胶体矿物中微粒的排列和分布是不规则和不均匀的，外形上不能自发地形成规则的几何多面体，在光学性质上具非晶质体特点，故通常将胶体矿物看作非晶质矿物。但它的微粒本身可以是结晶的，因粒径太细，是一种超显微的晶质（如粘土矿物）。

**2．胶体的基本性质**

（1）胶体质点带有电荷

胶体质点带有电荷主要是由于破键机理。多数无机胶体的分散相质点是晶质的，其表面电性不饱和，我们称这个微粒叫胶核。胶核优先吸附与自己组成相同（或相似）的离子，在胶核外面形成一个吸附层，构成带一定电荷的胶粒，为了平衡吸附层的电荷，带电的胶粒还要吸附介质中其它的离子而构成胶团，这种离子被吸附得较松弛，在介质中有一定的自由移动能力，形成一个扩散层。例如 AgBr 胶团的结构示意如下：




许多硅酸盐矿物的胶体粒子中，由于$Si^{4+}$被$Al^{3+}$代替以及$Al^{3+}$、$Fe^{3+}$被$Fe^{2+}$、$Mg^{2+}$代替，也可使胶核产生负电荷，从而吸附其它阳离子构成胶粒。以胶粒带有正负电荷的不同，可将胶体分为正胶体和负胶体。地壳中常见的正胶体为：Zr、Ti、Th、Ce、Cd、Cr、Al、$Fe^{3+}$的氢氧化物；负胶体为As、Sb、Cd、Cu、Pb的硫化物、$H_2SiO_3$及$Mn^{4+}$、$U^{6+}$、$V^{5+}$、$Sn^{4+}$、$Mo^{5+}$、$W^{5+}$的氢氧化物和S、Ag、Au、Pb等的自然元素等；有时氢氧化铁也带有负电荷，在自然界中负胶体比正胶体分布广泛得多。

（2）胶体对介质中离子的吸附具有选择性

胶体选择性的吸附，是指胶粒在不同溶液中仅能吸附一定的与胶粒电荷相反的离子，而对其它物质则不吸附或吸附程度很小。负胶体吸附介质中的阳离子。例如$MnO_2$负胶体可以吸附$Cu^{1+}$、$Pb^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Co^{2+}$、$Ni^{2+}$、$Li^{1+}$、$K^{1+}$、$Ba^{2+}$等40余种元素的离子。正胶体吸附阴离子，例如$Fe_2O_3$正胶体能吸附V、P、As、Cr等元素的络阴离子，如$〔VO_4〕^{3-}$、$〔PO_4〕^{3-}$、$〔AsO_4〕^{3-}$、$〔CrO_4〕^{2-}$等。在黑色页岩及煤中常有Mo、V、U、Co、Ni、Pb等元素的富集，常常是由于上述岩石形成过程中腐植酸在其中起了作用，因为腐植酸为负胶体，它能吸附Ni、Co等元素的离子。

胶体对离子吸附的选择性，还表现在对一些离子吸附的难易程度不同，进而表现为被吸附离子之间的交换。最常见的是粘土矿物的离子交换现象。一般情况下，阳离子电价愈高，置换能力愈强，一旦被粘土吸附，就难被置换；在电价相等时，置换能力随离子半径增大而增强，因为离子半径愈大，水化能力减小，使水化半径减小，与胶核中$O^{2-}$的结合键能增加。金属阳离子置换能力按下列顺序递减（其中$H^+$是例外的）：$H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$即霍夫曼斯特（Hofmester）顺序。若粘土表面已吸附了左边的离子，要用右边的离子去置换就困难了，所以粘土矿物中吸附的K常多于Na。增加置换离子的浓度可以改变置换顺序，但是这种作用并非和浓度成比例的，浓度的效应还有赖于其它因素。

（3）胶体微粒具有巨大的表面能

晶质的胶体微粒内部原子排列是有序和周期重复的，每个原子的力场是对称的。但表面边界上原子力场的对称性破坏，出现剩余键力，即表面能。胶体矿物微粒表现的静电力和吸附现象就是这种表面能的表现和作用。随着物质分散程度的增加，比表面积愈大，表面能也增大，产生的吸附作用也愈强。胶体的吸附就是一个降低表面能的过程。同时，具有巨大表面能量的胶体矿物，总是有要把其能量传给周围物质，使其能量降低达到与周围物质相平衡状态，也就是从无序逐渐缓慢地向有序过渡，最后形成矿物结晶相的趋势。为此，胶体矿物经过长久的时间，有自发转变为结晶物质的趋向，这种转变过程称胶体的老化（或陈化）。由胶体矿物经老化而形成的矿物称为变胶体矿物。

综上可见，胶体中分散相与分散媒比例的变化，以及吸附作用和离子交换作用，是胶体矿物化学成分变化的主要因素。

**3．胶体矿物的形成**

地壳中的水胶凝体矿物，绝大部分都形成于表生作用中。表生作用中形成的胶体矿物，

大体上经历了两个阶段。

1）形成胶体溶液　原生矿物因物理风化作用被磨蚀，粒度达到胶体微粒的大小，在水体中造成了胶体分散体系。或因化学风化作用使原生矿物分解成离子或分子状态，然后进一步饱和聚集而成。胶体溶液是形成胶体矿物的物质基础。

2）胶体溶液的凝聚　胶体溶液在迁移过程中或汇聚于水盆地后，或因不同电荷质点发生电性中和而沉淀，或因水分蒸发而凝聚，从而形成各种胶体矿物。

滨海地带形成的赤铁矿、硬锰矿、胶磷矿、燧石等，岩石风化壳中的铝土矿、褐铁矿、孔雀石、硅孔雀石，以及氧化带潜水面以下形成的辉铜矿和铀黑等都是胶体作用的产物，有时还形成大规模的矿床，国内外都不乏这类矿床的实例。此外，我国华南地区发育的花岗岩风化壳钇族稀土矿床，也是一种与胶体的吸附作用有关的新的稀土矿床类型。其特点是稀土元素以简单的阳离子形式被多水高岭石和高岭石等粘土矿物吸附，粘土矿物主要由长石等矿物风化而来，稀土阳离子则主要由氟碳钇钙矿等经化学风化作用提供。

## 五、矿物中的水

在很多矿物中，水起着重要作用。水是很多矿物的一种重要组成部分，矿物的许多性质与其含水有关。

根据矿物中水的存在形式以及它们在晶体结构中的作用，可以把水分为两类：一类是不参加晶格，与矿物晶体结构无关的，统称为吸附水；另一类是参加晶格或与矿物晶体结构密切相关的，包括结晶水、沸石水、层间水和结构水。

1）吸附水　不参加晶格的吸附水，是渗入在矿物集合体中，为矿物颗粒或裂隙表面机械吸附的中性的 $H_2O$ 分子。吸附水不属于矿物的化学成分，不写入化学式。它们在矿物中的含量不定，随温度和湿度而不同。常压下，温度达到100—110℃时吸附水就全部从矿物中逸出而不破坏晶格。吸附水可以呈气态、液态或固态。

含在水胶凝体中的胶体水，作为分散媒被微弱的联结力固着在胶体的分散相的表面，这是吸附水的一种特殊类型。胶体水是胶体矿物固有的特征，应计入矿物的化学组成，但其含量变化很大，如蛋白石 $SiO_2 \cdot nH_2O$（$n$ 表示 $H_2O$ 分子，含量不固定）。

2）结晶水　以中性分子存在于矿物中，在晶格中具有固定的位置，起着构造单位的作用，是矿物化学组成的一部分。水分子的数量与矿物的其它成分之间常成简单比例。

结晶水往往出现于具有大半径络阴离子的含氧盐矿物中，如石膏 $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$、胆矾 $Cu[SO_4] \cdot 5H_2O$ 等。某些矿物中的结晶水以一定的配位形式围绕着阳离子（有时也围绕着阴离子）如六水硫镍矿 $Ni[SO_4] \cdot 6H_2O$ 中，因 $Ni^{2+}$ 的离子半径（0.077nm）很小，与 $[SO_4]^{2-}$ 的半径相差很大，不能形成稳定的晶格，因此由六个水分子包围了 $Ni^{2+}$，形成水化阳离子 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 以增大半径，再与 $[SO_4]^{2-}$ 形成稳定的晶格。

不同矿物中，结晶水与晶格联系的牢固程度是不同的，因此其逸出温度也有所不同。由表Ⅱ—2—4可见，结晶水从矿物中逸出温度一般不超过600℃，通常为100—200℃。当结晶水失去时，晶体的结构遭到破坏和重建，形成新的结构。例如常温下晶出的芒硝 $Na_2[SO_4] \cdot 10H_2O$ 在33℃以上时，结晶水全部逸出而变成无水芒硝 $Na_2[SO_4]$。此外，同一矿物中的结晶水与晶格联系的牢固程度也常不同，水的逸出往往表现为分阶段的、跳跃

表 Ⅱ—2—4　几种含结晶水矿物的失水温度

| 矿物名称 | 化学式 | 放出水时的温度 |
|---|---|---|
| 苏打 | $Na_2[CO_3]\cdot 10H_2O$ | 常温下 |
| 石膏 | $Ca[SO_4]\cdot 2H_2O$ | 100—120℃ |
| 水方硼石 | $CaMg[B_6O_{11}]\cdot 6H_2O$ | 200—325℃ |
| 硼钠钙石 | $NaCa[B_5O_9]\cdot 8H_2O$ | 115—500℃ |
| 透视石 | $Cu[SiO_3]\cdot H_2O$ | 200—600℃ |

式的，并有固定的温度与之适应。如：

$$\underset{\text{胆矾（三斜）}}{Cu[SO_4]\cdot 5H_2O} \xrightarrow{30℃} \underset{\text{三水胆矾（单斜）}}{Cu[SO_4]\cdot 3H_2O} \xrightarrow{100℃} \underset{\text{泼水铜矾（单斜）}}{Cu[SO_4]\cdot H_2O} \xrightarrow{400℃} \underset{\text{铜锌石（斜方）}}{Cu[SO_4]}$$

随着水的逸出，晶格被改造、重建，矿物一系列的性质均相应的变化。由此可见，含结晶水的矿物，其失水温度和某一温度间隔内的失水量是一定的。借此可帮助人们了解矿物的形成温度及作为鉴定矿物的标志之一。

3）沸石水　是存在沸石族矿物中的中性水分子。沸石的结构中有大的空洞及孔道，水就占据在这些空洞和孔道中，位置不十分固定。水的含量随温度和湿度而变化。加热至80—400℃范围内，水即大量逸出，但不引起晶格的破坏，只引起物理性质（如比密度、折射率、透明度等）的变化。脱水后的沸石仍能重新吸水，恢复原有的物理性质。可见沸石水具有一定的吸附水的性质，但其存在与结构有关，含量的变化有一定的上限和下限范围。

4）层间水　是存在子某些层状结构硅酸盐的结构层之间的中性水分子。如蒙脱石中，水分子亦联结成层，并杂有交换性的阳离子 $Na^+$、$Ca^{2+}$ 等，水的含量多少受交换阳离子的种类和环境、温度、湿度的控制。加热至110℃时，层间水大量逸出，结构层间距相应缩小，晶胞轴长 $c_0$ 值减小，矿物的相对密度和折射率都增高；在潮湿环境中又可重新吸水。可见，层间水也具有一定的吸附水性质。

5）结构水　又称化合水。是以 $(OH)^-$、$H^+$、$(H_3O)^+$ 离子形式参加矿物晶格的“水”，如高岭石 $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$、天然碱 $Na_3H[CO_3]_2\cdot 2H_2O$ 和水云母 $(K, H_3O)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ 中。但以 $(OH)^-$ 形式最为常见。结构水在晶格中占有固定的位置，在组成上具有确定的含量比。由于与其它质点有较强的键力联系，需要较高的温度（大约在600—1000℃之间）才能逸出。当其逸出后，结构完全破坏，晶体结构重新改组。

矿物中含有各种不同形式的水，同一种矿物中也可以存在几种不同形式的水。研究水在矿物中存在形式的最好方法是热分析法，同时也可用红外吸收光谱、X射线衍射、电子衍射和中子衍射配合进行。

## 六、矿物的化学式及其计算

矿物化学成分以矿物的化学式表达。只表示矿物化学成分中各种组分数量比的化学式称为“实验式”，如方沸石的实验式为 $4SiO_2\cdot Al_2O_3\cdot Na_2O\cdot 2H_2O$ 或 $H_2NaAlSi_2O_7$。这种化学

式不能反映原子在矿物中结合的关系。

目前在矿物学中普遍采用的是“晶体化学式”（或称结构式）。这种化学式既表明矿物中各组分的种类，又能反映矿物中原子结合的情况。晶体化学式的书写方法如下：

1）阳离子写在化学式的开始，在复盐中的阳离子要按碱性的强弱顺序排列。

2）阴离子接着写在阳离子的后面；络阴离子则要用方括号〔 〕括起来。

3）附加阴离子通常写在主要阴离子或络阴离子的后面（也有写在主要阴离子前面的）。

4）含水化合物的水分子写在化学式的最后面，并用圆点“·”把它与矿物中的其它组分分开。当含水量不定时，常用 $nH_2O$ 或 aq(aqua—含水的缩写）表示。如蛋白石 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 或 $SiO_2 \cdot aq$。

5）互为类质同像代替的离子用圆括号（ ）括起来，它们中间以逗号“，”分开，含量较多的元素一般写在前面。

例如：白云母 $KAl_2[AlSi_3O_{10}][OH]_2$

石膏 $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$

铁白云石 $Ca(Mg, Fe, Mn)[CO_3]_2$

有时为了更详尽地表示出矿物的化学成分，还要说明离子的电价（对子变价离子）和相互代替的离子数目，此时各元素符号之后不再加逗号。如我国某地一种磁铁矿的晶体化学式为：

$$(Fe^{2+}_{0.9290}Mg_{0.0624}Mn_{0.0039})_{0.9953}\ (Fe^{3+}_{1.8738}Ti_{0.0531}Al_{0.0427}V_{0.095})_{2.0646}O_{4.000}$$

化学式是根据矿物的化学全分析计算出来的。所分析的矿物样品应有一定纯度。如果分析数据中仍有少量杂质，则应在计算时予以扣除；如果不明确是否系杂质，则在计算时，权作类质同像组分参加计算。矿物的化学全分析的结果一般用元素含量百分比或氧化物含量百分比给出。供化学式计算的分析值，其合计总量偏离100%时(应在99.50%—100.50%范围内，否则不能用)，应将总量改算成100%，再用经修正后的各组分值进行计算。现将矿物化学式的计算方法举例说明：

例一，我国所产某黄铁矿化学式计算（数据见表Ⅱ—2—5）：

**表 Ⅱ—2—5 某黄铁矿化学式计算数据**

| 组　分 | 质量（%） | 修正后质量（%） | 原子量 | 原子数 | 原子数比率 |
|---|---|---|---|---|---|
| S | 53.41 | 53.65 | 32.06 | 1.6734 | 2 |
| Fe | 46.11 | 46.32 | 55.84 | 0.8295 | 0.9914 |
| Co | 0.021 | 0.021 | 58.93 | 0.0004 | 0.0005 |
| Ni | 0.009 | 0.009 | 58.71 | 0.0006 | 0.0002 |
| 合　计 | 99.55 | 100.00 | | | |

1）将化学全分析结果按合计总量为100%进行改算；

2）以修正后的各元素质量百分比除以原子量求得原子数；

3）根据黄铁矿的已知一般化学式 $FeS_2$，设S的原子数为2，相应地求出其他元素

的原子数比率（如 $Co=0.0004+\frac{1.6734}{2}=0.0005$）；

4）根据元素晶体化学性质判断 Co、Ni 与 Fe 为类质同像关系，则此黄铁矿的晶体化学式为：

$$(Fe_{0.9914}Co_{0.0005}Ni_{0.0002})_{0.9921}S_2$$

例二，我国某钠长石的化学全分析和晶体化学式的计算（数据见表Ⅱ—2—6）：

表 Ⅱ—2—6　某钠长石化学分析及晶体化学式计算数据

| *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* | *g* | *h* | *i* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 组分 | 质量% | 修正后质量% | 分子量 | 分子数 | 氧原子数 ×10000 | 阳离子元素的原子数 ×10000 | 氧原子为 8 时氧原子数比 | 氧原子为 8 时阳离子元素的原子数 |
| $SiO_2$ | 67.63 | 68.06 | 60.09 | 1.1326 | 22652 | 11326 | 5.9497 | 2.9749 |
| $Al_2O_3$ | 19.92 | 20.05 | 101.94 | 0.1967 | 5901 | 3934 | 1.5469 | 1.0333 |
| $Fe_2O_3$ | 0.15 | | | | | | | |
| CaO | 0.25 | 0.25 | 56.08 | 0.0045 | 45 | 45 | 0.0118 | 0.0118 |
| $Na_2O$ | 11.24 | 11.31 | 61.98 | 0.1825 | 1825 | 3650 | 0.4794 | 0.9587 |
| $K_2O$ | 0.33 | 0.33 | 94.20 | 0.0035 | 35 | 70 | 0.0092 | 0.0184 |
| $TiO_2$ | 0.03 | | | | | | | |
| 烧失量 | 0.33 | | | | | | | |
| 合计 | 99.88 | 100.00 | | | 30458 | | 8 | |
| 去烧失量 | 0.33 | | | | | | | |
| 去$Fe_2O_3$ | 0.15 | | | | | | | |
| 去$TiO_2$ | 0.03 | | | | | | | |
| | 99.37 | | | | | | | |

1）化学全分析结果各组分以氧化物质量百分数表示，并在总量中扣除不纯物质和烧失量（*b* 项）；

2）以总量为100%换算出的各组分质量百分数（*c* 项）；

3）求出各组分的分子量（*d* 项）；

4）各组分的百分含量除以分子量求出分子数（$c/d$）（*e* 项）；

5）根据分子数求出氧原子数（×10000）（*f* 项）；

6）根据分子数求出阳离子元素的原子数（×10000）（*g* 项）；

7）已知钠长石一般晶体化学式 $Na[AlSi_3O_8]$ 中氧原子数为 8，氧原子总合为 30458，除以 8 则得3807.25，再以此值分别去除各组分的氧原子数（*f* 项）和阳离子元素的原子数（*g* 项）求出氧原子为 8 时各组分的氧原子数比（*h* 项）和阳离子元素的原子数比（*i* 项）；

8）根据上述计算结果列出该钠长石的晶体化学式为：

$$(Na_{0.9587}K_{0.0184}Ca_{0.0118})_{0.9889}[Al_{1.0333}Si_{2.9749}O_8]$$

上述两个计算实例，都是已知矿物化学式的通式，以成分中含量比较固定的阴离子元素的原子数为基础进行计算的方法。对于含（OH）、F、Cl 等附加阴离子的矿物，计算时还必须对氧进行校正。此外，针对一些成分特殊的矿物，还有一些其他计算方法。以给定阳离子元素的原子数为基础的计算方法，系认为矿物中阳离子的数目是比较固定的，而选

定矿物晶格中电价高、配位数低、半径小、含量又较稳定的阳离子（或阳离子组）的原子数为基础来进行计算的。例如，在含结构水的矿物中，由于结构水在矿物中可能有多种存在形式（如 $OH^-$、$H_3O^+$、$H_2O$ 等），不宜以给定氧原子数值来进行计算。当矿物通式不详，在测定了晶胞参数、相对密度及化学组成后，可以直接计算单位晶胞中氧离子的数目来计算矿物的化学式。用这种方法，还可以由单位晶胞的分子量与矿物最简化学式的分子量求得单位晶胞中的分子数。对于含水矿物及变非晶质矿物等，都有一些专门的计算方法，这里不一一例举。

## 七、矿物组分在三角图上的表示方法

矿物的化学组成不是固定不变的，随着形成温度、压力、浓度的变化而发生一定程度的变化。矿物学经常用三角图来表示三元系和二元系的成分及其变化，从而阐明矿物的分类及命名；研究矿物的形成条件或共生组合等等。

矿物三元系的组分常用三角形坐标表示（图Ⅱ—2—1*a*）。即将等边三角形的每一条边分成100等分；根据不同的研究目的，选择三个独立（变量）组分（A、B、C）在三角形角顶标出，若组成以摩尔百分数（mol%）计量，则角顶分别是A、B、C的100mol%；沿三角形边的一组平行线为成分线（其成分分别用数码90、80、70……标出），其中每一条线是成分等值线。随着远离角顶的方向，角顶组分的摩尔百分数不断降低，故三角形中AB边表示C组分为0 mol%，同样，BC边表示A组分为0 mol%，AC边表示B组分为0 mol%。因此，三角形边上任一点相当于二元系的组分。如BC边，从左至右，B组分的

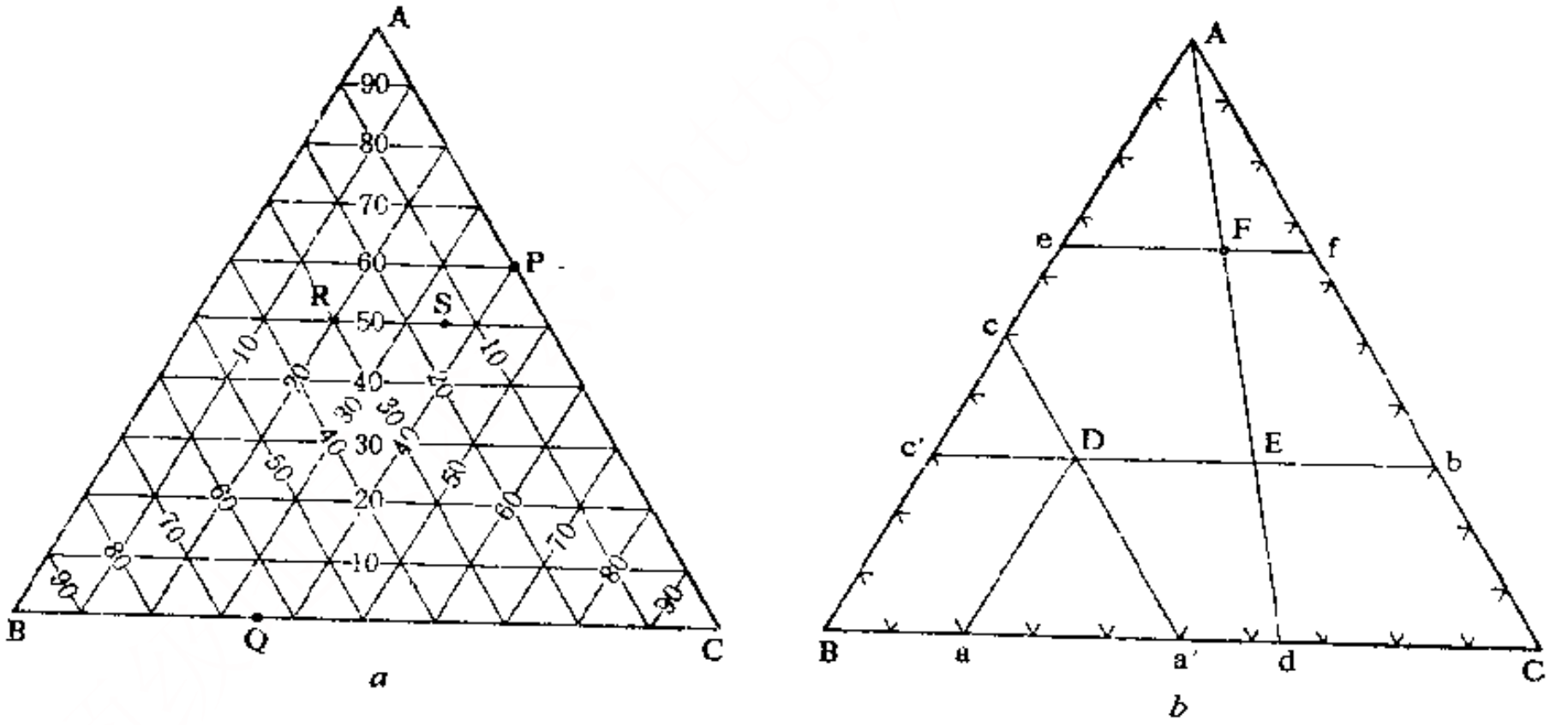



图 Ⅱ—2—1 三元系组分图形表示法

摩尔百分数从100变至0，C组分则由0变至100，从而，在BC线上任意一点，其B、C组分之和必定是100mol%。而三角形内任一点则表示A、B、C三个组分的百分组成。

以三角形中的D点为例（图Ⅱ—2—1*b*），求A、B、C组分的含量时，可以通过D点作三个边的平行线，则 $\overline{Da} + \overline{Db} + \overline{Dc} = \overline{AB} = \overline{BC} = \overline{CA}$。因为 $\overline{Dc} = \overline{Dc'} = \overline{Ba}$，

$\overline{Da}=\overline{aa'}$，$\overline{Db}=\overline{a'C}$，所以三组分A、B和C分别可以用$\overline{Da}$、$\overline{Db}$和$\overline{Dc}$的长度表示，故图中的D点，A=30mol%、B=50 mol%、C=20 mol%。实际上，通过D点作两腰的平行线Da和Da′，a、a′将BC分成三部分，因此，Ca′之长为B的百分含量，Ba′之长为C的百分含量，余下的aa′就是A的百分含量。反之，如果已知某矿物的组成A=30、B=50、C=20 mol%时，按以下方法图解，便可求出D点（图Ⅱ—2—1*b*）。即于BC线上取C含量20mol%（得a点），再取B含量50mol%（得a′点），然后通过a点作$\overline{AB}$的平行线，通过a′点作$\overline{AC}$平行线，其交点就是D，它就是已知体系的组成。由此可见，第三个组分值（A）是不必作图解的，但作为校正D点位置的精度，第三个组分值是很有用的。值得注意，矿物的化学分析数据一般提供给我们的是氧化物（或元素）的质量百分数（$w_B$%），若用摩尔百分数计量时，则首先需要将A、B、C的质量百分数换算成相应的分子数（设为A′、B′、C′）。同时，还要将A′+B′+C′的分子数总量变为100%，并求出A、B、C相对应的摩尔百分数，才能按上述方法图解。具体计算方法是：Amol%=〔A′/(A′+B′+C′)〕×100%，Bmol%=〔B′/(A′+B′+C′)〕×100%，Cmol%=〔C′/(A′+B′+C′)〕×100%。

等边三角形的某些几何特性，对使用这种图解表示法将有很大的帮助，如三角形的任一角顶（以A为例）引出一直线$\overline{Ad}$，若在该直线上任取一点F作$\overline{BC}$平行线（ef），借助两对相似三角形得$\overline{Fe}/\overline{Ff}=\overline{Bd}/\overline{Cd}$。表明体系中的百分组成沿$\overline{Ad}$变化时，B、C两组分的百分含量之比值不变。此外，平行于三角形一个边的直线，如$\overline{c'b}$，如果组分的含量沿该直线改变，则只改变B、C的相对百分含量，而A的百分含量不变。如在D、E两位置中，A的含量相同，B、C则发生改变。例如在图Ⅱ—2—1*a*中，R表示A=50、B=30、C=20mol%；S表示A=50、B=15、C=35mol%；Q表示B=65、C=35mol%；P表示A=60、C=40mol%。

矿物的化学分析数据通过换算可获得晶体化学式。但是在矿物学、岩石学中矿物化学成分往往采用摩尔数成摩尔百分数为计量单位。

# 第三章　矿物的形态

矿物的形态是指矿物的单体及同种矿物集合体的形状而言。在自然界，矿物多数呈集合体出现，但是也出现具有规则几何多面体形态的单晶体。

晶体形态是其成分和内部结构的外在反映。一定成分和内部结构的矿物，具有一定的晶体形态特征。另外，矿物的形态还受其生长时的外界环境的影响。因此，研究矿物的形态在鉴定矿物、研究矿物成因、指导找矿及利用矿物资源方面均具有十分重要的意义。

长久以来，人们用传统的测角仪和人工绘图的方法研究晶体的几何多面体形态。近40年来，由于高精度的光学显微镜和电子显微镜的出现，它可观察到一般显微镜所不能观察到的晶体表面微形貌现象，使研究晶体形态进入到一个新的阶段。

## 一、矿物的单体形态

只有晶质矿物才有可能呈现单体，所以矿物单体形态就是指矿物单晶体的形态。

**1．理想晶体与实际晶体**

在结晶学中我们讨论的主要是理想晶体。所谓理想晶体，它的内部结构应严格地服从空间格子规律，外形应为规则的几何多面体，面平、棱直，同一单形的晶面同形等大。

但是，实际上晶体在生长过程中，真正理想的晶体生长条件是不存在的，总会不同程度的受到复杂的外界条件的影响，而不能严格地按照理想发育。此外，晶体在形成之后，也还可能受到溶蚀和破坏。因此，实际晶体与理想晶体相比较，就会有一定的差异。

实际晶体首先就内部构造而言，并非是严格地按照空间格子规律所形成的均匀的整体。一个真实的单晶体，实质上是由许多个别的理想的均匀块段所组成，这些块段并非严格地相互平行，从而形成了所谓“镶嵌构造”。不仅如此，在实际晶体构造中还会存在空位、位错等各种构造缺陷；有时还会有部分质点的代换以及各种包裹体等等。

实际晶体在外形上与理想晶体也常有一定的差别。晶面并非理想的平面，同一单形的晶面也不一定同形等大，而且，有时还不一定全部都出现从而形成所谓“歪晶”（图Ⅱ—3—1）。

晶体的理想形态与实际形态尽管有明显的差异，但对同种晶体而言，同一单形的晶面必有相同的花纹和物理性质，且对应晶面间面角不变，反映出晶体自身固有的对称性

**2．矿物的晶体形貌**

矿物晶体形貌是指矿物晶体的宏观形态和晶体表面微形貌。

（1）晶体的宏观形态

晶体的宏观形态是指矿物晶体的几何多面体形态。研究晶体的宏观形态应注意从晶体习性、晶体对称、晶体定向、单形名称及形号等方面进行分析。上述内容，除晶体习性外，在几何结晶学中均已作详尽的阐述。

晶体习性包括两方面的含义：一是同种晶体所习见的单形；二是晶体在三维空间延伸

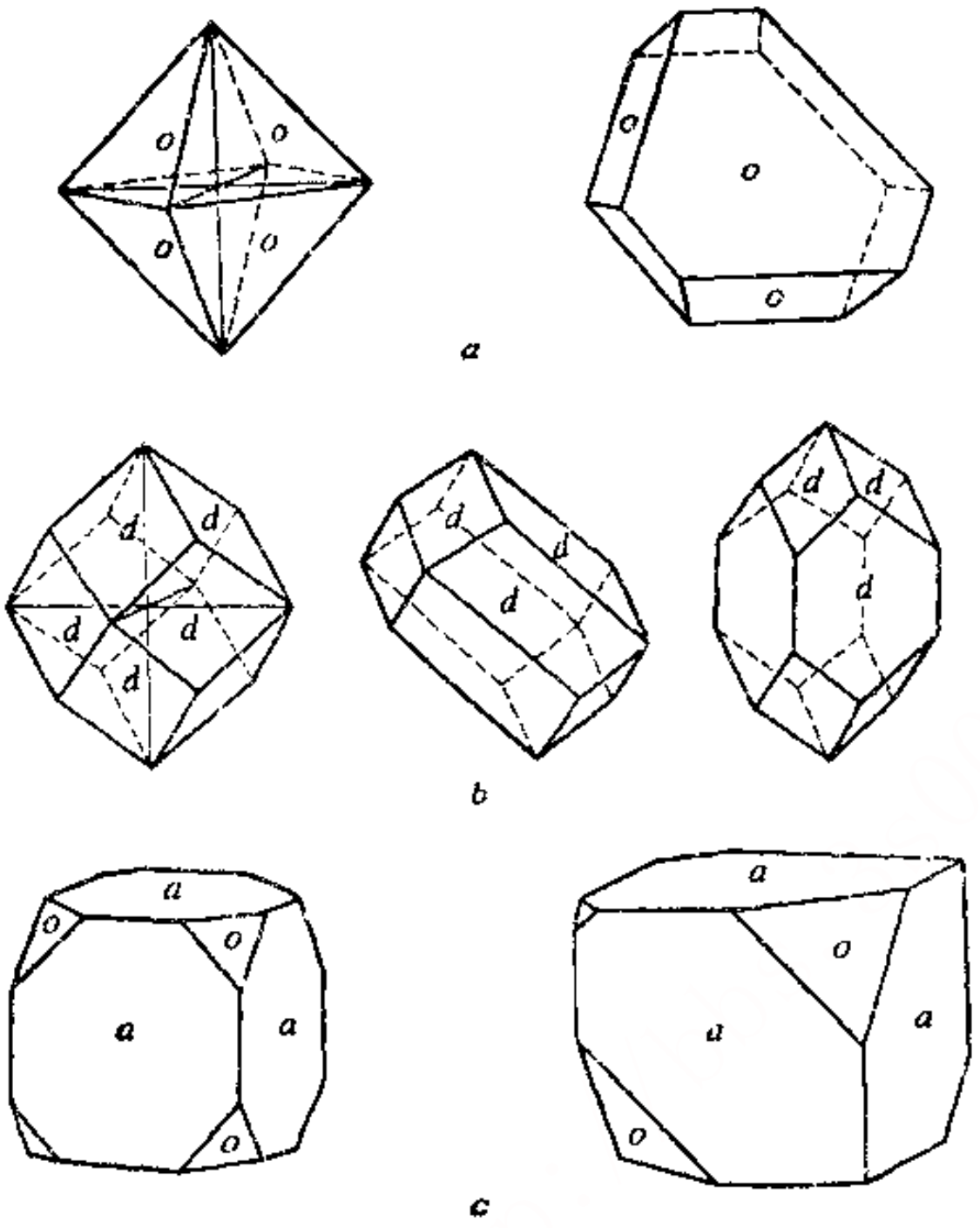



图 Ⅱ—3—1 理想晶体形态及其歪晶

a．八面体与畸变的八面体；b．菱形十二面体与畸变的菱形十二面体；c．立方体和八面体聚形及其畸形

的比例。

一种晶体具有一定的成分与结构，因而常具有自己的晶体习性，即晶体上常出现某种或某几种单形。但是由于结晶时的外界环境不同，发育的单形也可能不同或有所增减。例如萤石晶体，从其内部结构分析，八面体、立方体、菱形十二面体等单形的网面密度较大，故此三种单形都经常出现。但就不同成因的萤石而言，其单形出现的机会则有所不同：在岩浆和伟晶作用中，萤石常呈八面体；在高温热液作用中常呈菱形十二面体；在低温热液作用中立方体最常见。

研究同种矿物的晶体的不同形态特征，对确定矿物成因，指导找矿具有重要的意义。例如黄铁矿$FeS_2$（等轴晶系，$m3$），最常见的单形是立方体、五角十二面体及八面体。由于黄铁矿是石英脉型金矿床中最常见的矿物，当今国内外对金矿床的研究都非常注重研究黄铁矿的晶形变化规律。苏联的叶夫济科娃（Евзэкова. Н. З.）在研究远东热液型金矿脉时，将黄铁矿晶体形态分为五种类型，认为脉体下部以立方体为主，中部以五角十二面体为主，上部以八面体为主，并指出了黄铁矿晶体的演化序列（图Ⅱ—3—2），依据晶体形态指导寻找、评价金矿床。但是，值得注意，根据晶体形态的差异来指示含矿性或鉴别矿物的形成条件，必须进行大量的合理统计。同时，还应考虑到，即使同一成因类型的矿

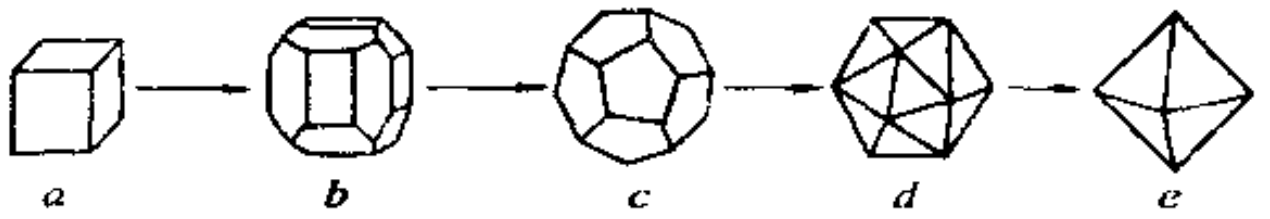



图 Ⅱ—3—2 黄铁矿晶体形态类型演化序列

a，立方体；b，立方体＋五角十二面体；c，五角十二面体；d，五角十二面体＋八面体；e，八面体

物，尚存在着地区性的差别，因为各地区的地质条件不可能截然相同，从而晶体形态难以完全一致。不过，总的趋势仍然是普遍存在的。

晶体习性的另一含义是其在三维空间延伸的情况。这种延伸情况大致有下列三种类型：

三向等长　单体在三维空间的发育程度基本相同，呈粒状或等轴状，如磁铁矿、黄铁矿、石榴子石等（图Ⅱ—3—3 *a*）。

二向延长　单体在三维空间中有二个方向特别发育，另一方向发育较差，呈板状、或片状、叶片状等。如石墨、云母、重晶石等（图Ⅱ—3—3 *b*）。其内部结构常为层状。

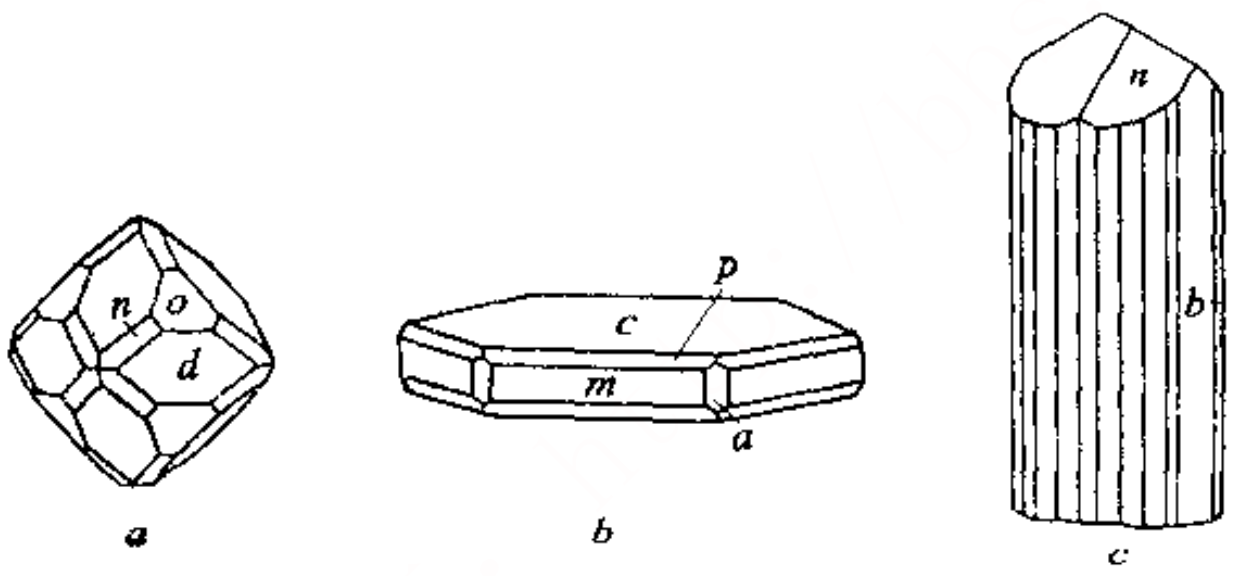



图 Ⅱ—3—3 矿物晶体习性

一向伸长　单体在三维空间只有一个方向特别发育，呈柱状、针状或毛发状等。如辉锑矿、电气石、角闪石等（图Ⅱ—3—3 *c*）。显然，这些矿物常具有链状结构。

另外，按照晶体外表的晶面发育完好程度又可分为下列三种类型：

自形　当晶体在结晶过程中有足够的空间，不受相邻晶体的干扰，形成几何多面体形态，使晶体完全被晶面包围。

半自形　指晶体部分被晶面包围，而另一部分因受先前形成的晶体所障碍，没有完好的晶面。

它形　当晶体在结晶过程中，受到周围众多晶体的干扰，使晶体表面不规则。

（2）晶体表面微形貌

实际晶体由于生长或溶蚀，在晶体表面留下各种花纹。有的花纹用肉眼或低倍放大镜可直接观察到，通常称晶面花纹。但是，晶面中有些极精细的花纹不为肉眼所见。所以，长期来，人们认为大量的晶面是光亮平滑的。然而，本世纪40年代以来，由于高分辨率的扫描电子显微镜、相衬显微镜、微分干涉显微镜和多光束干涉仪等现代光学仪器的出现，

使晶体表面微观现象的观察达到了以 nm 为数量级的分子层厚度。特别是80年代初研制成功的扫描隧道显微镜（研究对象限于导体），它具有原子级的分辨率，能见到表面的原子台阶，展示出晶体表面的缺陷，可以获得非常精细的表面微形貌图像（图Ⅱ—3—10）。因此，近30年来，对晶面花纹的研究进入到一个新的阶段，兴起了深入研究晶体表面微形貌与生长机制的新领域。

晶体表面微形貌包括：晶面条纹、生长层、螺旋纹、生长丘和蚀像等。

1）晶面条纹　在许多晶体的晶面上可以看到一系列平行的或交叉的条纹，它们都是严格地沿一定的结晶方向排列的粗细宽窄不同的条纹，这就是晶面条纹。它往往是由两种单形相互交替生长留下的痕迹。由于单形是晶体对称性的一种表面，所以晶面条纹的分布也是服从晶体的对称性的。例如图Ⅱ—3—4 中的黄铁矿晶体，属 $m3$ 对称型，常出现立方体 $a\{100\}$、八面体 $o\{111\}$ 及五角十二面体 $e\{hk0\}$ 单形或它们相聚而成的聚形。在立方体及五角十二面体晶面上可以出现三组互相垂直的条纹，用肉眼或放大镜下仔细观察，可以发现它们呈宽窄不一的阶梯状，这是立方体 $a\{100\}$ 与五角十二面体 $e\{hk0\}$ 晶面相互交替出现的结果。又如图Ⅱ—3—5所示的石英（三方晶系，32）晶体在六方柱面上常有横纹，它是由六方柱 $m\{10\bar{1}0\}$ 和菱面体 $r\{10\bar{1}1\}$、$z\{01\bar{1}1\}$ 相互交替生长的结果。显然，这是一种晶体生长现象，只见于晶面上，故又称生长纹或聚形纹（图Ⅱ—3—5 $a$）。

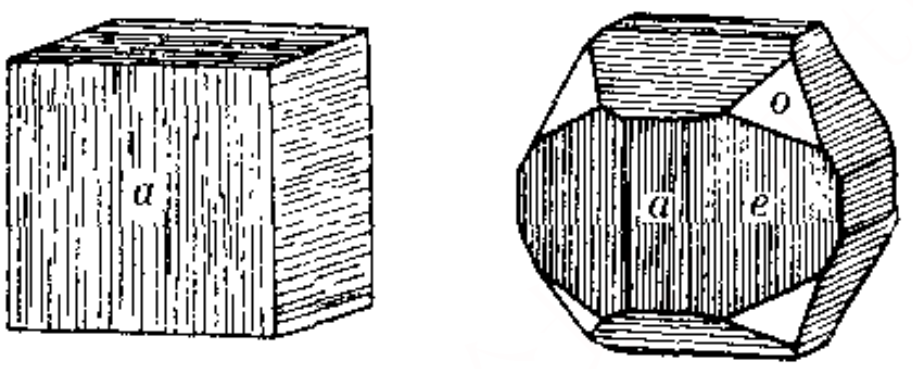



图 Ⅱ—3—4　黄铁矿的晶面条纹

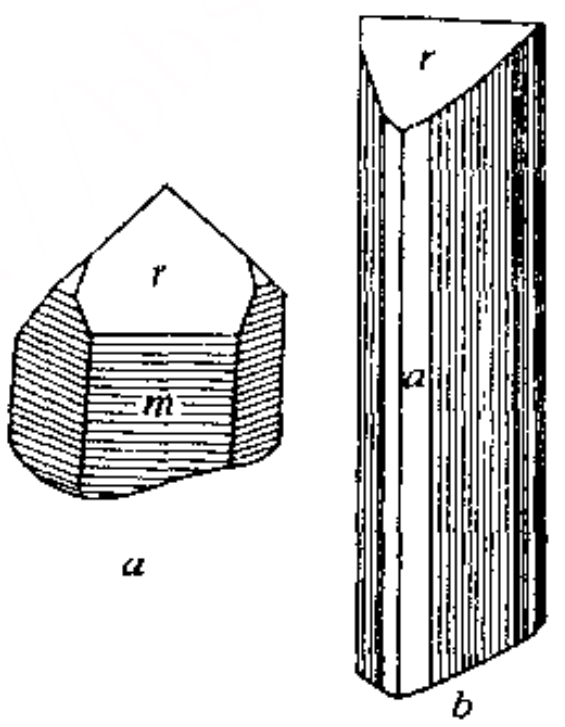



图 Ⅱ—3—5　石英（$a$）和电气石（$b$）的晶面条纹

电气石（三方晶系，$3m$）晶体的柱面常有纵纹，这是因为平行 $c$ 轴的晶带由细窄的晶面组成所致（图Ⅱ—3—5 $b$）。这些窄细的晶面从一个晶面过渡到另一个晶面只有微小的倾斜，这些晶面称为邻接面。正是由于这些邻接面的出现，使电气石垂直 $c$ 轴的横切面呈现球面三角形。

2）生长层　是指晶面上一系列平行的堆叠层。这是晶体按层生长理论在生长过程中，晶面平行向外推移，形成像地形图上等高线一样的花纹。生长层的厚度差别很大，有些很厚，肉眼可见生长层所形成的阶梯；但有些则非常薄，只有数个 $10^{-1}$nm，甚至只有单个分子层的厚度。它可从扫描电子显微镜中观察到或用相衬显微镜能够精确测出每个生长层的厚度。

日本著名结晶学家砂川一郎对金刚石（等轴晶系，$m3m$）在不同生长条件下的形态和

表面微形貌进行了详细的研究，见表Ⅱ—3—1 和图Ⅱ—3—6、Ⅱ—3—7。

**表 Ⅱ—3—1　金刚石生长条件的对比**

| 样　号 | 产　　出 | 温　度　(℃) | 压力(×10⁸Pa) | 生长介质相 |
|---|---|---|---|---|
| A | 自然界（稳定） | 1000—1600 | 40—50 | 硅酸盐熔体（超镁铁质和榴辉岩质的） |
| B | 人工合成（稳定） | 1400—1700 | 50—70 | 金属或合金熔体 |
| C | 人工合成（不稳定） | 800—1000 | 小于$10^5$ | $CH_4$ 或 $C_2H_2$ 高温分解或化学蒸气作用 |

（据 Sunagawa，1986）

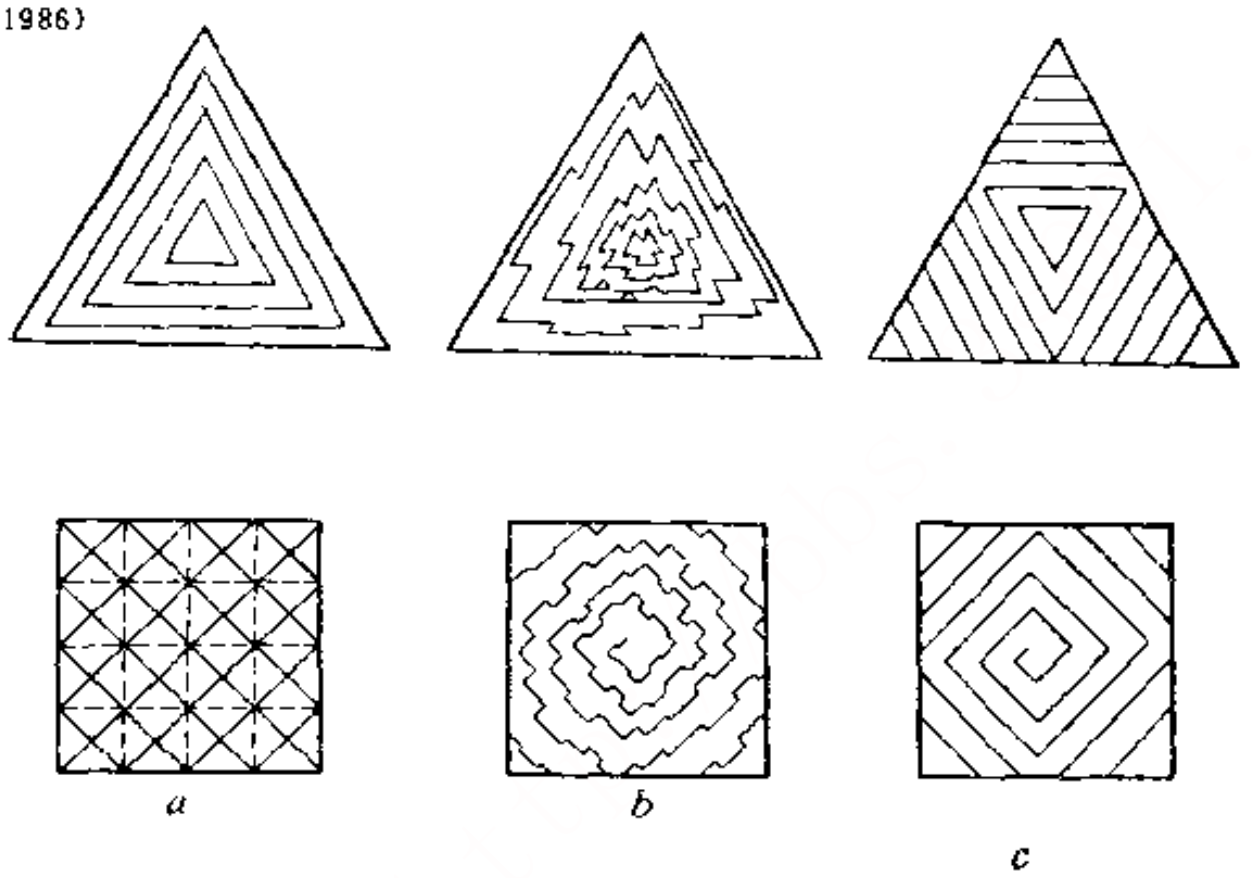



图　Ⅱ—3—6　金刚石在不同形成条件下，{111}（上）和{100}（下）面的表面微形貌
（据 Sunagawa，1986）
（*a*、*b*、*c* 与表 Ⅱ—3—1 的 A、B、C 相对应）

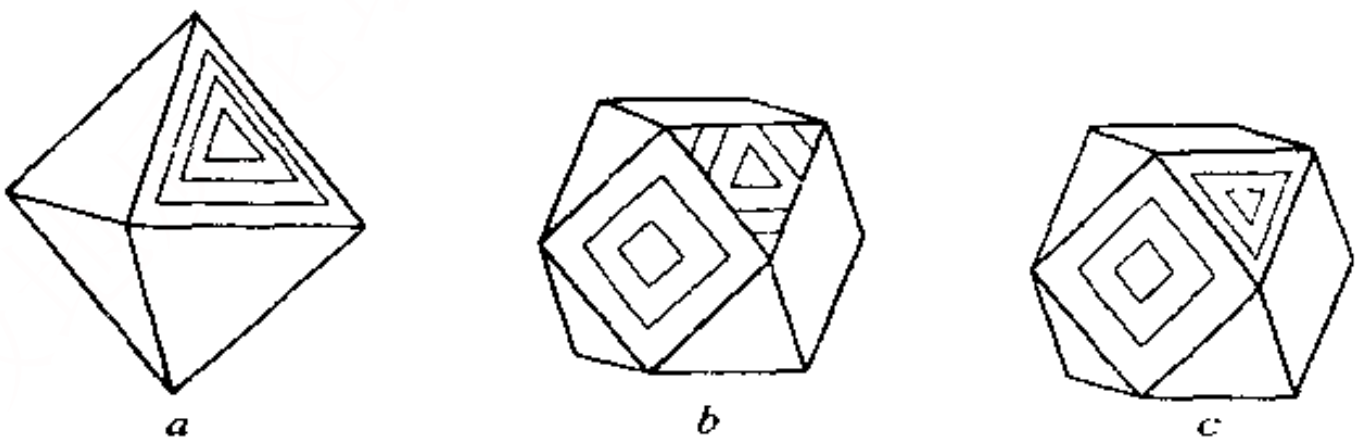



图　Ⅱ—3—7　金刚石在不同形成条件下，晶体形态和表面微形貌示意图
（据 Sunagawa，1986）
（*a*、*b*、*c* 与表 Ⅱ—3—1 A、B、C 相对应）

上述研究表明：金刚石在A条件下，{111} 面很发育，呈正三角形生长层，其阶梯只有一个分子层的厚度；在B条件下，{111}面很发育，呈正三角形生长层，具有很厚的阶梯，{100}面也很发育，生长层亦很厚；在C条件下，{111}面（有时不出现）的生长层呈倒三角形，由单一分子层阶梯（？）到微阶梯，{100}面很发育，也是单一分子层（?）到

微阶梯。说明同种晶体表面微形貌结构随着形成条件的不同而发生变化，为人们研究矿物形成条件提供了重要信息。

3）螺旋纹和生长丘　螺旋纹是指晶面上由于螺旋生长所留下的螺旋状线纹。它是按螺旋位错生长理论而形成（见结晶学基础第二章）。在实际晶体中，由于晶体结构的缺陷和不均一性，它实质上是由众多的晶畴拼合组成。晶体表面的螺旋块段，即相当于内部结构中以原子尺度的各个晶畴，因取向变化而形成小角度晶界，成为螺旋块状镶嵌结构。从而，发生螺旋生长，使各种螺旋状生长层的形状、大小、螺纹间距及其厚度都有所不同。螺旋生长层的形状，除螺旋间距不同外，最常见的有圆形螺纹、多角形螺纹、偏心螺纹等（图Ⅱ—3—8、Ⅱ—3—9、Ⅱ—3—10）。

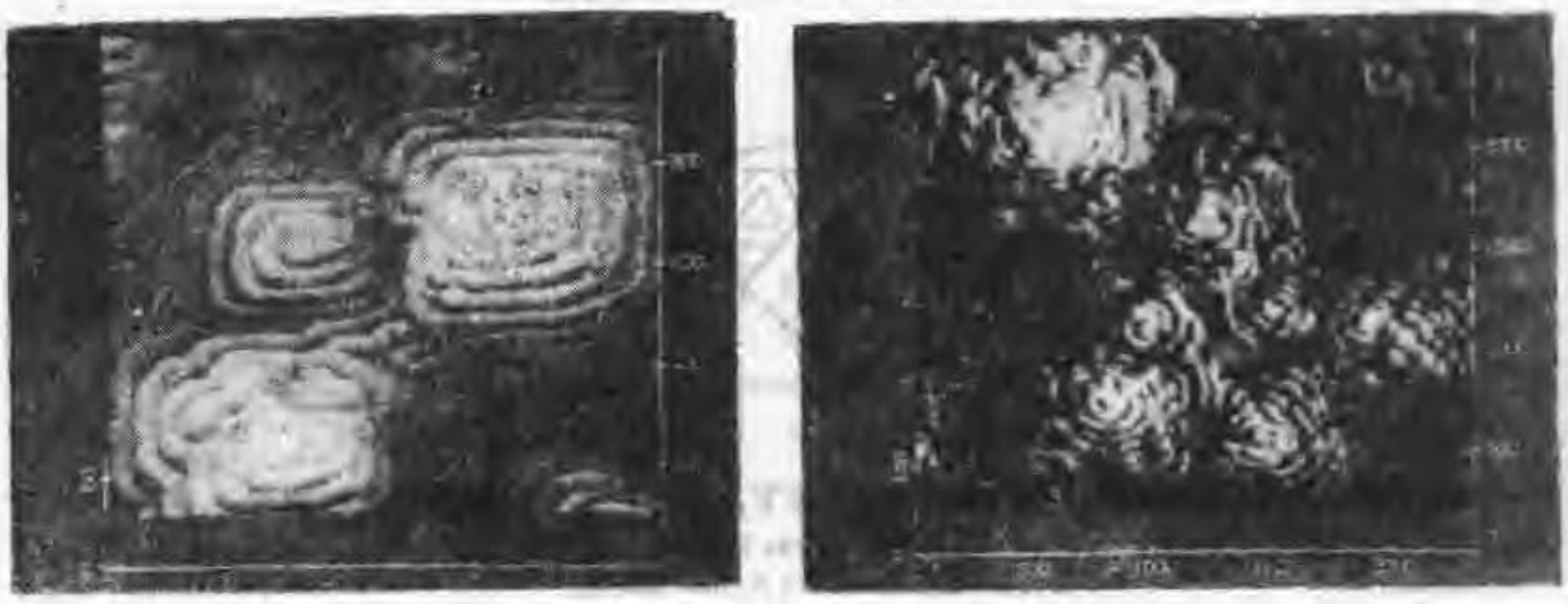
螺旋生长层的形态，主要取决于生长速度，换言之，取决于过饱和度和温度条件，取决于生长界面是粗糙的还是平滑的。对于多角形螺纹的形态是受晶体对称制约的。



图 Ⅱ—3—8　钒铅矿{0001}晶面上多角形螺纹
（×50　微分干涉）



图 Ⅱ—3—9　石英菱面体{10$\bar{1}$1}晶面上的偏心螺纹
（×50　微分干涉）



a　　b

图 Ⅱ—3—10　高温超导 $YBa_2Cu_3O_7$ 多角形螺纹（隧道显微镜）
a．在 MgO 衬底上溅射 $YBa_2Cu_3O_7$ 的螺纹；b．在 $SrTiO_3$ 衬底上溅射 $YBa_2Cu_3O_7$ 的螺纹

生长丘是指在晶面上稍微凸起的丘状体。在同一晶面上具有相同的规则外形。这可能

是原子（或离子）沿着晶面上局部的晶格缺陷堆积生长而成。因此，有时在一个晶面上可看到丘形的生长中心（图Ⅱ—3—11）。



图 Ⅱ—3—11 α-石英{10$\bar{1}$1}晶面上的生长丘

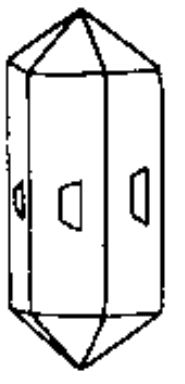


图 Ⅱ—3—12 磷灰石的晶面蚀像

4）蚀像 是指晶体形成后，晶面因受溶蚀而形成的凹坑（溶蚀坑）。它受晶面内质点的排列方式控制，故有一定的形状和方向。晶体的不同单形其晶面上蚀像的形状和方向不同，只有属于同一单形的各个晶面蚀像才相同，其形状和取向与晶体对称相一致。因此，蚀像不但可以用来鉴定矿物，还有助于识别单形、对称和左、右形。如磷灰石晶面的蚀像可以判断它的真实对称为 6 /*m*（图Ⅱ—3—12）。用浓 HF 对石英晶面浸蚀一小时，可从蚀像形状辨认其对称和左、右形（图Ⅱ—3—13）。

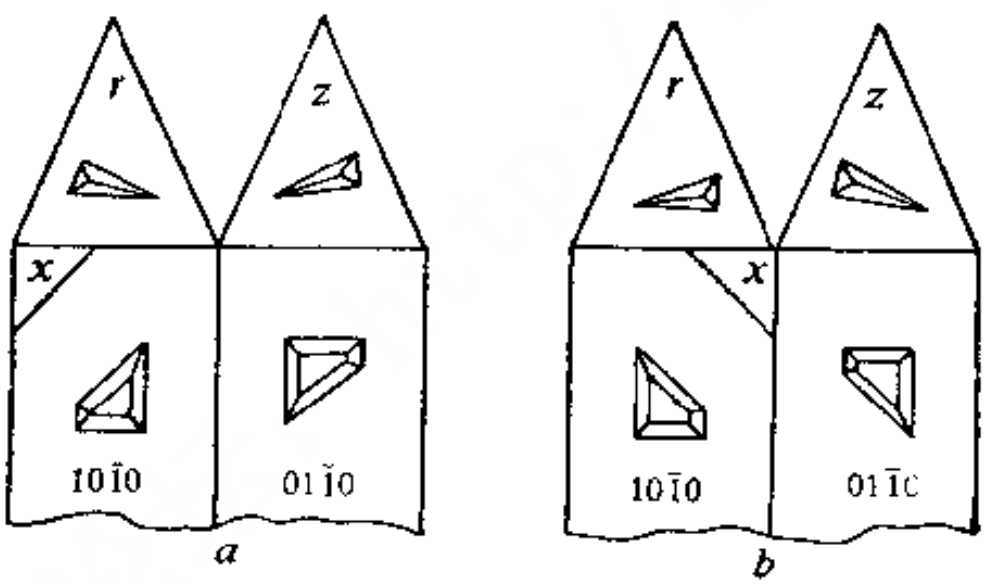



图 Ⅱ—3—13 浸蚀坑在α-石英的晶面蚀像

*a*. 左形；*b*. 右形

总之，晶体表面微形貌对生长条件的变化是十分敏感的，它具有丰富的生长机制和内部结构的信息。因此，将表面微形貌、内部结构、形成条件有机联系起来研究，具有非常重要的意义。

## 二、矿物的集合体形态

同种矿物多个单体聚集在一起的整体叫矿物集合体。大多数矿物是以集合体形式出现的。研究矿物集合体形态不仅在矿物鉴定及矿物成因研究上有很大意义，而且对其颗粒大小和它们的相互关系等的研究对选矿、技术加工等方面也有参考价值。

矿物集合体形态取决于单体的形态和它们的集合方式。根据集合体中矿物颗粒大小

（或可辨度）可分为以下三种：肉眼可以辨认单体的为显晶集合体，显微镜下才能辨认单体的为隐晶集合体，在显微镜下也不能辨认单体的为胶态集合体。

**1．显晶集合体形态**

按单体的结晶习性及集合方式的不同可分为粒状、片状、板状、针状、柱状、棒状、放射状、纤维状、晶簇状等集合体。主要的显晶集合体形态如图Ⅱ—3—14。

粒状集合体是由许多粒状单体任意集合而成。按其颗粒大小，一般可分为：粗粒状（颗粒直径在5 mm以上）、中粒状（颗粒直径在1—5 mm之间，肉眼易辨别）及细粒状（颗粒直径小于1 mm，有颗粒感，借助放大镜可以辨别）等。

片状、鳞片状、板状集合体是由结晶习性为二向延长的单体任意集合而成。集合体以单体的形状命名：如单体呈片状者，称为片状集合体；单体呈鳞片状者称为鳞片状集合体；单体呈板状者则称板状集合体。

柱状、针状、毛发状、束状、放射状集合体，系由一向伸长的单体集合而成。柱状、针状和毛发状集合体中的单体是呈不规则排列的；若细长矿物规则地平行排列称纤维状集合体；如成束状排列则称束状集合体；如果单体围绕某些中心成放射状排列称为放射状集合体。

晶簇状是由一组具有共同基底的单晶成簇状集合而成。晶簇中发育最好的晶体其延伸方向与基底近于垂直，不垂直于基底的晶体在生长过程中常常被前者所排挤而淘汰，这种现象称为“几何淘汰律”，如图Ⅱ—3—14。

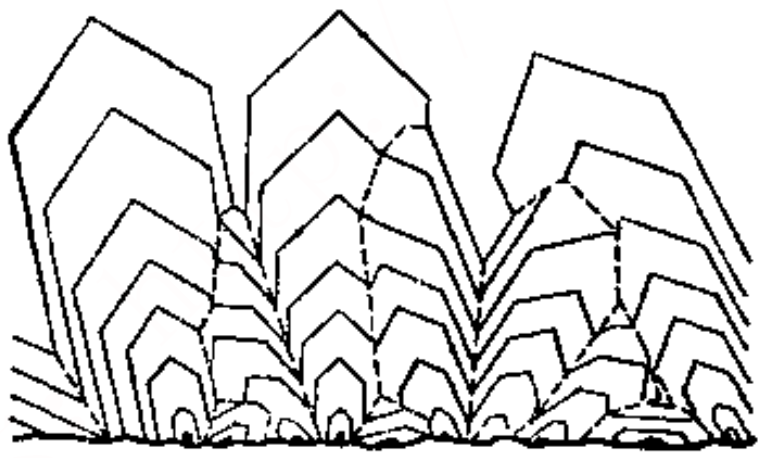


图 Ⅱ—3—14　晶簇的几何淘汰律

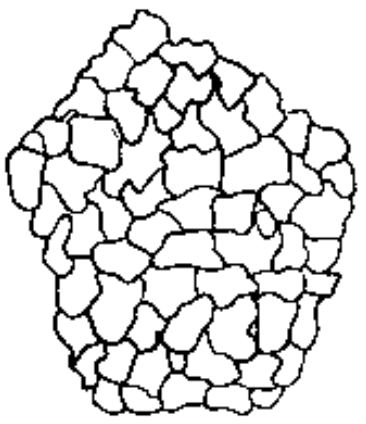
晶簇有很大的实用意义，工业上常用的压电石英、电气石、萤石等多是晶簇中各单晶顶端的纯净部分。晶洞常被称为矿物学者的宝库，因其中常发育着较粗大的单晶或晶簇。

**2．隐晶和胶态集合体**

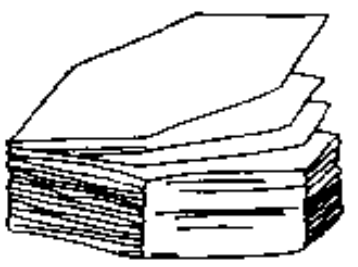
这类集合体可以由溶液直接结晶或由胶体生成。由于胶体的表面张力作用，常使集合体表面趋向于圆形。胶体老化后常变成隐晶或显晶质，因而使球状体内部产生放射纤维状构造。此外，隐晶和胶态集合体亦可呈致密块状、土状等。主要的隐晶和胶态集合体形态如图Ⅱ—3—15。

结核体　是围绕某一中心自内向外逐渐生长而成，组成结核体的物质可以是细晶质或胶体非晶质。最常形成结核状的矿物有磷灰石、方解石、菱铁矿、褐铁矿、蛋白石、黄铁矿、白铁矿等。

结核体形状多样，有球状、瘤状或不规则状等，大小极不一致，其直径可以从几毫米到几米，甚至更大。结核体内部构造可以是放射状、同心层状或致密块状，有的结核中心部



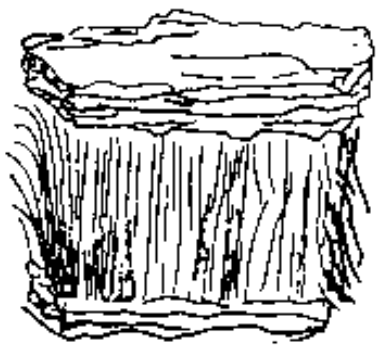
粒状(大理岩)



片状(云母)



柱状(辉锑矿)



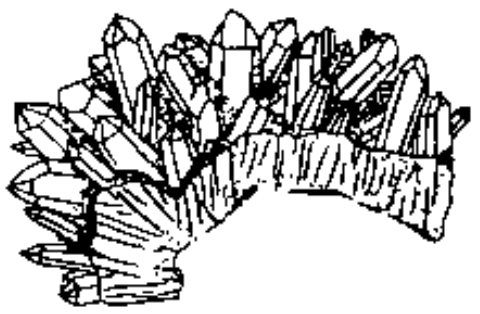
纤维状(石棉)



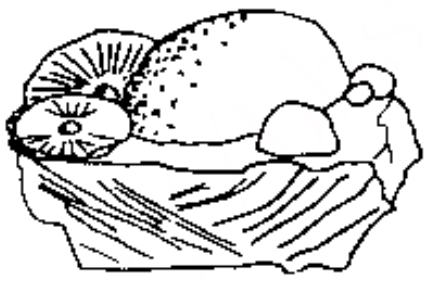
束状(针铁矿)



放射状(银星石)



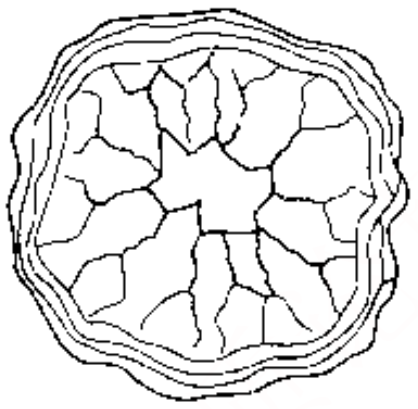
晶簇状(石英)



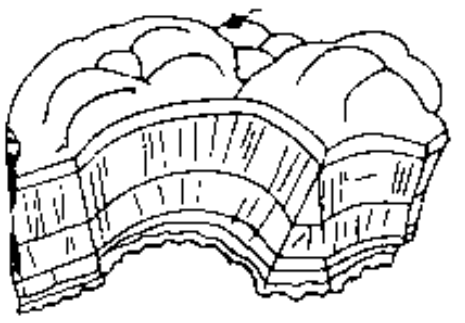
结核状(磷灰石)



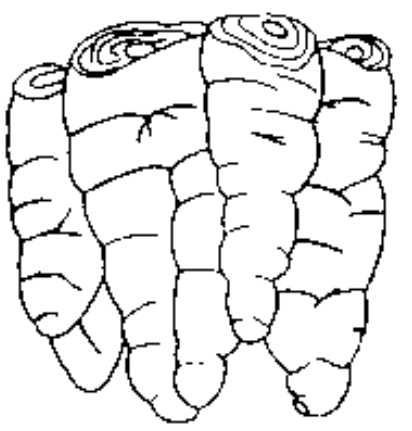
鲕状(赤铁矿)



晶腺(玛瑙)



葡萄状(菱锌矿)



钟乳状(方解石)



树枝状(软锰矿)

图 Ⅱ—3—15 矿物的集合体形态

分是空的，可以为其它物质所充填。

鲕状及豆状集合体　这类集合体内部具同心层状构造。由沉积作用形成，常常是围绕某一物质（矿物碎片、砂粒、气泡等）生长而成。小者为鲕，大者为豆。如鲕状或豆状赤铁矿、豆状铝土矿、鲕状灰岩等。

分泌体　系在形状不规则的或球状的空洞中由胶体或晶质自洞壁逐渐向中心沉积（充填）而成。这与结核的形成顺序正好相反。分泌体的特点是多数具有由外向内的同心层状构造，各层在成分和颜色上往往有所差别而构成条带状色环，如玛瑙。空洞常未填满，中心部分往往是空的，周壁常见晶簇或钟乳状体嵌布。

分泌体平均直径大于 1 cm 者称为晶腺，平均直径小于 1 cm 者称为杏仁状体。

钟乳状集合体　通常是由真溶液蒸发或胶体凝聚，逐层堆积而成。将其外部形状与常见物体类比而给予不同名称，如葡萄状、肾状；附着于洞穴顶部自上而下垂者称石钟乳，溶液下滴至洞穴底部而凝固，逐渐向上生长者称石笋，石钟乳与石笋上下相连即成石柱，这些形态在石灰岩溶洞中构成奇观。

钟乳状体内部常具有同心层状、放射状、致密状或结晶粒状构造，这是凝胶再结晶的结果。

钟乳状体中如表面圆滑、带漆光或玻璃光泽、横切面呈放射状、同心层状者称为玻璃头。如褐铁矿的褐色玻璃头、赤铁矿的红色玻璃头、硬锰矿的黑色玻璃头等。

粉末状集合体　矿物呈粉末状分散附在其它矿物或岩石的表面。

土状集合体　矿物呈细粉末状较疏松地聚集成块。

被膜状集合体　矿物成薄层覆盖于其它矿物或岩石的表面。

树枝状集合体　单体按双晶或平行连生的规律在某些方向迅速生长所成的枝岔状集合体。可看成是矿物规则连生的一种特殊形态。

盐华状集合体　由可溶性盐类所组成的被膜，如干旱地区在地面上形成的硝石。

皮壳状集合体　矿物成较厚的层覆盖于其它矿物或岩石表面上。

块状集合体　为肉眼看不到单体界限的致密块状体，如块状黄铜矿等。

# 第四章　矿物的物理性质

矿物的物理性质取决于矿物本身的化学成分和内部结构。由于矿物都是晶体，因此，矿物的物理性质也就具有晶体所共有的均一性、异向性和对称性的特性。不同种矿物，由于成分和结构不同，物理性质各异，因此，可以借助物理性质的差异来识别矿物。同种矿物由于形成条件的不同，在物理性质上往往发生微细的变化，为此可为人们提供矿物成因的信息。

在国民经济中，矿物的物理性质有着广泛的应用，如利用刚玉的高硬度作为研磨材料；利用石英的压电性在电子工业中作振荡元件；重晶石因比密度大可作为钻井泥浆的加重剂。随着近代科学的发展，矿物广泛地进入了新的技术领域，尤其是尖端科学技术的发展，都需要具有某些特殊性能的矿物材料，如冰洲石因可获得偏振光而成为激光偏光材料；石墨因相对密度小、轻，耐高温等特性，在航空、宇航工业作轻质材料。因此，研究矿物性能将大大促进国民经济和高科技的发展。

## 一、矿物的光学性质

### 1．矿物的颜色

对可见光选择性吸收是物体呈现颜色的主要原因。可见光波波长约在390—760nm之间，其间波长由长至短依次显示红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等色。它们的混合色就是白色。不同颜色的光波，一般用不同波长来表示，可以纳米（nm）为单位，也可用波数（$cm^{-1}$）为单位来表示。如果以能量表示时，则用电子伏特（eV）表示（图Ⅱ—4—1）。

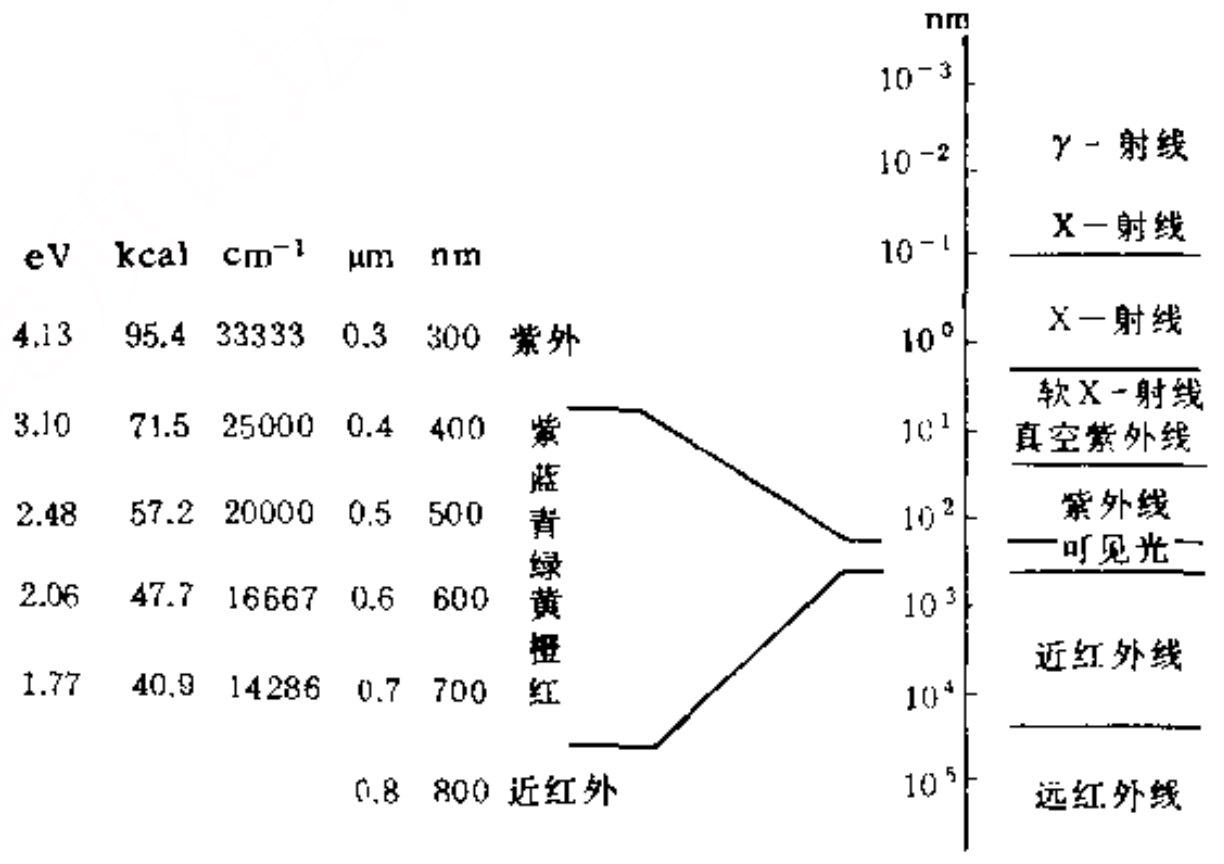



图 Ⅱ—4—1　可见光中各种色光波长的大致范围及其对应能量值（1kcal(千卡)=4186.8J(焦耳)）

波数是每厘米波长的数目，其数值等于波长的倒数。以波数表示波长时，可以直接转换为能量单位，即 $1\ cm^{-1}=2.859\ cal=1.24\times10^{-4}eV$ ($1\ cal=4.1868\ J$；$1\ eV=8066\ cm^{-1}=1.602189\times10^{-19}J$)。

当矿物受白光照射时，便对光产生吸收、透射和反射等各种光学现象。如果矿物对光全部吸收时，矿物呈黑色；如果对白光中所有波长的色光均匀吸收，则矿物呈灰色；基本上都不吸收则为无色或白色。如果矿物只选择吸收某些波长的色光，而透过或反射出另一些色光，则矿物就呈现颜色。矿物吸收光的颜色和被观察到的颜色之间为互补的关系如表Ⅱ—4—1。此外，由于光波多次反射、散射、干涉等物理光学作用，亦能影响矿物的呈色。

表 Ⅱ—4—1 矿物吸收光的颜色及其观察到的颜色

| 吸收光 | | 观察到的颜色 | 吸收光 | | 观察到的颜色 |
|---|---|---|---|---|---|
| 波长(nm) | 颜色 | | 波长(nm) | 颜色 | |
| 400—425 | 紫 | 黄绿 | 560—580 | 黄绿 | 紫 |
| 425—455 | 深蓝 | 黄 | 580—595 | 橙黄 | 深蓝 |
| 455—490 | 蓝 | 橙 | 595—647 | 橙 | 蓝 |
| 490—500 | 蓝绿 | 红 | 647—670 | 红 | 蓝绿 |
| 500—560 | 绿 | 玫瑰 | | | |

决定矿物颜色的重要因素有以下几方面：

（1）离子内部的电子跃迁

这是含过渡型离子的矿物呈色的主要方式。因为过渡金属的离子都具有未填满的 $d$ 或 $f$ 电子亚层。在晶体结构中，过渡金属离子周围的配位阴离子（配位体）可视为点电荷，在这些点电荷组成的静电场作用下，原来属于同一能级的 $d$ 或 $f$ 亚层将发生分裂，使离子外层电子轨道重新排列，新形成轨道的能量差正在可见光范围内，为维持新的轨道状态就得吸收一定波长的可见光，晶体因此呈色。在这个过程中，电子是在一个离子内部的轨道间跃迁（即 $d-d$ 跃迁或 $f-f$ 跃迁），并不是电子从一个离子向另一个离子跃迁，故称离子内部电子的跃迁。如红宝石（含铬的刚玉 $Al_2O_3$），由于在晶体结构中 $Al^{3+}$ 被 $Cr^{3+}$ 代替，$Cr^{3+}$ 在畸变的八面体中受到配位阴离子 $O^{2-}$ 的作用，发生 $d-d$ 跃迁，其能量差相应于蓝绿色光所具有的能量，自然光照射时，吸收蓝绿色光，故呈红色。

过渡型元素（主要是 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni），及Cu、TR 和U等的离子，都是使矿物呈色的主要离子，故称色素离子。

（2）离子间的电子转移

在矿物晶体结构中，构成共同分子轨道的离子之间（金属离子与金属离子之间、金属离子与配位阴离子之间、非金属离子与非金属离子间）在一定能量光波作用下，电子可以从一个离子轨道跃迁到另一个离子轨道上去，这种发生在不同离子之间的电子跃迁称为电子转移（或电荷转移）。伴随着电子的转移有很强的吸收，这就决定了某些矿物的颜色。如蓝闪石存在着金属离子 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$ 之间的电子转移而呈蓝色。石墨的晶体结构中碳原子组成六方网层，层内 $\pi$ 电子可以或多或少地自由转移，造成强的光吸收而呈黑色。

（3）能带间的电子跃迁

能带理论已在结晶学基础部分作了介绍。可以认为能带模型实际上只有两种（图Ⅱ—4—2）。其一，能带的下部为价带，上部为导带，它们之间是禁带（图Ⅱ—4—2 *a*），禁带宽度随矿物的键性而不同；其二，价带和导带部分重叠，没有禁带（图Ⅱ—4—2 *b*）。

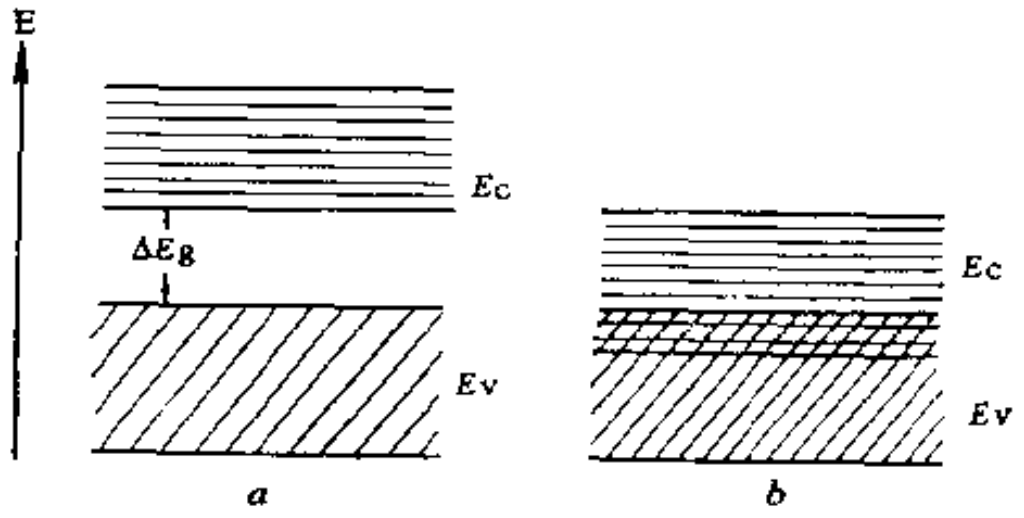



图 Ⅱ—4—2　晶体的能带模型

斜线（$E_V$）部分为价带；横线（$E_C$）部分为导带；空白部分为禁带（能量间隔$\Delta E_g$），E为能量

当自然光通过矿物时，矿物将吸收能量使电子从价带向导带跃迁，所需的能量取决于禁带的宽度，即价带顶部与导带底部间的能量差，又称能量间隔，一般以$\Delta E_g$表示。若禁带宽度大，所需的能量大，电子难以跃迁；反之则易于跃迁。不同矿物由于禁带宽度不同而呈现各种颜色。显然，用能带理论解释矿物颜色的形成机理是很可取的，现简述如下：

1）矿物禁带宽度窄（$\Delta E_g<1.77eV$），甚至价带与导带重叠$\Delta E_g=0eV$时，能量间隔均比可见光的能量小。因此，可见光中的各种色光都可以使电子跃迁，从而各种波长的可见光被大量吸收，使矿物不透明。跃迁到导带上的电子是不稳定的，又极易回到价带上，返回时电子的大部分能量仍以光的形式辐射，具有很强的反射能力，使晶体形成金属颜色和金属光泽。通常自然金属元素的$\Delta E_g=0eV$，如自然金、自然铜；部分硫化物（如黄铁矿、方铅矿）$\Delta E_g<0.4eV$。如果矿物对各种色光大致是均匀地吸收并再辐射时，按照反射率（在光垂直于平滑表面照射时，反射光强度与入射光强度的比值，一般以$R\%$表示）大小的不同，分别表现为银白、锡白、钢灰、铅灰、铁黑等颜色。

2）矿物禁带宽度中等（1.77—3.10eV）时，能量间隔在可见光区范围内，矿物可选择吸收能量比自身$\Delta E_g$大的各种色光，使电子跃迁而呈色。如辰砂$\Delta E_g=2.0eV$，它选择吸收了黄、绿、青、蓝、紫的色光，透过橙、红色光而呈红色（透过色光的混合色）。

3）矿物禁带宽度大（$\Delta E_g>3.10eV$）时，能量间隔比可见光的能量大。因此，在正常情况下，可见光范围内的能量不能使电子跃迁，光不被吸收而大部分被透过，使矿物呈无色透明。如无色透明的金刚石$\Delta E_g=5.5eV$。

有些矿物由于杂质元素的加入，在禁带中形成局部能级，使矿物颜色发生变化，如金刚石含N时呈黄色，含B时则呈蓝色。

（4）色心

由于种种物理—化学因素，在晶体局部范围内，质点的排列偏离了严格的周期性重复规律，形成晶格缺陷。晶体中能选择吸收可见光的点缺陷称色心。它能引起相应的电子跃

迁而使晶体呈色。色心的类型很多，最常见的型式是$F$心和$V$心。

$F$点是晶体结构中由于阴离子缺位而引起的。对整个晶体来说，阴离子缺位时，空位就成为一个带正电荷的中心，它能捕获电子。如果一个空位捕获一个电子，并将之束缚于该空位，这种电子呈激发态，吸收了某种波长的色光而使晶体呈色。因此，$F$心是由一个阴离子空位和一个受此空位电场束缚的电子所组成，故又称电子心。萤石就是由于存在$F$心（图Ⅱ—4—3）呈紫色。与上述类似的是，捕获电子的色心还有许多种，如果当一个阴离子空位捕获两个电子时，称$F'$心；两个相邻的$F$心称$F_2$心；三个相邻的$F$心称$F_3$心；两个相邻的阴离子空位只捕获一个电子便称$R$心等。

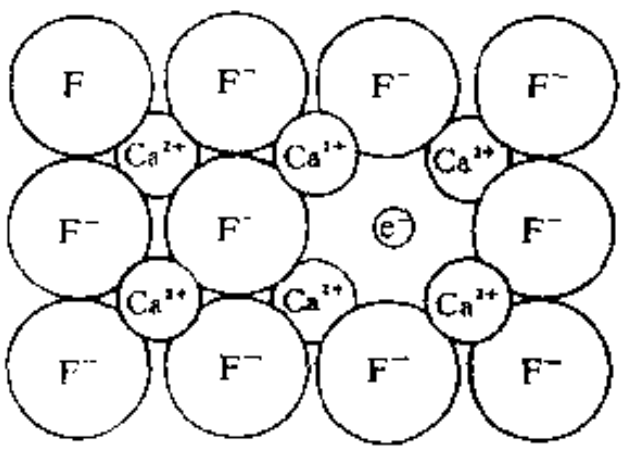



图 Ⅱ—4—3 萤石的$F$心

$V$心是晶体结构中由于阳离子缺位而引起的。从静电作用考虑，缺少一个阳离子，等于附近增加了一个负电荷，则附近一个阴离子必须成为“空穴”才能保持静电平衡。因此，$V$心是由一个阳离子空位捕获一个“空穴”所组成，故又称空穴心。它是$F$心的反型体。此外，尚有$V_2$心、$V_3$心等分别为$F_2$心、$R$心等的反型体。

在同一个晶体中，如果同时存在不同的色心，且数量亦不相同时，将会引起不同的颜色，故某种晶体可有多种颜色，如萤石。

（5）物理光学效应

光的反射、干涉等物理因素能引起矿物呈色，如晕色、锖色、变彩等。

晕色　某些透明矿物的表面常呈现出一种彩虹般的色带称为晕色，如云母、方解石、石英。主要由于矿物内部的解理面或裂隙对光连续反射，引起光的干涉而产生。

锖色　某些不透明矿物，经风化后表面产生氧化薄膜，引起反射光的干涉作用，使矿物表面呈现各种颜色称锖色，如斑铜矿具有独特的、色彩斑驳的蓝、靛、紫色，可作为鉴定特征。

变彩　某些透明矿物在转动时或沿不同角度观察，可呈现不同颜色的变化称为变彩。引起变彩的原因大多数是由于矿物内部有微细的叶片状包裹体，对光发生干涉和反射的结果，如拉长石呈现蓝色、绿色、金黄色等变彩。

应该指出，由于矿物的成分、结构、键型是复杂的，引起颜色变化的因素也是复杂的。一种矿物的颜色往往是各种呈色机理所产生的总效应，如蓝宝石（含少量Fe和Ti的刚玉）的颜色是由$d-d$电子跃迁和离子间电子转移综合引起，即由$Fe^{2+}$、$Fe^{3+}$、$Ti^{3+}$的$d-d$电子跃迁和$Fe^{2+}+Ti^{4+}/Fe^{3+}+Ti^{3+}$的电子转移（$Fe^{2+}$的一个电子转移给$Ti^{4+}$，使形成$Fe^{3+}+Ti^{3+}$的组合），产生对红光强烈吸收，使矿物染成深蓝或蓝绿色。

在矿物学中传统地将矿物的颜色分为自色、他色、假色。这种分类目前仍在使用。自色是指由矿物本身固有的成分、结构所决定的颜色。自色对矿物鉴定有着重要的意义。他色是由杂质、气液包裹体等所引起的颜色。假色是因物理光学效应而产生的颜色，如上所述的晕色、锖色、变彩等。

**2. 矿物的条痕**

矿物的条痕是指矿物粉末的颜色。一般是将矿物在白色无釉瓷板上刻划后，观察其留

下的粉末颜色。矿物的条痕可以消除假色，减弱他色，因而比矿物颜色更稳定。所以，在鉴定各种彩色或金属色的矿物时，条痕色是重要的鉴定特征之一。然而，浅色矿物（如方解石、石膏）的条痕色皆为白色或灰白色，则毫无鉴定意义。

有些矿物由于类质同像混入物的影响，使条痕发生变化。如闪锌矿 (Zn，Fe)S，当铁含量高时，条痕呈褐黑色；含铁低时，条痕则呈淡黄色或黄白色。由此可见，某些矿物随着成分的变化，条痕也稍有变化。因此，根据条痕色的微细变化，可大致了解矿物成分的变化。

**3．矿物的透明度**

矿物的透明度是指矿物可以透过可见光的程度。透明度的大小可以用透射系数 $Q$ 来表示。若投入矿物的光线强度为 $I_0$，当透过 1 cm 厚的矿物时，其透射光的强度为 $I$，则 $I/I_0$ 的比值称为透射系数。透射系数大，矿物透明；反之，矿物半透明或不透明。

矿物的透明与不透明不是绝对的，例如自然金本是不透明矿物，但金箔亦能透过一部分的光。因此，在研究矿物透明度时，应以同一的厚度为准。根据矿物在岩石薄片（其标准厚度为0.03 mm）中透光的程度，矿物的透明度可分为：

透明　矿物在0.03mm 厚的薄片上能透光，如石英、长石、角闪石。

半透明　矿物在0.03mm 厚的薄片上透光能力弱，如辰砂、锡石。

不透明　矿物在0.03mm 厚的薄片上不能透光，如方铅矿、黄铁矿、磁铁矿。

影响透明度的因素还有矿物中的包裹体、气泡、杂质、裂隙及矿物的集合方式等。

**4．矿物的光泽**

矿物的光泽是指矿物表面对光的反射能力。光泽的强弱用反射率 $R$ 来表示。反射率是指光垂直入射矿物光面时的强度（$I_0$）与反射光强度（$I_r$）的比值，即 $R=I_r/I_0$。矿物反射率的大小，主要取决于折射率（$N$）和吸收系数($K$)。

对于不透明矿物：

$$R=\frac{(N-1)^2+K^2}{(N+1)^2+K^2}$$

对于透明矿物，因吸收系数很小，可略去不计，故：

$$R=\frac{(N-1)^2}{(N+1)^2}$$

因此，矿物的折射率和吸收系数越大，反射率越高，光泽也就越强。

光泽的分级：按照反射率的大小，光泽分为四级，即金属光泽、半金属光泽、金刚光泽和玻璃光泽，后三者又统称为非金属光泽。由于光泽与条痕、透明度有关，故肉眼鉴别矿物的光泽等级时，一般参照该矿物的条痕和透明度加以判断。光泽各等级的具体特征如下：

金属光泽　$R>25\%$。呈金属般的光亮。条痕黑色、灰黑、绿黑或金属色。不透明。如自然金、黄铁矿、方铅矿。

半金属光泽　$R=25—19\%$。呈弱金属般的光亮。不透明。条痕深彩色（棕色、褐色）。如铬铁矿、黑钨矿。

金刚光泽　$R=19—10\%$。如同金刚石般的光亮。条痕为浅色（浅黄、桔黄、桔红）或无色。透明—半透明。如金刚石、辰砂、雌黄。

玻璃光泽　$R=10—4\%$。如同玻璃般的光亮。条痕无色或白色。透明。如石英、长石、方解石。

实际工作中，大多数矿物都可以用条痕色确定光泽的等级；但也有少数矿物的光泽（反射率）与条痕色的关系与上述情况不一致。如石墨 $R=6.0—17.0\%$，条痕黑色；赤铁矿 $R=25.0—30.0\%$，条痕棕色；磁铁矿 $R=21.1\%$，条痕黑色；斑铜矿 $R=21.9\%$，条痕黑色。因此，值得注意。

此外，矿物表面光滑程度和集合方式的不同，会使光泽发生变化。如果矿物表面不平整或因集合方式的影响，使光产生多次的折射和散射，形成一些特殊的光泽，它们可与一些实物的光泽类比。如：

珍珠光泽：矿物呈现如同珍珠表面或蚌壳内壁那种柔和的光泽，如石膏、云母的极完全解理面上具珍珠光泽。

丝绢光泽：透明矿物呈纤维状集合体时，表面具丝绢状光亮。如石棉、纤维石膏等。

油脂光泽、松脂光泽和沥青光泽：见于矿物不平坦的断口上。无色透明的矿物其断口具油脂光泽，如石英；黄色—黄褐色矿物其断口为松脂光泽，如雄黄；黑色矿物的断口则为沥青光泽如沥青铀矿。

土状光泽：呈粉末状或土状集合体的矿物，表面光泽暗淡如土，如高岭石、褐铁矿等。

**5．矿物的发光性**

发光性是指物体受外加能量激发，能发出可见光的性质。物体具有受激发光的现象者称为发光体。

根据发光激发源的不同，可将发光分为：光致发光，如由可见光、红外光和紫外光等激发；阴极射线发光，如由电子束激发；辐射发光，如由X射线、γ射线等激发；热致发光，由热能激发。此外，还有电致发光，摩擦发光，化学发光等。

根据发光持续时间的长短又分为荧光和磷光两种类型。如果发光体一旦停止受激，发光现象立即消失，称为荧光；如果激发停止后，仍持续发光则称为磷光。能发荧光或磷光的物体分别称为荧光体或磷光体。

发光性在矿物中是一种很普通的现象。目前对矿物发光性的机理提出了许多不同的物理模型，其中为大家所公认的是：矿物的发光主要与矿物中的晶体缺陷和杂质元素有关。晶格缺陷称之为“陷井”；能引起矿物发光的杂质元素称激活剂。它的标记方法：如 $CaCO_3$：$Mn^{2+}$，表示$Mn^{2+}$ 是方解石的激活剂。激活剂大都是过渡金属元素，其中尤以稀土元素和某些锕系元素最为重要。事实证明，大多数组分纯净的矿物是不发光的，只有在含有微量（小于1%）的杂质元素时才能发光。矿物发光的机制可以用能带理论解释：

组分纯净的矿物，由于晶体的价带和导带间能量间隔较大，大于可见光的能量，因而电子受激跃迁所需的跃迁能必然较大，同时，跃迁电子从导带回到价带时所释放出的能量也都大于可见光的能量，因而，不发射可见光。但当晶体中存在激活剂时，尤其是与晶体组分不等价的激活剂进入晶格时，它们将导致晶体在价带和导带之间产生新的局部能级，这时，如同在禁带中架起一个能级“阶梯”，以缩短电子跃迁距离，使跃迁电子得以逐级回跳，在回跳过程中，电子将因受激时额外所得的能量以可见光的形式释放出来，晶体便产生发光现象。

如果矿物中含有的激活剂，使晶体在禁带中靠近价带顶部附近形成一个附加能级（图Ⅱ—4—4 *a*），当晶体受高能辐射时，在价带或局部能级的部分电子因受激进入导带（跃迁1和2）而留下若干空着的能态，称为空穴。价带中较高能态的电子受电场作用而填补这些空穴（进入较低能态），但它们又留下新的空穴，为此，空穴不断转移（即所谓自由空穴）。与此同时，进入导带的电子有足够的能量在晶格中移动（即所谓自由电子）。因此，跃迁1使晶体离子化，产生了自由电子与空穴心对。但受激电子在导带中是不稳定的，它们很快又跳回价带或局部能级，并与其空穴复合时（跃迁3），释放出相当于可见光的能量，产生一种很短时间的发光现象，这就是荧光。

如果有些矿物中的激活剂，使晶体在禁带中靠近导带附近形成一个附加能级（图Ⅱ—4—4 *b*）。当晶体受激时，价带电子除跃入导带外（跃迁1），还有可能跃入局部能级中（跃迁2），被晶体缺陷（陷井）所滞留，而被滞留的电子通过热和光的激发，可以从陷井中释放出来，再跃进导带（跃迁3），当辐射停止后，由于陷井类型和一些杂质的影响，位子导带的电子还持续不断地回到价带，并与其空穴复合（跃迁4），伴随着这种复合不断发射出一定波长的可见光，这就是磷光。

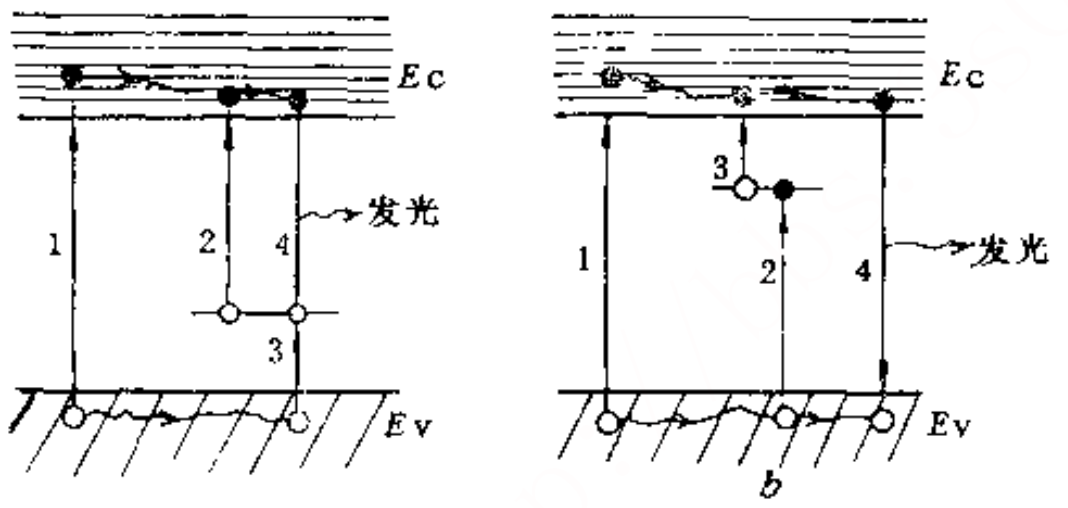



图 Ⅱ—4—4 矿物发光机理示意图

*a*．荧光发光过程；*b*．磷光发光过程。Ev为价带；Ec为导带；短横线为附加能级；空心圆表示空穴；实心圆表示电子；箭头表示电子跃迁或转移；波状线表示空穴或电子在晶格中自由移动

总之，所有的发光现象都是由电子-空穴复合过程所控制的。电子与空穴复合处称之为复合中心（又称发光中心）。有些矿物发光只有一种颜色，如白钨矿。但某些矿物常常具有多种激活剂，各种激活剂还可以形成极不相同的组合。因此，同种矿物可以具有强度不同，颜色多样的发光。此外，同种激活剂在不同矿物中可能引起不同颜色的发光。应该注意，并非呈杂质的过渡金属元素在任何矿物中都是激活剂。相反，它有时可以使发光体不能发光，此称猝灭剂。另外，激活剂含量过多时，将失去作为局部能级的作用，反而使矿物不发光。

以下简要介绍众多发光中的三种：

1）光致发光：这里重点介绍紫外光所致的荧光现象。紫外光对不同矿物激发可以使它们发出不同颜色（波长）的荧光，以帮助人们迅速地鉴定矿物。由于不同矿物、甚至同种矿物，其成因不同，发光中心的深度、种类或能带间的能量差各有不同，因此，要想使各种各样的矿物得到最大程度的激发，就必须使用不同波长的紫外光，如波长为253.7nm的紫外光可使白钨矿得到很好的激发，但对其它矿物则不一定。该方法对某些矿物的鉴定

和找矿具有一定的意义，特别是对白钨矿、金刚石的鉴定、找矿和选矿更为有效。

2）阴极射线发光：阴极射线发光是以阴极射线作为激发源激发物质并使之发光的现象。与光量子不同，阴极射线是一束高速的电子流。这些高能的电子在真空中轰击矿物表面，使矿物晶格产生强烈振动从而引起发光。与紫外线辐射相比，阴极射线发光的颜色与紫外线不尽一致，如 ZnS:Cu 的阴极射线发光为蓝色，而紫外光为绿色。阴极射线发光的余辉比光致发光短。许多紫外线不能激发或不能完好激发的物质在阴极射线下都能得到很好的激发。但是，在较高温条件下，阴极射线发光的热猝灭（所谓猝灭指发光的突然熄灭）效应比光致发光强烈得多，这是实验过程中应加以注意的问题。

矿物的阴极射线发光的颜色给人们提供鉴定矿物的依据。在沉积岩中用阴极发光鉴定长石和石英是十分迅速有效的；若在地层中找出几种特殊的发光矿物，建立一个对比系，从而可以解决地层的对比问题；在重砂找矿中，可以根据矿物的发光，缩小靶区，以发现原生矿床或砂矿床。阴极射线发光还被广泛应用于各种科学领域，如示波器、色谱仪、彩色电视、荧光屏和雷达等。

3）热发光：热发光是以热为激发源使矿物发光的现象。这种现象的应用较上述的其它发光要广泛得多。热发光在地质学中已广为应用，如用于矿床含矿性的评价、提供矿床成因和找矿信息、测定地质年龄、地层的对比和划分以及地质温度计等。热发光与温度的依赖关系是显而易见的，在进行地质温度计的讨论时，应该注意，你所获得的结果是该矿物最后一次热作用的温度。在样品加工时应尽可能避免人为的任何热作用。但矿物形成之后难免受到后来的热作用，所以地质温度计对古老年代的矿物来说误差会很大。热发光还在材料、医学、环保、考古、陨石和核试验等领域都有深入和独到的应用。

## 二、矿物的力学性质

矿物在外力作用下表现出来的性质称为力学性质。其中最重要的是解理和硬度，其次还有延展性、脆性、弹性和挠性等。

### 1．矿物的解理、断口和裂开

（1）矿物的解理与断口

矿物受外力（敲打、挤压等）作用后，沿着一定的结晶方向发生破裂，并能裂出光滑平面的性质称解理。这些平面称解理面。如果矿物受外力作用，在任意方向破裂并呈各种凹凸不平的断面（如贝壳状、锯齿状）则这样的断面称为断口。

1）影响解理的因素

解理是由矿物的晶体结构决定的，由于晶体具有异向性，在不同的结晶方位键力是有差异的。解理往往沿着面网间化学键力最弱的方向产生。表现在以下诸方面：

① 解理面一般平行于网面密度最大的面网。因为从几何角度看，面网密度大，面网间距也大，面网间的引力就小，故解理容易沿此方向产生。例如金刚石的解理平行{111}（见Ⅱ—4—5）。

② 平行于由异号离子组成的电性中和的面网。因为电性中和的面网，网内静电引力强，而相邻面网间静电引力弱。例如石盐的晶体结构中，{100}是由 $Na^+$ 和 $Cl^-$ 组成，且数量相等而达到电性中和。故石盐沿{100}产生解理。

③ 当相邻面网为同号离子的面网时，其间易产生解理。因同号离子的斥力，使其相邻面网间连系力弱。如萤石沿{111}方向有由 $F^{-1}$ 组成的两个相邻面网，其解理平行{111}面产生。

④ 平行子化学键力最强的方向。如石墨为层状结构，层内C-C的离子间距为0.142nm，具共价键和 π 键；而层间距离为 0.340 nm，具分子键。显然，层内键力比层间的键力强，故解理沿{0001}层的方向产生（图Ⅱ—4—6）。

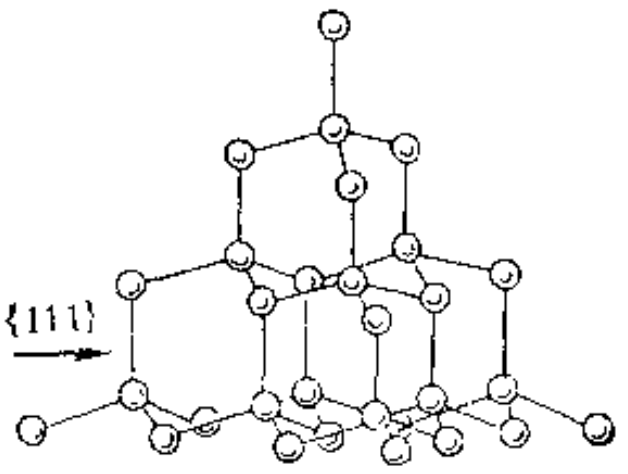



图 Ⅱ—4—5 金刚石沿{111}成解理

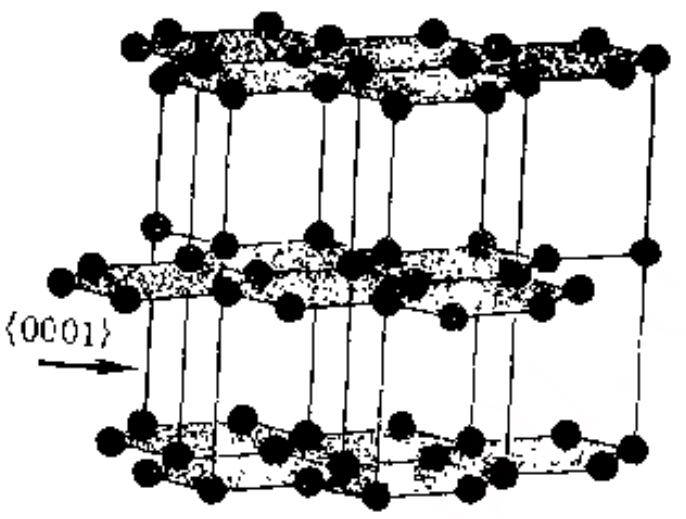



图 Ⅱ—4—6 石墨沿{0001}成解理

2）矿物解理的分级

根据解理产生的难易程度，可将矿物的解理分成五个等级：

① 极完全解理 矿物在外力作用下极易裂成薄片。解理面光滑、平整。很难发生断口。如云母、石墨、辉钼矿等。

② 完全解理 矿物在外力作用下，很容易沿解理方向裂成平面（但不成薄片）。解理面平滑。如方解石、方铅矿、萤石等。

③ 中等解理 矿物在外力作用下，产生明显的解理，但解理面不太连续和光滑，有断口。如白钨矿等。

④ 不完全解理 矿物在外力作用下，不易裂出解理面，解理面小而不平整，易出现断口。如磷灰石{0001}及{10$\bar{1}$0}解理。

⑤ 极不完全解理 矿物受外力作用后，极难出现解理，多形成断口，一般称为无解理。如石英、黄铁矿。

由此可见，矿物的解理与断口出现的难易程度是互为消长的。也就是说，在容易出现解理的方向则不易出现断口。一个晶体上如被解理面包围愈多，则断口出现的机会愈少。

解理既体现出晶体的异向性，又体现出晶体的对称性。采用单形符号来表示解理，它既可以表示解理的方向，又可以表示解理的组数（相同方向的解理谓之一组）。例如方铅矿、萤石和闪锌矿晶体都属等轴晶系，它们分别具有平行立方体{100}，八面体{111}和菱形十二面体{110}的解理，则根据单形晶面数可知其解理组数应分别为三组、四组和六组；方解石属三方晶系有平行菱面体{10$\bar{1}$1}的解理三组；石墨属六方晶系有平行底面{0001}的解理一组（图Ⅱ—4—7*a*、*b*、*c*、*d*、*f*）。

不同种的矿物，其解理发育程度不同。有些矿物无解理，有些矿物有一组或数组程度不同的解理。如重晶石属斜方晶系，平行{001}有一组完全解理，平行{210}有二组中等解理，则它共有三组解理，其解理块形状为菱形方块（图Ⅱ4—7*e*）。

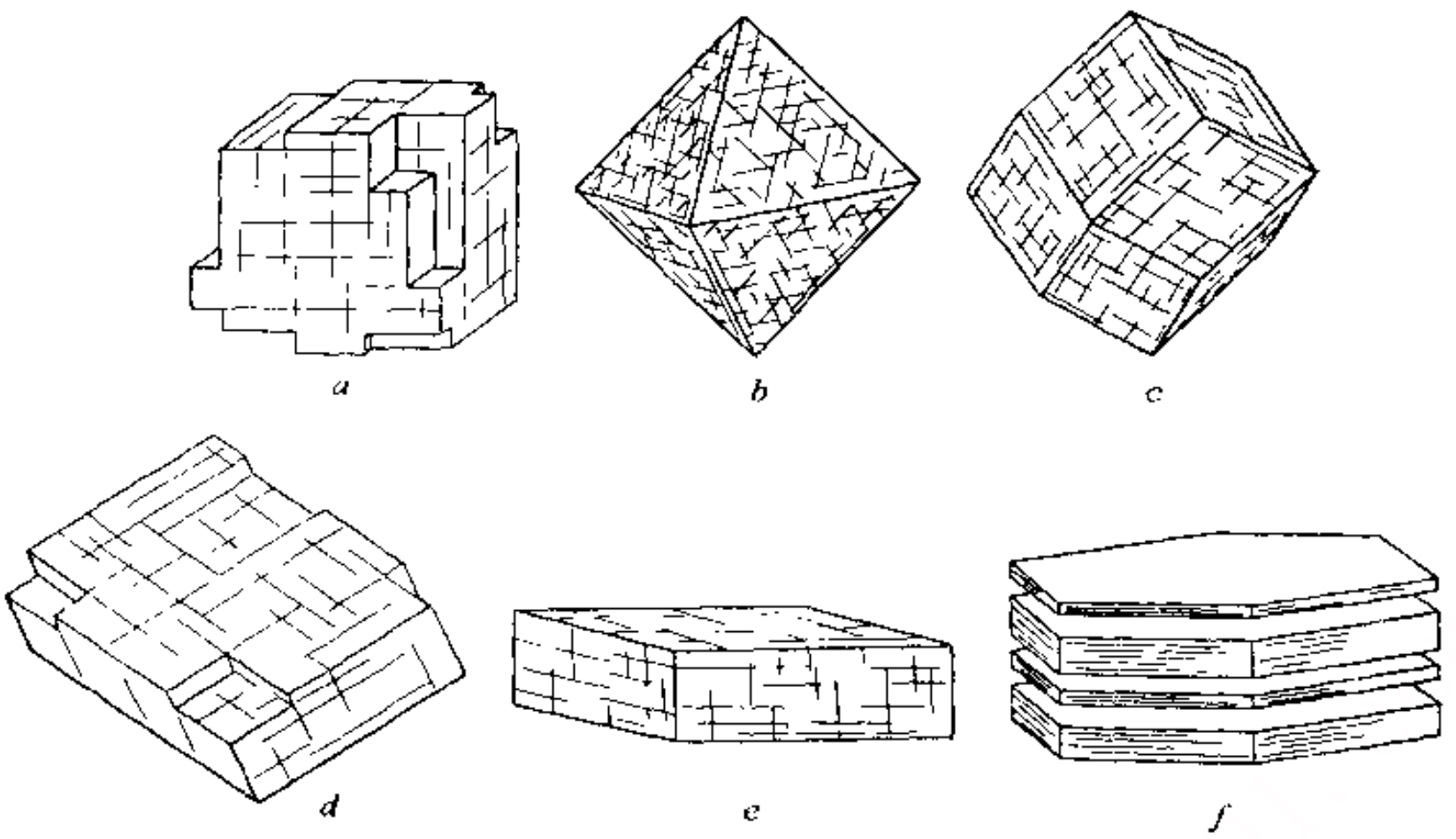



图 Ⅱ—4—7 解理的对称性与异向性

矿物受力后，沿解理的方向既可出现解理面，也可出现解理纹（不连续的直线），它有助于判断解理的组数和它们之间的夹角。全面描述解理的性质应包括解理的方位、组数、等级和夹角。

在观察矿物的解理时，应该注意解理面与晶面的区别（表Ⅱ—4—2）。

表 Ⅱ—4—2 解理面与晶面的区别

| 晶面 | 解理面 |
| --- | --- |
| 1.为晶体外面的一层平面，被击破后即消失 | 1.为晶体内部结构上连结力弱的方向，受力打击后可连续出现互相平行的平面 |
| 2.晶面上一般比较暗淡 | 2.解理面上一般比较光亮 |
| 3.晶面一般不太平整，仔细观察时常有凹凸不平的痕迹或各种晶面花纹 | 3.解理面比较平整，但可以出现规则的阶梯状解理面或解理纹 |

在实际矿物中，解理等级不能完全受上述五个等级所限制，有些矿物的解理，可能属于上述五个等级中的某两个等级的过渡情况。如萤石、普通角闪石的完全解理，要比方铅矿、方解石的完全解理差些，而比中等解理要完善些，因此，可以把它们视为中等到完全解理。

只有晶质矿物才能产生解理，它是矿物固有的性质，同种矿物具相同的解理，故是矿物重要的鉴定特征。同时可用以推测矿物晶体结构的某些特征，尤其是了解化学键强度的分布和晶体的对称性。然而，对于宝石而言，解理是一种不利的因素，它给琢磨加工带来不便，一般解理发育的宝石，抛光的方向不能平行于解理的方向。

3）断口

断口与解理不同，它不论在晶体或非晶体矿物上均可发生。容易产生断口的矿物，由于它的断口常具有一定的形态，因此可用来作为鉴定矿物的一种辅助特征。矿物断口的形

状主要有下列几种：

贝壳状　断口呈圆形的光滑曲面，面上常出现不规则的同心条纹，形似贝壳状。如石英和玻璃质体。

锯齿状　断口呈尖锐的锯齿状。延展性很强的矿物具有此种断口。如自然铜。

参差状　断口面参差不齐、粗糙不平。大多数矿物具有此种断口。如磷灰石。

土状　为土状矿物如高岭石等所特有的粗糙断口。断口面呈细粉状。

（2）裂开

从现象上看，裂开也是矿物晶体在外力作用下沿着一定结晶方向裂开的性质。裂开的面称裂开面。从外表看，它同解理很相似。但二者的成因不同。

裂开产生的原因大致是：

1）裂开面可能是沿着双晶接合面特别是聚片双晶的接合面发生。

2）裂开面的产生还可能是因为沿某一种面网存在有他种成分的细微包裹体，或者是固溶体离溶物，这些物质作为该方向面网间的夹层，有规律地分布着，使矿物产生裂开（例如磁铁矿沿{111}方向的裂开）。

所以，裂开与解理在本质上是不同的，大致可以这样认为：同种矿物并非都有裂开的性质，它不是矿物固有的特性；而解理则不然，凡是具有解理的矿物种，其所有矿物个体中皆存在解理。

裂开也可作为一种鉴定特征，对某些矿物种来说具有重要鉴定意义，有时还可帮助分析矿物成因及形成历史。

**2．矿物的硬度**

矿物的硬度是指矿物抵抗外来刻划、压入或研磨等机械作用的能力。它是鉴定矿物的重要特征之一。矿物硬度以$H$表示。

（1）矿物硬度的测定方法

测定硬度的方法很多，有刻划法、压入法、研磨法、弹跳法等，其中以前两种方法应用最为广泛。现简述如下：

1）刻划法　这种方法在矿物学中一直沿用的是摩斯硬度计（系1822年Friedrich Mohs所提出）。摩斯硬度计由十种矿物组成，按其软硬程度排列成十级：

| | |
|---|---|
| ① 滑石 | ⑥ 正长石 |
| ② 石膏 | ⑦ 石英 |
| ③ 方解石 | ⑧ 黄玉 |
| ④ 萤石 | ⑨ 刚玉 |
| ⑤ 磷灰石 | ⑩ 金刚石 |

以上十种标准矿物等级之间只表示硬度的相对大小，各级之间硬度的差异不是均等的。

利用摩斯硬度计测定矿物硬度的方法很简单。将欲测矿物和硬度计中某一矿物相互刻划，如某一矿物能划动磷灰石（即其硬度大于磷灰石）但又能被正长石所刻划（即其硬度小于正长石），则该矿物的硬度为5到6之间，可写成5—6。

实际工作中还可以用更简便的方法来代替硬度计，比如指甲的硬度为2.5，小刀的硬度为5.5。因此，可把矿物的硬度粗略地划分为：小于指甲（<2.5）、指甲与小刀之间

(2.5—5.5) 及大于小刀 (>5.5) 三级。此外，还可借助铜针($H=3$)、钢针($H=5.5$—6)、玻璃片 ($H=5.5$)、瓷器片 ($H=6$—6.5) 等来粗略确定矿物的硬度。

2) 压入法　压入法是用合金或金刚石制成一定形状的压头，加以一定的负荷(重量)，压在矿物光面上，以负荷与压痕表面积（或深度）的关系，求得矿物的硬度。一般地说，压痕表面积与负荷成正比关系。对于不同矿物，硬度越大，能抵抗压入的应力就越大，产生压痕的表面积则小，即硬度与抗应力成正比，而与压痕的表面积成反比关系。因此，由负荷与压痕表面积计算矿物的硬度，就可以得出以负荷/面积 ($kg/mm^2$) 为单位的硬度值。

压入法因使用不同的压头和测试技术而有多种方法。一般采用显微硬度仪测定出矿物的显微硬度。目前应用最广的是维克 (Vicker) 法（又称维氏法)，其硬度以$H_v$或VHN表示。维氏法压头是用金刚石正方形锥体，锥体二对角面的交角 ($\alpha$) 为136°，压痕呈正方形锥形 (图Ⅱ—4—8)。计算维克显微硬度时，设负荷为 $p$(kg)，压痕对角线长度为 $d$(mm)，则可按下式计算：

$$H_V = 2\sin\frac{\alpha}{2}\cdot\frac{p}{d^2}$$

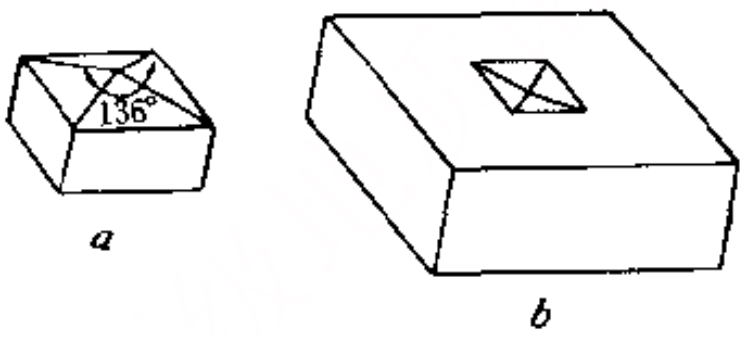



图 Ⅱ—4—8　维氏压头(a)及其压痕形态(b)

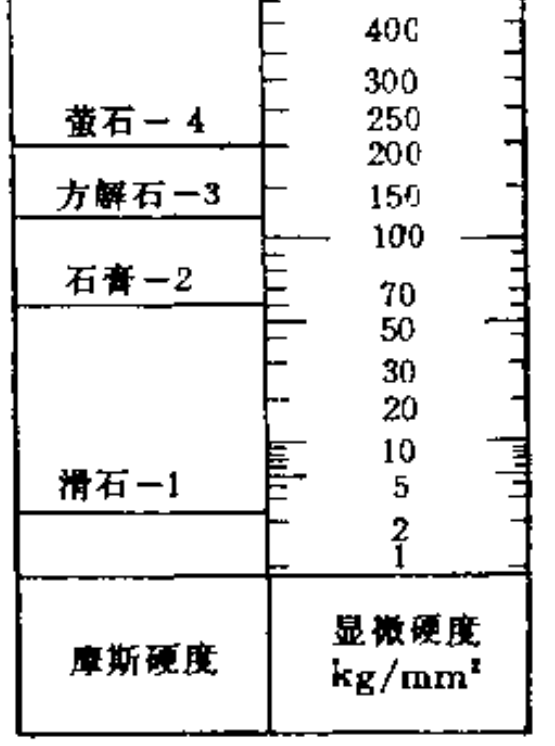



图 Ⅱ—4—9　维氏显微硬度与摩斯硬度等级转换

维克法测定矿物硬度较刻划法精确，在应用时可换算成摩斯硬度 (图Ⅱ—4—9)。赫鲁晓夫 (M. M. Хрушов) 提出摩斯硬度 ($H_M$) 与维克硬度 ($H_V$) 间转换的公式，表示了它们粗略的关系：

$$H_V = 3.25\ H_M^2$$

(2) 影响矿物硬度的因素

1）矿物的硬度主要决定于晶体结构的牢固程度，这与化学键的类型及其强度密切相关。一般来说，具典型共价键的矿物硬度最大，具离子键的矿物硬度中等，具金属键的矿物硬度较小，具分子键的矿物硬度最小。

2）自然界中，具有离子晶格的矿物十分普遍。由于离子键的强度随离子性质的不同而有差异，因而矿物硬度变化大。其影响因素如下：

① 离子半径　当矿物结构类型及离子电价相同时，矿物的硬度是随着离子半径的减小而增大。例如方解石与菱镁矿它们都是同结构的含二价阳离子的碳酸盐矿物。因 $Ca^{2+}$ 的半径是 0.108 nm，$Mg^{2+}$ 是 0.066nm，所以方解石($CaCO_3$)的硬度是3，而菱镁矿 ($MgCO_3$) 则是 4.5。

② 离子电价　当晶体结构类型和离子半径相同时，离子电价越高，键力越强，矿物硬度越大。例如萤石 ($CaF_2$) 和方钍石 ($ThO_2$)，它们具有相同的结构，$Ca^{2+}$ 和 $Th^{4+}$ 的离子半径也很相近 (0.120 nm 和 0.112 nm)，但 $Ca^{2+}$ 与 $Th^{4+}$ 电价不同，故萤石的硬度是4，方钍石是 6.5。

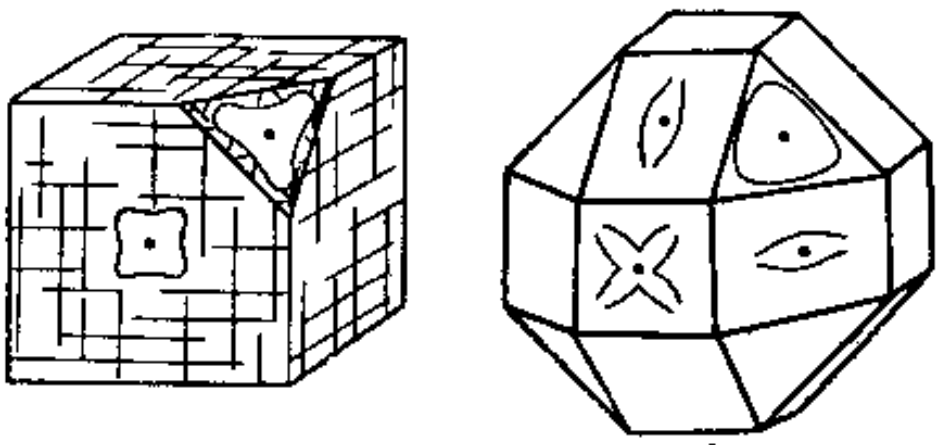
③ 结构堆积紧密程度　一般说来，晶体结构中原子（或离子）堆积紧密时，硬度大，否则硬度小。例如方解石与文石是 $CaCO_3$ 的同质多像变体，但前者（相对密度 2.72）比后者（相对密度2.94）结构“松弛”，故方解石硬度是 3，文石硬度是 4。

④ 配位数　硬度随配位数的增大而增大，如 $Ca^{2+}$ 在方解石中的配位数为 6，而在文石中为 9，后者硬度大。配位数与堆积紧密程度是相关的，配位数增大，结构紧密堆积程度随之增大。

⑤ 矿物中的水　矿物中无论含 $H_2O$ 分子或 $(OH)^-$，都将使硬度降低。例如石膏 ($CaCO_3$、$2\,H_2O$) 的硬度是 1.5—2，硬石膏 ($CaSO_4$) 的硬度则是 3—3.5。

（3）硬度的异向性与对称性

由于矿物晶体结构的对称性和异向性，导致了矿物硬度的对称性和异向性。若把晶面上不同方向的硬度值测出之后，取晶面中央一点为中心，在不同的方向上，按硬度值的比例绘出半径，连接半径末端所成的曲线，称为“硬度曲线”，如图Ⅱ—4—10为石盐、萤石晶体不同晶面上的“硬度曲线”。这种曲线既反映了矿物的对称性，又反映了它的异向性。



*a*　　*b*

图 Ⅱ—4—10　石盐（*a*）与萤石（*b*）的硬度曲线

矿物的硬度在工业上有重要意义。例如高硬度的金刚石广泛地用于制造研磨、抛光、切割等重要工具。低硬度的石墨则是重要的固体润滑剂。对于宝石，一般要求大硬度，不易磨损。

**3．矿物的脆性和延展性**

矿物受外力作用容易破碎的性质称为脆性。如镜铁矿的硬度虽大于小刀，但由于它具有明显的脆性，因此可被小刀压碎出现小粒或粉末。

脆性是离子键矿物的一种特性。绝大多数矿物具有过渡型的离子-共价键，因此，矿

物的离子键性程度越大，脆性越强。

矿物在锤击或拉引下，容易形成薄片和细丝的性质称为延展性。通常温度升高，延展性增强。

延展性是金属键矿物的一种特性，金属键的矿物在外力作用下的一个特征就是产生塑性形变，这就意味着离子能够移动重新排列而不失去粘结力，这是金属键矿物具有延展性的根本原因。金属键程度不同，则延展性也有差异。

自然金属矿物，如自然金、自然银、自然铜等均具有良好的延展性。

一些硫化物矿物如辉铜矿也具有一定程度的延展性。

当用小刀刻划具有延展性矿物时，矿物表面被刻之处即留下光亮的沟痕，而不出现粉末或碎粒，借此可区别于脆性。

**4．矿物的弹性和挠性**

矿物受外力作用发生弯曲形变，但当外力作用取消后，则能使弯曲形变恢复原状，此性质称为弹性。例如云母、石棉等矿物，均具有弹性。

如当外力作用取消后，弯曲了的形变不能恢复原状，则此性质称为挠性。例如滑石、绿泥石、蛭石等矿物均具挠性。

弹性的实质是：一些层状结构的矿物，其单位层之间存在着一定的离子键连结力，当其受外力弯曲时，这些离子键也被拉长或压短，各单位层能够变弯和移动。当外力取消后，这些离子键能恢复正常，并使各单位层恢复到原位。

具挠性的矿物，在其内部结构中，单位层与层之间，靠余键相连。当它受外力弯曲时，两种层之间可相对移动，能形成新的余键而处于平衡，没有恢复力，因而弯曲后不能恢复原状。

## 三、矿物的密度和相对密度

矿物的密度是非常重要的性质之一，因为它反映了矿物的化学组分和晶体结构。矿物的密度是指矿物单位体积的质量，通常度量单位为 $g/cm^3$。

矿物的相对密度与密度在数值上是相同的，但它更易于测定。矿物的相对密度是矿物在空气中的重量（$P$克）与4℃时同体积水的重量比。如果矿物在4℃水中的重量为$P_1$克，则$P-P_1$相当于同体积水的重量，故矿物相对密度（$D_m$）可用下式计算：

$$D_m=\frac{P}{P-P_1}$$

**1．矿物相对密度的分级**

依据相对密度的大小分为三级：

轻级　相对密度小于2.5。如石盐（2.1—2.2），石膏（2.3）。

中级　相对密度由2.5—4。如石英（2.65），金刚石（3.5）。

重级　相对密度大于4。如方铅矿（7.4—7.6），自然金（15.6—19.3）。

**2．矿物相对密度的确定**

（1）掂量法　用手掂量矿物，以手感大致估量出矿物相对密度的等级（轻、中、重级）。该方法虽不精确，但实际工作中经常使用，尤其是对轻级和重级矿物有实用意义。

（2）实测矿物的相对密度　测定矿物相对密度（$D_m$）的方法很多，常用的有比重瓶法、重液法、扭力天瓶法等。

**3．矿物密度的计算方法**

如果矿物的晶体化学式中元素的原子量之和为$M$、单位晶胞中相当晶体化学式的分子数（$Z$）和晶胞体积（$V$）已知，可用下式计算出矿物的计算密度$D_c$的理论值：

$$D_c=\frac{MZ}{NV}$$

式中$N$为阿佛加德罗常数。当晶胞参数以$10^{-1}$nm作单位时，$1/N=1.6605$。

各晶系晶体的晶胞体积计算公式如下：

| | |
|---|---|
| 等轴晶系 | $V=a^3$ |
| 四方晶系 | $V=a^2c$ |
| 六方晶系 | $V=a^2c\sin 60°$ |
| 三方晶系（菱面体晶胞） | $V=a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$ |
| 斜方晶系 | $V=abc$ |
| 单斜晶系 | $V=abc\sin\beta$ |
| 三斜晶系 | $V=abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$ |

**4．影响矿物相对密度的因素**

矿物的相对密度决定于它的化学成分和内部结构，主要有如下方面：

（1）原子量及离（原）子半径的大小，在等结构的矿物中，一般是组成元素的原子量大，相对密度随之增大。如方解石（$CaCO_3$）与菱铁矿（$FeCO_3$）两者具有相同的结构，但钙的原子量为40.08，铁为55.85，故前者相对密度是2.6—2.9，后者是3.7—4。因此，在完全类质同像系列中，由子组分的连续变化，使矿物相对密度也作规律变化。例如镁橄榄石（$Mg_2[SiO_4]$）—铁橄榄石（$Fe_2[SiO_4]$）系列，镁橄榄石相对密度是3.27，但当镁逐渐被原子量较大的铁代替时，相对密度随之增大，直至成为铁橄榄石时，相对密度增至4.4（图Ⅱ—4—11）。故测定矿物的相对密度有助于了解矿物化学成分的变化。然而亦有例外的，在矿物中组成元素的原子量虽然较大，但其半径值大较之更明显时，则相对密度随之变小。如方解石（$CaCO_3$）与菱镁矿（$MgCO_3$），钙原子量（40.08）大于镁（24.32），但相对密度却菱镁矿（2.9—3.1）大于方解石（2.6—2.9），就是因为$Ca^{2+}$离子半径（0.108nm）远大于$Mg^{2+}$离子半径（0.088nm）引起。

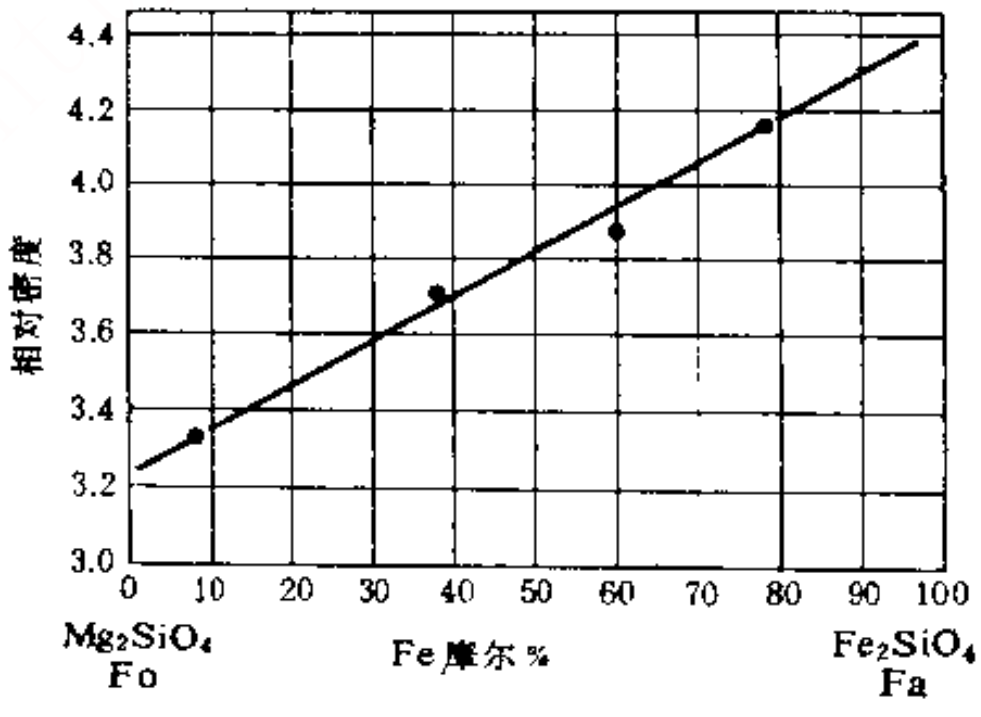



图 Ⅱ—4—11　橄榄石系列成分与相对密度的关系

（2）结构堆积紧密程度　无疑结构堆积紧密时相对密度大，反之则小。最典型的是碳的同质多像变体金刚石和石墨。金刚石具立方面心格子，碳的配位数为4，结构紧密，

其相对密度是3.47—3.56；而石墨碳的配位数为3，结构松弛，其相对密度仅2.09—2.23。说明配位数的变化将引起晶体结构的变化，显然会影响矿物的相对密度。若主要阳离子配位数增大，相对密度也随之增大。

（3）温度和压力　温度升高有利于阳离子配位数的降低而形成相对密度较小的矿物。压力加大则有利于形成相对密度较大的矿物。

矿物相对密度对某些矿物的鉴定、分离和应用等都有重要的意义。应该指出，同一种矿物，由于化学成分的变化、类质同像的代替，以及机械混入物、包裹体的存在、洞穴与裂隙中空气的吸附等对矿物相对密度均会产生影响。测定矿物相对密度时，必须挑选纯净、未经风化的矿物为样品。

## 四、矿物的磁性

矿物的磁性是指矿物能被永久磁铁或电磁铁吸引或排斥的性质。

一切物质的磁性都是起源于电流。在物质的原子、分子或分子团等物质微粒内部，存在着一种环形电流（即由于电子绕核转动及自身绕轴线旋转产生的电流），这种环形电流就象导线中的导流一样，在它们的周围空间形成磁场，使每个物质微粒都成为一个微小的磁体。一般物体通常不显示出磁性，是因为物体中的各个物质微粒由于自旋形成电流的方向是互不相同的、紊乱的，它们的磁作用互相抵消了的缘故（图Ⅱ—4—12 *a*）。至于能显示出磁性的物体，是因为物体中的各个物质微粒的环形电流的方向大致相同（图Ⅱ—4—12 *b*）。

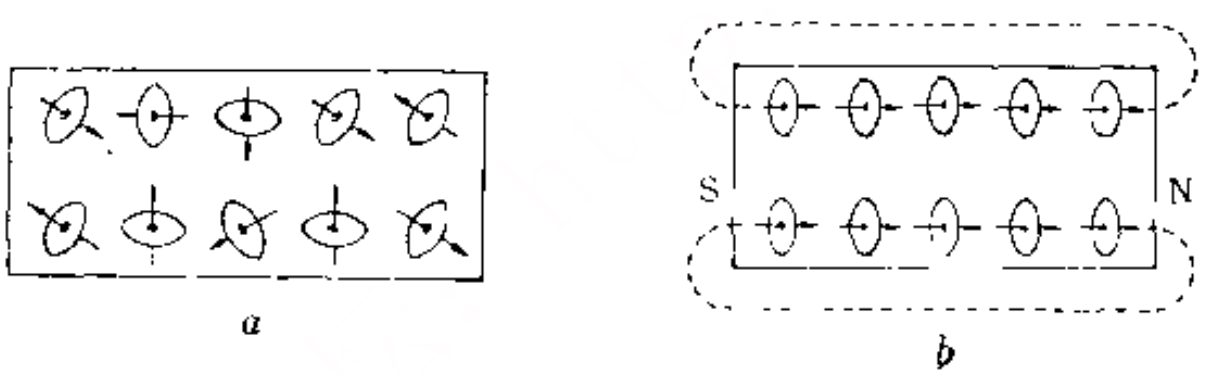



图 Ⅱ—4—12　安培磁性起源假说示意图

从原子物理学理论得知，电子的磁矩包括有自旋磁矩和轨道磁矩，原子的总磁矩系原子中各电子的轨道磁矩和自旋磁矩的总和

磁化率（$\kappa$）为表征物体磁性的数字。

$$\kappa=\frac{M}{H}$$

$M$为物体的被磁化强度，即物体单位体积所产生的磁矩总和，$H$是外加磁场强度。$\kappa$相当于在单位磁场强度作用下单位体积的物体所产生的磁矩，又称体积磁化率。比磁化率的函义是物体单位质量的磁化率。

$$\kappa_{比}=\frac{\kappa}{G}\quad（G为物体的相对密度或密度）$$

$\kappa_{比}$的单位是$cm^3/g$。在磁化率的测量工作中由于比磁化率的测量比较简单，因此常常采用比磁化率（$\kappa_{比}$），而现有磁性理论的叙述中则常使用体积磁化率（$\kappa$）。

当$M$与$H$的方向相同时，$\kappa$为正值；$M$与$H$方向相反时则$\kappa$为负值。

矿物的磁性主要是由组成元素的电子构型和磁性结构所决定的。其分类如下：

（1）根据矿物在外磁场作用下此表现的性质，将矿物的磁性分为三类：

1）逆磁性矿物　矿物在外磁场作用下，产生很弱的感应磁性，其磁化方向与外磁场方向相反，磁化率很小，为负值，表现为受磁场的排斥。逆磁性矿物的组成元素，主要阳离子多属惰性气体型，电子成对，具有平衡的自旋。外磁场只能引起电子轨道运动的轻微变形，产生极小的磁化率。当磁场移去，逆磁性即消失。如方解石、石盐、自然银和自然铋等，它们能被永久磁铁所排斥。

2）电磁性矿物　矿物在外磁场作用下，产生的感应磁性稍大，其磁化方向与外磁场方向相同，磁化率不大，为正值，表现为受磁场的吸引。这类矿物较多，它们不被永久磁铁吸引，但可被电磁铁吸引，如角闪石、辉石、电气石等。它们可进一步分为强电磁性矿物、中等电磁性矿物和弱电磁性矿物。

3）磁性矿物　矿物的碎块或粉末能被永久磁铁所吸引。这类矿物很少。如磁铁矿、磁黄铁矿、自然铁等。

磁性矿物的磁性强弱与温度有关。当温度$T$增加时，磁化强度逐渐减少。因此，磁性矿物存在一转变温度$T_c$，当$T>T_c$时，磁性消失，转变为电磁性矿物。$T_c$称为居里温度（或称居里点）。测定矿物的居里点，可为研究矿物成因提供有用信息。

（2）用肉眼鉴定矿物时，仅以永久磁铁或磁性小刀（用普通小刀在磁铁上摩擦即可磁化）为工具，将矿物磁性粗略分成三级：

1）强磁性　矿物粉末能被永久磁铁吸起。如磁铁矿。

2）弱磁性　矿物粉末能被永久磁铁吸引，但不能跃至磁铁上。如铬铁矿。

3）无磁性　矿物粉末不能被永久磁铁吸引。如黄铁矿。

矿物的磁性不仅可以用来作鉴定和分选矿物的依据，同时还是磁法探矿的依据，它可以帮助寻找铁矿、圈定岩体。此外，矿物的比磁化率数值可以指示矿物的形成条件，某些磁性矿物因形成温度不同，比磁化率有差异。我国早在4000年前就已发现了矿物的磁性，并利用天然磁铁矿首先制成了指南针，成为我国古代四大发明之一。

## 五、矿物的电学性质

### 1．导电性

矿物对电流的传导能力称矿物的导电性。它主要取决于矿物的能带结构类型（见图Ⅰ—9—26）而分为绝缘体、良导体、半导体矿物。

（1）绝缘体矿物　一般是离子键和共价键矿物。当能带中能量间隔很大时，一般的电场不能使价带中的电子激发到导带上去，致使不能导电，这种矿物就是绝缘体。如金刚石$\Delta E_g=5.5\ \mathrm{eV}$，成为绝缘体。

（2）良导体矿物　一般是金属键矿物。其价带和相邻的导带重叠（$\Delta E_g=0$）。因此，电子极容易从价带跃迁到导带，形成电子流，参加导电成为良导体。如自然金、自然铜等。

（3）半导体矿物　如果矿物的价带与导带间能量间隔很小时，只要用不大的激发能

量（如热、光、电等）就可以使价带中的电子跃迁到导带，电子在导带中形成有限的电子流，这就是半导体矿物。如黄铁矿、方铅矿等。

半导体矿物中，杂质元素的存在及晶格缺陷对其导电性能影响很大。因此，可以利用杂质元素来改变半导体矿物的导电性能。

**2．压电性**

某些矿物晶体，在机械作用的压力或张力影响下，因变形效应而呈现的荷电性质。称为压电性。在压缩时发生正电荷的部位，在伸张时，就发生负电荷。在机械地一压一张的相互不断作用下，就可以产生一个交变电场，这种效应称为压电效应。反过来具有压电性的矿物晶体．把它放在一个交变电场中，它就会产生一伸一缩的机械振动，这种效应称为电致伸缩。当交变电场的频率和压电性矿物本身机械振动的频率一致时，就会发生特别强烈的共振现象。

矿物的压电性只发生在无对称中心，具有极性轴● 的各晶类的矿物中（如石英）。矿物的压电性在现代科学技术中愈来愈被广泛地应用。如无线电工业中用作各种换能器、超声波发生器等（图Ⅱ—4—13、Ⅱ—4—14）。

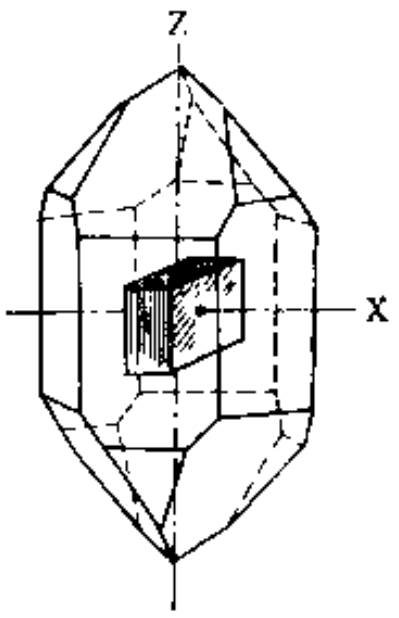



图 Ⅱ—4—13 压电石英晶体切片方向

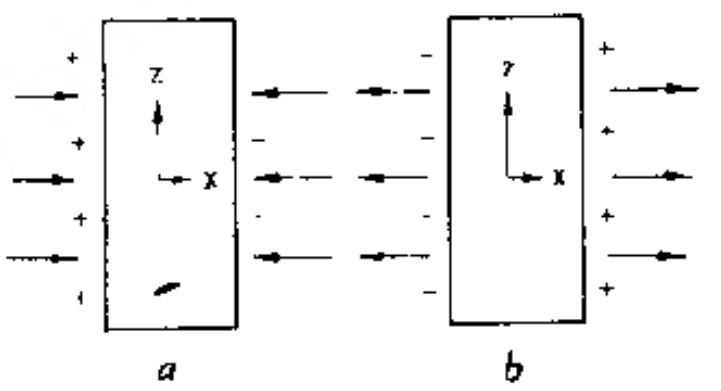



图 Ⅱ—4—14 石英晶体的压电效应
*a*．受压缩时；*b*．受拉伸时

**3．焦电性**

矿物当温度变化时，在晶体的某些结晶方向产生荷电的性质称为焦电性。如电气石晶体加热到一定温度时，其 *Z* 轴的一端带正电，另一端则带负电；若将已热的晶体冷却，则两端电荷变号。见图Ⅱ—4—15、Ⅱ—4—16。

矿物的焦电性主要存在于无对称中心、具有极性轴的介电质矿物晶体中。如电气石、方硼石、异极矿等。

晶体的焦电性已在红外探测中得到应用。

## 六、矿物的放射性

含有放射性元素（如 U、Th、Ra 等）的矿物叫做放射性矿物。放射性元素能自发地

● 极性轴——晶体中不能借助于对称要素的作用而使其两端相互重复的轴。

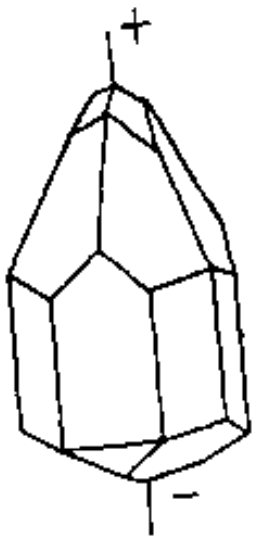



图 Ⅱ—4—15 电气石的焦电性

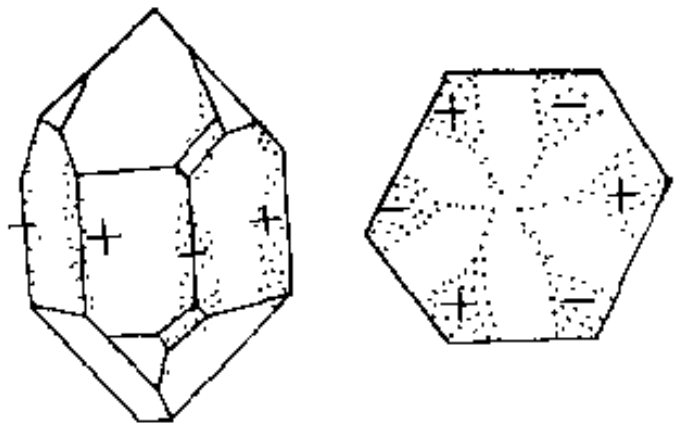



图 Ⅱ—4—16 石英晶体的焦电性

从原子核内部放出粒子或射线，同时释放出能量，这种现象叫做放射性，这一过程叫做放射性衰变。

原子序数在84以上的元素都具有放射性，原子序数在83以下的某些元素如K、Rb等的某些同位素也具有放射性。放射性元素的原子核是不稳定的，它通过一次衰变或一系列衰变最后形成稳定的元素或同位素（原子序数相同、质量数不同的元素）的原子核。

在含有放射性元素离子的矿物中，这些离子经过衰变后所产生的稳定元素离子的大小和电价都发生了变化，必然要使矿物的结构遭到破坏，如四价的$U^{238}$最后衰变到$Pb^{4+}$，常使晶格破坏而形成变非晶质体。主要组成为U、Th的矿物可完全成为变非晶质体，象沥青铀矿；当U、Th呈少量类质同像存在时，经过漫长地质时代可部分形成变非晶质体，像前寒武纪岩浆岩或变质岩中的锆石。

值得指出的是放射性核放出的α-粒子即$He^{2+}$具有很强的电子亲合性，为一强氧化剂，这种衰变可使矿物中或相邻矿物中所含的过渡金属离子(像$Fe^{2+}$)氧化成高价离子($Fe^{3+}$)，从而使晶体结构发生破坏，可形成部分的变非晶质体。前者的例子很多，例如含有U、Th及Fe的铌钽复杂氧化物；后者最常见的例子是黑云母中的放射性矿物包裹体，在放射性矿物周围常出现部分变非晶质体并使黑云母出现退色晕圈。在许多情况下通过加热可使变非晶质矿物恢复其原始晶体结构。

利用矿物的放射性不仅可以鉴定放射性元素矿物和找寻放射性元素矿床，同时对于计算矿物及地层的绝对年龄也极为重要。

测定放射性的方法通常是用盖氏记数器、闪烁计数器、照片感光法等。

# 第五章　矿物的成因

矿物是自然界地质作用的产物，是在一定的物理化学条件下形成的。本章将简要介绍形成矿物的地质作用、矿物的标型特征和标型矿物、矿物的生成顺序、共生组合及矿物的变化等。

## 一、形成矿物的地质作用

形成矿物的地质作用按照作用的性质和能量来源的不同分为内生作用、外生作用与变质作用。

**1．内生作用**

内生作用的能源来自地球内部，主要是指与岩浆活动有关的地质作用，按照其物理化学条件的不同，可分为岩浆作用、伟晶作用、接触交代作用和热液作用。

（1）岩浆作用

是指岩浆在地壳深处的高温（650—1000℃）高压下直接结晶的作用，它是岩浆冷却结晶的最初阶段。岩浆是处在地壳深处的高温、高压（1000℃以上，5—20×$10^8$Pa）下的富含挥发分的硅酸盐熔融体。其组分中O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg等造岩元素占90%左右；挥发组分约占8—9%，其中以$H_2O$为主，其次有$CO_2$、$H_2S$、Cl、F、B等；其它组分约占1—2%，其中Cr、Ti、V、Ni、Pt、Pd、W、Sn、Mo、Cu、Pb、Zn、Ag、Au、Hg、Sb等金属元素在适当条件下可以富集成工业矿床。不同地区、不同地壳运动时期的岩浆作用中，岩浆的成分各有不同，这决定于岩浆的多元性和岩浆的演化。

在岩浆作用中，形成的主要矿物及其晶出的顺序依次为：Mg、Fe硅酸盐——橄榄石、辉石、角闪石、黑云母；K、Na、Ca硅酸盐——斜长石、正长石、微斜长石以及石英等造岩矿物。从而在岩浆作用过程中形成不同的矿物组合，构成不同的岩石类型。按照岩石中$SiO_2$含量将岩浆岩划分为超基性岩（$SiO_2$<45%，如橄榄岩）、基性岩（$SiO_2$ 45—53%，如辉长岩）、中性岩（$SiO_2$ 53—63%，如闪长岩）、酸性岩（$SiO_2$ 63—75%，如花岗岩）以及超酸性岩（$SiO_2$>75%）。此外，当$SiO_2$含量近似中性岩，但特别富含碱质($Na_2O$和$K_2O$)的称碱性岩，如正长岩。

岩浆作用可以形成重要的矿床，如磁铁矿、铬铁矿、自然铂及其它铂族矿物和金刚石等与超基性岩共同产出，形成铬、铂或金刚石矿床（图Ⅱ—5—1*a*）。磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿等形成与基性岩有关的铜镍矿床。

（2）伟晶作用

伟晶作用的温度在400—700℃左右，形成深度约3—8 km。一般分为岩浆伟晶作用和变质伟晶作用两类。

岩浆伟晶作用是在岩浆作用的晚期，在侵入体冷凝的最后阶段，由于熔体中富含挥发组分，在外压大于内压的封闭条件下缓慢结晶，所以矿物晶体粗大，并具文象结构（钾长

石与石英的规则连生）和带状构造（图Ⅱ—5—1 *b*）。几乎所有的侵入岩都有自己相对应的伟晶岩，如花岗伟晶岩、碱性伟晶岩、基性超基性伟晶岩等。其中分布最广、最有工业价值的是花岗伟晶岩；其次是碱性伟晶岩。因为这两种岩石中，挥发分大量聚集，富含碱质和稀有、放射性元素。主要矿物有长石、石英、云母和稀有、放射性元素（Nb、Ta、TR、U、Sn、Li、Rb、Cs等)矿物，如锂辉石、锆石、铌铁矿、褐钇铌矿、磷铈镧矿等，有的还可构成工业矿床。此外，还有许多宝石矿物，如绿柱石、电气石、黄玉、水晶等。

变质伟晶岩与变质作用有关，是混合岩化晚期阶段伟晶岩化作用的产物。这种伟晶岩一般只有少数具有工业意义。

（3）接触交代作用

主要发生在中酸性岩浆侵入体同碳酸盐类岩石的接触带。在岩浆成因的溶液作用下，岩体与碳酸盐类岩石之间发生一系列的交代作用，产生一系列的Mg、Ca、Fe的硅酸盐矿物的作用称为接触交代作用。所形成的岩石称为矽卡岩。伴随接触交代作用后期有热液矿化交代作用，形成Fe、Cu、W、Mo、B和多金属等矿床（图Ⅱ—5—1 *c*）并产生热液蚀变。矽卡岩本身主要是在600—400℃左右形成的。而金属矿物主要是在450—200℃形成，其深度一般都在1—4.5km内。

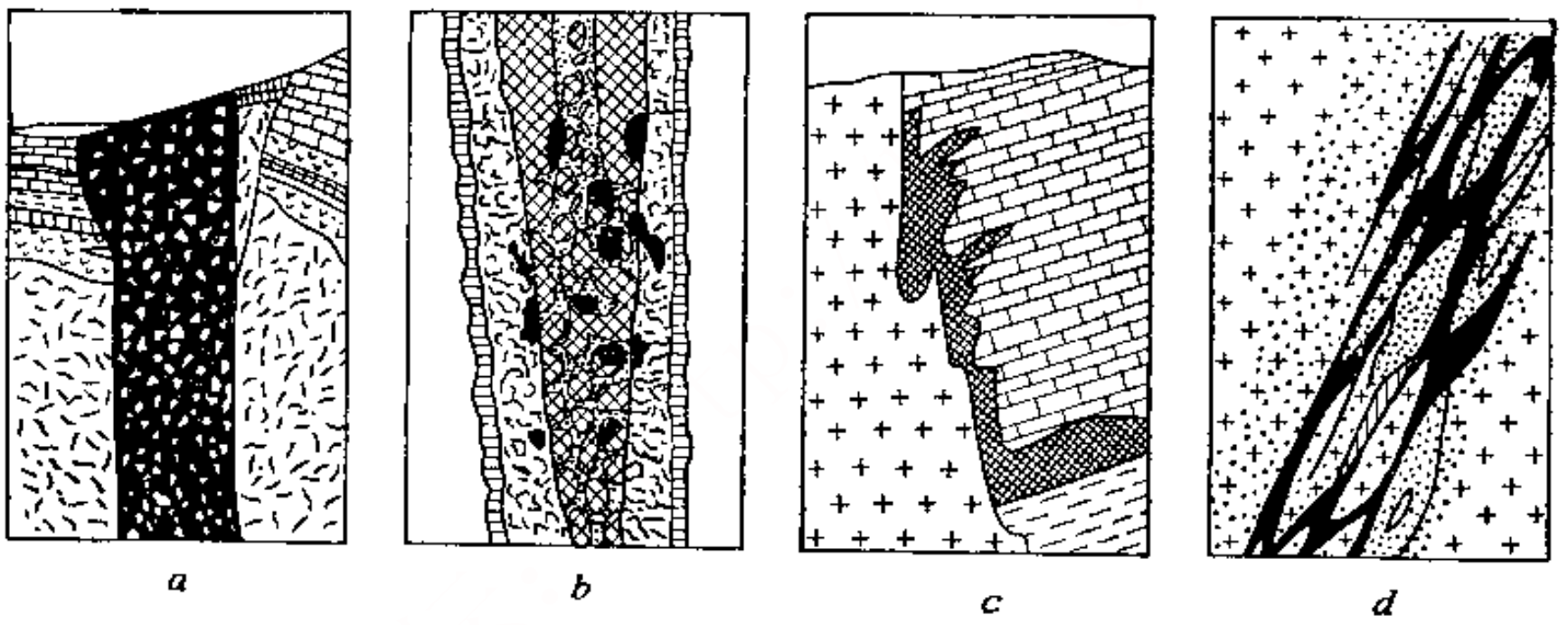



图 Ⅱ—5—1 内生作用的岩石（或矿体）的成因产状

*a*。岩浆岩——含金刚石的角砾云母橄榄岩；*b*。伟晶岩的带状构造——从里向外依次为：石英-微斜长石带、微斜长石-锂辉石带、文象花岗岩带、白云母-石英-长石带；*c*。矽卡岩——花岗岩与石灰岩的接触带上有铁（铜）矽卡岩矿体；*d*。热液矿脉——花岗岩裂隙中形成的热液矿脉，脉旁带点部分为蚀变围岩

由于交代作用的特点和围岩组分的不同，因而矽卡岩有镁质和钙质两种类型：

镁矽卡岩　多数情况下被认为是岩浆阶段深成条件下生成，但也有在岩浆期后形成的，其围岩是白云岩或白云质灰岩。主要矿物有镁橄榄石、尖晶石、透辉石、镁铝石榴子石、磁铁矿等。后期热液蚀变矿物如硅镁石、斜硅镁石、蛇纹石、金云母等。

钙矽卡岩　一般认为主要是岩浆期后浅成条件下形成的，围岩以石灰岩为主，主要矿物有钙铝石榴子石、钙铁石榴子石、透辉石、钙铁辉石、硅灰石、方柱石、符山石等。后期热液蚀变矿物有透闪石、阳起石、绿帘石、绿泥石、方解石等。

两种矽卡岩往往叠加在一起产出，这时矿化一般特别强烈。

（4）热液作用

地壳中热液作用是多种多样的，按热液来源的不同划分为：岩浆期后热液、火山热液、

变质热液与地下水热液等。这里只叙述岩浆期后热液，其作用温度在500—50℃，形成深度为数公里至近地表（温泉就是温度最低，出露地表的热液活动）。

岩浆期后热液是在岩浆结晶作用过程中，其内部逐渐积聚了以水为主的含矿的挥发物质。在岩浆结晶作用的晚期，由于构造裂隙的发育，使外压下降，在一定时间内，挥发物质发生气化作用和蒸馏作用，使这些挥发组分呈高温的气体物质沿着母岩或上盘围岩的裂隙向上运移。随着温度逐渐降低，至临界温度（约400℃）以下时，这些气体物质便转变为含矿的热水溶液。矿物在这些气化—热液中直接结晶，或从围岩再结晶或经交代而成。由于热液活动性强，它常与围岩发生化学反应，使围岩的化学成分、矿物组合和结构构造等方面发生变化，这种变化称为围岩蚀变（图Ⅱ—5—1*d*）。

热液作用按温度大致可分成高、中、低温三种类型：

1）高温热液　形成温度约在500—300℃之间。其中高于374℃时称气化作用，由于水临界温度是374℃，因此，可以推想在400℃以上时，含矿的热水溶液是处于气化状态，故本类型矿物中，一部分是在气化阶段形成的，但大部分是由高温热液形成。所以，又称气化—高温热液型或简称高温热液型。主要形成W—Sn—Mo—Bi—Be—Fe的矿物组合及相应的矿床。金属矿物为黑钨矿、辉钼矿、辉铋矿、磁黄铁矿、毒砂等；非金属矿物为石英、云母、黄玉、电气石、绿柱石等。相应的围岩蚀变主要为云英岩化（白云母与石英为主，由长石分解而成）。

2）中温热液型　形成温度在300—200℃之间，主要形成Cu—Pb—Zn的矿物组合和相应的矿床。金属矿物有黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、自然金等；非金属矿物以石英为主，其次有方解石、白云石、菱镁矿、重晶石等。围岩蚀变的产物可以有绢云母（绢云母化）、绿泥石（绿泥石化）、石英（硅化）等。

3）低温热液型　形成于200—50℃之间，主要形成As—Sb—Hg—Ag的矿物组合及相应的矿床。矿石矿物有雄黄、雌黄、辉锑矿、辰砂、自然银等；非金属矿物有石英、方解石、蛋白石、重晶石等。围岩蚀变产物有高岭石、明矾石、石英、蒙脱石、伊利石、沸石、绢云母等。

（5）火山作用

火山作用是岩浆作用表现的另一种形式。为地壳深部的岩浆沿地壳脆弱带上升至地表或直接溢出地面，甚至喷向空中，这种作用过程称火山作用。溢出地表的岩浆叫熔浆。熔浆冷却后所形成的岩石叫熔岩或喷出岩（火山岩）。矿物自岩浆熔体或火山喷气中迅速结晶，或由火山热液充填、交代火山岩而形成。

在地表，岩浆在常压、高温下迅速结晶，形成与岩浆成分相对应的各种喷出岩。如玄武岩、安山岩、流纹岩、响岩等。其造岩矿物与岩浆岩类似。区别在于出现高温相矿物，如透长石、高温石英等。矿物除呈斑晶外，均成隐晶质。岩石具有气孔、流纹构造。

火山热液充填于火山岩气孔或交代火山岩，气孔中由于充填物而成杏仁状构造。主要矿物有沸石、蛋白石、方解石、自然铜等。

由火山喷气凝华的产物有自然硫、雄黄、雌黄、硫化物和石盐等。

值得注意的是一种超浅成的岩浆作用，即岩浆侵入至近地表（深度小于1—2km），冷却结晶形成的岩石称次火山岩。它是处于深成岩浆作用与火山作用间的过渡地位。其化学组分与深成岩相当。不少Cu、Fe等多金属矿床与其有成因联系。我国长江中下游的铜铁

矿床多属与次火山岩（辉长闪长玢岩）有关的矿床。

**2．外生作用**

外生作用又称表生作用。它的能源主要来自阳光、水、大气和生物等。包括风化作用和沉积作用。外生作用是在常温、常压条件下，在地表或近地表处进行的。

（1）风化作用

包括物理风化、化学风化和生物风化三种主要作用过程。原生矿物经风化后发生分解和破坏，形成在新的条件下稳定的新的矿物和岩石。不同矿物抗风化的能力是不同的。一般来说：硫化物、碳酸盐最易风化；硅酸盐、氧化物较稳定；自然元素则是最稳定的矿物。

在风化作用下，易溶解矿物的部分组分如K、Na、Ca等形成真溶液，被地表水带走，留下残余空洞；部分难溶组分如Si、Al、Fe、Mn等则残留在地表，生成氧化物、氢氧化物，如褐铁矿、硬锰矿、锰土（在较大面积上分布时，则称“帽”，如“铁帽”，“锰帽”等）、铝土矿、高岭石等次生矿物。

金属硫化物矿床易遭受风化，在良好的风化作用条件下，可以呈现垂直分带，即从地表向地下深部分为氧化带、次生硫化物富集带和原生硫化物带。它们的发育程度与地下水（图Ⅱ—5—2）有关，其特点：

**氧化带** 分布在地表至潜水面之间，大致相当于地下水渗透带。该部位水解作用和氧化作用非常强烈，硫化物在氧化过程中大部分金属形成可溶性盐类而被淋滤；一些铁和锰的硫化物很容易被氧化，形成氧化物和氢氧化物，构成铁（锰）帽。硫化物矿体氧化带露头如图Ⅱ—5—3。

**次生富集带** 分布在大致相当于地下水流动带。从氧化带淋滤出来的某些金属硫酸盐溶液渗透到潜水面以下，在还原条件下，与原生硫化物或与化学性质活泼的围岩（如石灰岩）发生化学反应，生成次生硫化物，从而增加了原生矿石中某些金属的含量，使有用金属富集，故称之为次生富集带。

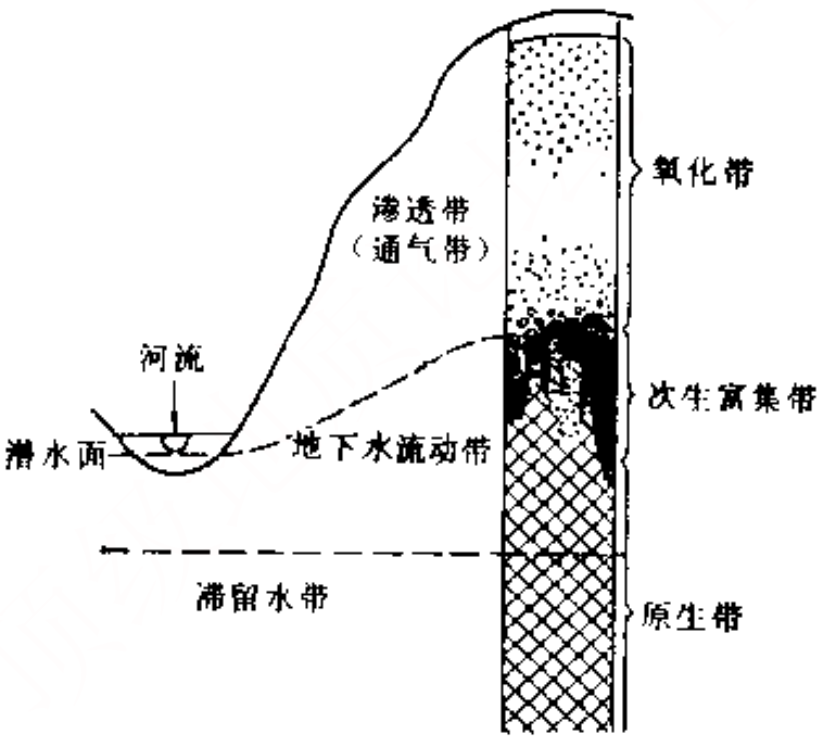



图 Ⅱ—5—2 硫化物矿体次生变化与地下水循环带关系示意图

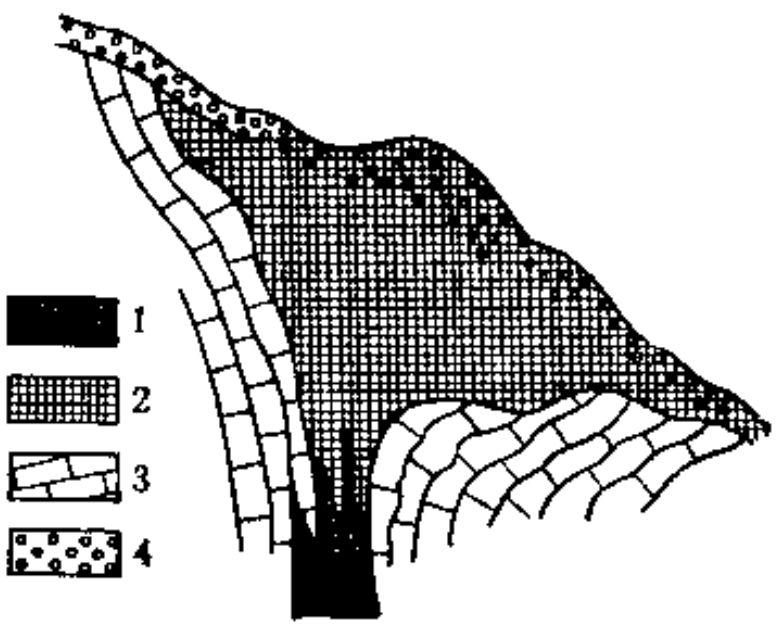



图 Ⅱ—5—3 硫化物矿体氧化带露头

1.原生矿石；2.氧化带矿石；3.石灰岩；4.坡积物

**原生带** 分布在大致相当于滞留水带。原生硫化物没有遭受风化。

下面以硫化物矿床中黄铜矿$CuFeS_2$为例说明其风化作用过程：

黄铜矿在氧化带形成褐铁矿、孔雀石、蓝铜矿等矿物，反应如下：

$$CuFeS_2 + 4O_2 \longrightarrow CuSO_4 + FeSO_4$$

进一步分解或水解：

1） $4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \longrightarrow \underset{\text{针铁矿}}{2FeO(OH)} + 3H_2SO_4$$

2） $2CuSO_4 + CO_2 + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{孔雀石}}{Cu_2[CO_3](OH)_2} + 2H_2SO_4$

$CuSO_4$溶液下渗到地下水面以下，在缺氧情况下，与原生金属硫化物矿石反应，生成辉铜矿、铜蓝、斑铜矿等矿物，形成硫化物铜矿床的次生富集带，如：

$$14CuSO_4 + \underset{\text{黄铁矿}}{5FeS_2} + 12H_2O \longrightarrow \underset{\text{辉铜矿}}{7Cu_2S} + 5FeSO_4 + 12H_2SO_4$$

$$CuSO_4 + \underset{\text{闪锌矿}}{ZnS} \longrightarrow \underset{\text{铜蓝}}{CuS} + ZnSO_4$$

金属硫化物矿床的次生富集带的示意剖面如图Ⅱ—5—2。

（2）沉积作用

按沉积机理和方式的不同分为机械沉积、化学沉积、胶体沉淀和生物沉积。

1）机械沉积　当风化产物被水流冲刷和再沉积时，物理和化学性质稳定的矿物，就形成机械沉积。如长石、石英砂及少量的重矿物，构成砂岩等沉积岩。比重较大的有工业意义的重砂矿物，在河谷或其它有利地段集中堆积，形成漂砂矿床。如自然金、铂、金刚石、金红石、锡石、黑钨矿、白钨矿、绿柱石、独居石、铌铁矿等。

2）化学沉积　由溶液中直接结晶的沉积作用。多系在干旱炎热气候条件下，在干涸的内陆湖泊、半封闭的泻湖及海湾中，各种盐类溶液因过饱和而结晶。如在盐湖中，结晶的矿物有石膏、硬石膏、石盐、钾盐、光卤石等。它们往往形成巨大的非金属矿床。

由于溶解度的差异，化学沉积矿物具有分异作用，如图Ⅱ—5—4所示。因溶解度不同而呈现一定的沉淀顺序，即图左方者先沉淀；图右方者后沉淀。

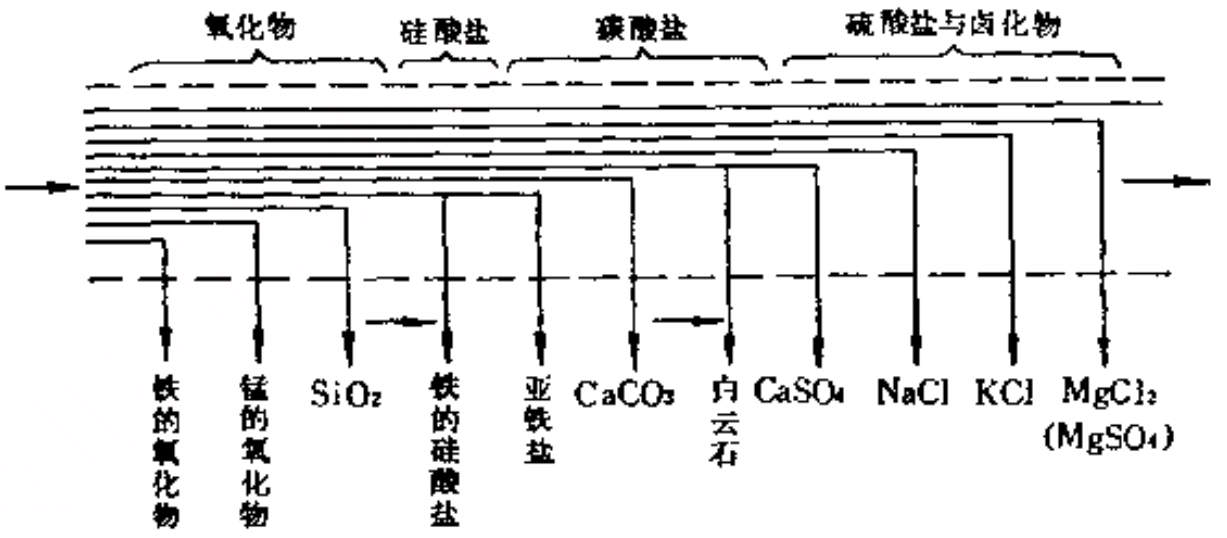



图 Ⅱ—5—4　化学沉积分异作用略图

3）胶体沉淀　风化作用产生的胶体溶液被带入湖、海盆内，受到电介质的作用发生凝聚而沉淀，形成 Fe、Mn、Al、Si的氧化物和氢氧化物，如赤铁矿、铝土矿、软锰矿、硬锰矿等。胶体矿物常形成致密块状、鲕状、豆状、肾状等形态。最近在深海中发现大型锰结核，在红海海底几个深渊中发现金属软泥。

4）生物沉积　为生物有机体作用的结果。常由生物的骨骼和遗骸堆积而成。如石灰岩、硅藻土、磷块岩、煤、油页岩、石油等。最近在黑海发现由浮游生物作用而富集起来

的铀矿床。

**3. 变质作用**

地壳中已经形成的岩石和矿石，由于地壳构造运动和岩浆、热液活动的影响，温度、压力发生改变，使其在矿物组分，结构构造上发生改变的作用，称为变质作用。这种作用是在固体状态下发生的。

按引起变质作用原因的不同，变质作用可分为接触热变质和区域变质两大类。

（1）接触热变质作用

由于岩浆侵入使围岩受到热的影响而引起的变质作用。一方面引起围岩的重结晶，如石灰岩重结晶颗粒变粗而成大理岩；也可形成新的矿物。由于围岩的化学成分及变质条件的不同，将产生不同的变质矿物。如泥质岩热变质成各种角岩，在低级变质时(温度不高)生成斑点状红柱石；在中级变质（温度中等）时，主要生成堇青石、石榴子石、白云母；在高级变质（高温）下，生成夕线石、正长石、刚玉、石墨等。

（2）区域变质作用

是伴随区域构造运动而发生的大面积的变质作用。引起岩石（或矿床）发生变化的直接因素是高温、高压和以$H_2O$、$CO_2$为主要活动性组分的流体，使原岩矿物重结晶，并常常伴有一定程度的交代作用，结果形成新的矿物组合。

按照温度压力条件的不同可分为高、中、低三级区域变质作用。它们的矿物组成取决于原岩的成分和变质程度。低级区域变质矿物一般为白云母、绿帘石、阳起石、蛇纹石、滑石、绿泥石和黑云母等含 OH 的硅酸盐；中级区域变质矿物主要有角闪石、斜长石、石英、石榴子石、透辉石、绿帘石、云母等；高级区域变质生成不含 OH，在高温高压下稳定的矿物，如正长石、斜长石、堇青石、夕线石、辉石、橄榄石、刚玉和尖晶石等。

区域变质作用形成的矿物随着变质深度加大，一方面是向生成不含OH的方向发展，另一方面是向体积小、比重大的矿物转化。在定向压力下，柱状和片状矿物呈定向排列，使岩石具有片理和片麻理构造。

## 二、矿物的标型特征和标型矿物

自然界大多数矿物都可以在多种成因条件下形成。不同成因的同种矿物其成分、结构、形态、物性等常因生成条件不同而有差异，这些能反映生成条件的特征称为矿物的标型特征。它们在矿物成因的研究中具有重要意义。

可能为矿物标型特征的有：

1）成分标型——微量元素、类质同像混入物、不同种类水的含量；

2）结构标型——多型、有序度、阳离子配位、键长、晶胞体积等；

3）形态标型——晶体的形状、习性、大小、双晶、邻界面、集合体的特点等；

4）物理性质标型——颜色、条痕、光泽、硬度、相对密度、发光性、磁化率、热电系数等。

例如不同成因类型的锡石在形态、物性、类质同像混入元素方面都有明显的区别（见第二篇第十章锡石）。其中形态标型是最直观的（图Ⅱ—5—5）。

标型矿物是指只在某种特定的地质作用中形成的矿物。例如辰砂、辉锑矿只生成在低

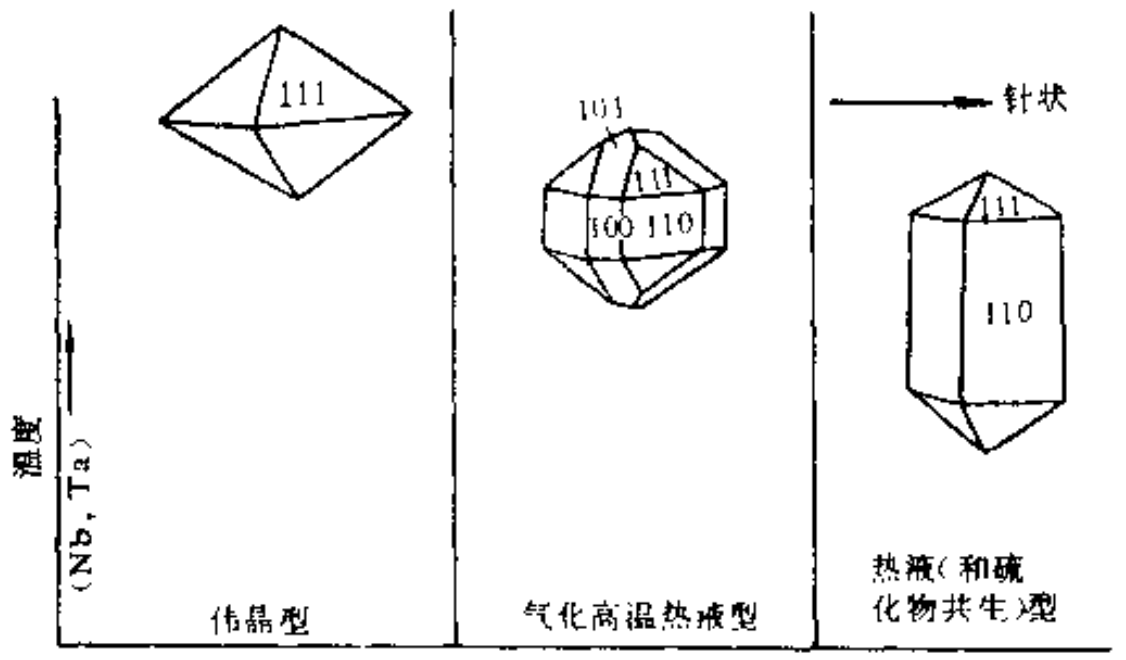



图 Ⅱ—5—5 锡石形态标型

温热液矿床中；蓝闪石是低温高压变质带产物的特征等等。它们可以表征特定的地质作用条件。因此，标型矿物本身就是成因上的标志。

有些矿物只能在一定的、相当狭窄的温度范围内形成，这种矿物可以反映生成温度，称为矿物学温度计。可以作为温度计的标志有：矿物的标型特征、标型矿物、矿物的共生组合、固溶体离溶点和同质多像转变点等。应该指出矿物学温度计不只单纯的反映温度，也常相应地反应压力和介质成分。

## 三、矿物的生成顺序和世代；矿物的组合、共生和伴生

### 1．矿物的生成顺序和矿物世代

自然界各地质体中的矿物可同时生成，也可在时间上有生成先后之分，称为矿物的生成顺序。确定矿物生成顺序的标志主要为：

1）穿插　一矿物穿插另一矿物或几个矿物，被穿插者生成早；

2）包围　先生成的矿物被后生成的矿物部分或全部包围，特别是前者被后者有交代现象时，先后关系更为明显（图Ⅱ—5—6 *a*）；

3）交代　先生成矿物被后生成的矿物所交代（图Ⅱ—5—6 *b*）；

4）自形程度　一般晶体自形程度高的早生成，自形程度低的晚生成，所以晚生成的矿物位于早生成矿物颗粒之间（图Ⅱ—5—6 *c*），但矿物自形能力（结晶能力）也有影响；

5）空间位置　在地质体中位于边部的矿物生成较早，位于中心部分的矿物生成较晚，例如，对称带状构造中，外带矿物早于内带（图Ⅱ—5—6 *d*）；环带构造中，位于外圈的矿物晚于内圈的矿物（图Ⅱ—5—6 *e*）；在晶洞中的矿物一般晚于洞壁的矿物（图Ⅱ—5—6 *f*）；皮壳状构造中外层矿物晚于内层矿物等等。

同种矿物也有生成早晚的不同。凡经过一定时间间隔，介质和生成条件发生改变或生长经过中断时，其前后所生成的同种矿物，属于两个世代。

不同世代的同种矿物，由于其成矿溶液和形成时的物理化学条件的不同，因而表现在矿物中的微量元素、类质同像混入物、颜色以及晶体中所出现的单形和习性等，均将发生

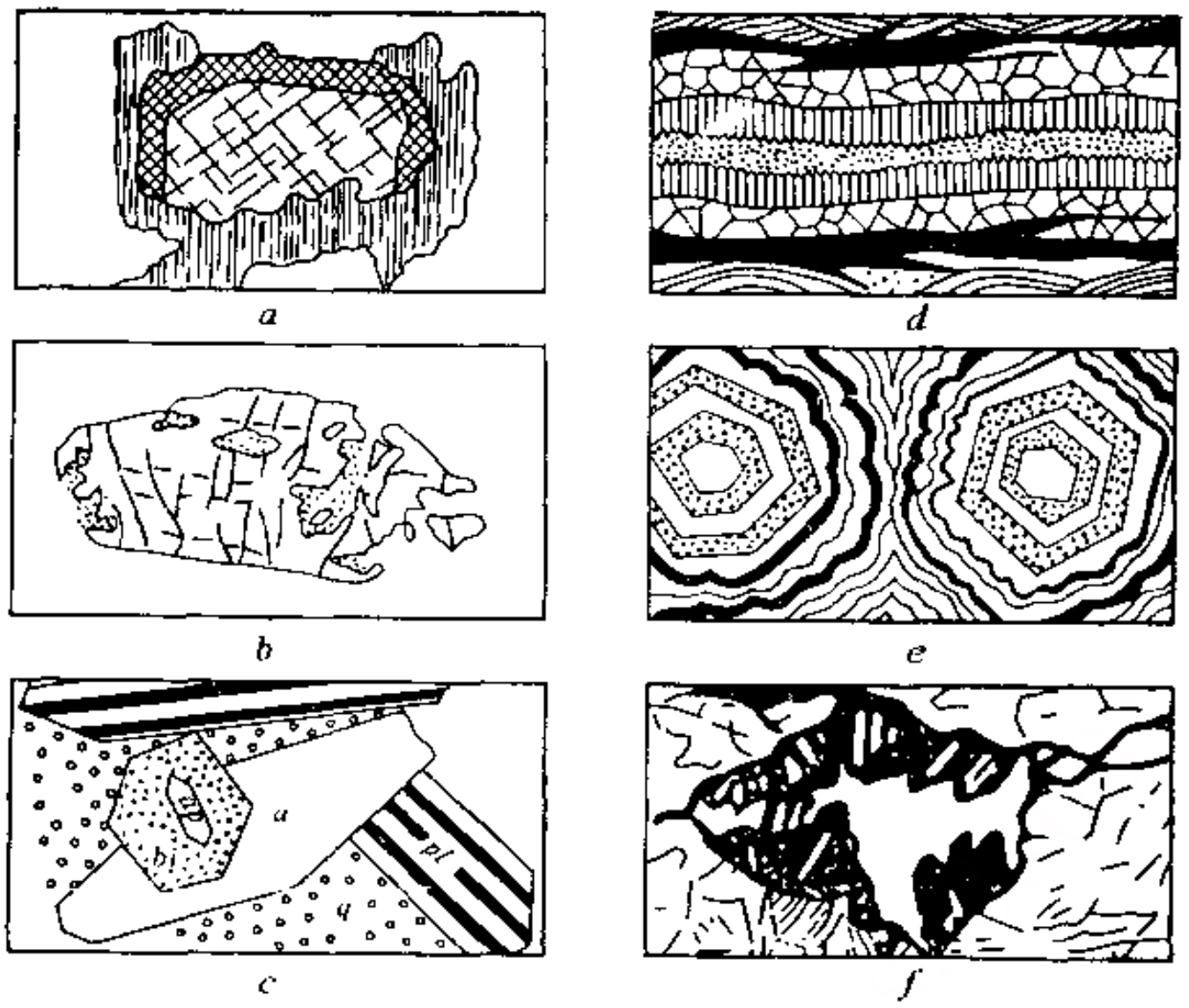



图 Ⅱ—5—6 矿物生成顺序的标志

*a*. 包围；*b*. 交代；*c*. 自形程度；*d*. 对称条带构造；*e*. 环带构造；*f*. 晶洞

某些差异，尽管其差异可能极小。例如我国某地热液矿床中的萤石，具有三个不同的世代，其特征见表Ⅱ—5—1。

确定矿物的世代除根据矿物本身化学成分、物理性质和晶体形态以外，必须考虑矿物的产状以及与其它矿物的共生关系。

表 Ⅱ—5—1 某地不同世代的萤石的特征对比

| 世　代 | 晶　形 | 颜　色 | 气液包裹体均匀化温度 |
|---|---|---|---|
| 第一世代 | 八面体与菱形十二面体聚形，二者发育程度相似 | 暗紫色或烟紫色，发萤光 | 330℃ |
| 第二世代 | 菱形十二面体与八面体聚形，但以前者发育为主 | 中心为浅绿色或浅紫色，边缘为暗紫色 | 300—330℃ |
| 第三世代 | 立方体或立方体与菱形十二面体聚形，但以立方体为主 | 浅绿色、白色、无色，透明或不透明 | 300℃ |

**2. 矿物的组合、共生和伴生**

一个矿床的形成往往不是一次完成的，常经历很长时间，并在这个长时期内又有好几个阶段。

不管生成时间先后，只要在空间上共同存在的不同矿物就称为一个矿物组合。同一成

因、同一成矿期（或成矿阶段）的矿物组合称为共生组合。共生的矿物或者是同时生成、或者由同一次来源的成矿溶液依次析出的。

不同成因或成矿期（或成矿阶段）的矿物组合称为伴生组合。由于同一空间内，可能先后有几个成矿作用重叠发生，因此在一块矿石上，常有不同成分、先后生成的多种矿物共生、伴生在一起而趋于复杂化。

矿物共生组合的研究不仅在研究矿物成因上具有重大的意义，而且在指导找矿勘探上也同样具有重要意义。此外，在矿物鉴定上也很需要矿物共生组合的知识。

## 四、矿物的变化

矿物形成之后，在后续的地质作用过程中，由于物理化学条件的改变，使矿物的成分和结构变化而形成新的矿物。例如：

在风化作用中，钾长石变为高岭石：

$$4K[AlSi_3O_8] + 4H_2O + 2CO_2 \longrightarrow Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 + 8SiO_2 + 2K_2CO_3$$

高岭石在区域变质作用中，发生去水作用变为叶蜡石：

$$\underset{\text{高岭石}}{Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8} + \underset{\text{石英}}{4\,SiO_2} \xrightarrow{310\text{—}390℃} \underset{\text{叶蜡石}}{2\,Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2} + 2\,H_2O$$

若变质作用温度继续升高，叶蜡石可变为蓝晶石（压力较大时）或红柱石（压力较小时）。

$$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \xrightarrow{410\text{—}430℃} \underset{\text{蓝晶石(红柱石)}}{Al_2SiO_5} + 3\,\underset{\text{石英}}{SiO_2} + H_2O$$

矿物的变化还表现在因交代作用而形成假像、经同质多像转变而形成副像以及晶质化和非晶质化等。以下作简要叙述。

假像与副像　已经形成的矿物与某种熔体或溶液发生化学反应，引起成分上的交换，使原来的矿物转变为新的矿物，这种作用称为交代作用。交代作用通常沿矿物的边缘、裂隙、解理开始进行，若交代强烈时，原来的矿物可全部被新形成的矿物所代替。当交代后矿物成分已完全转变为新的矿物，但仍保留原矿物的外形，此现象称为假像。属于交代成因的称为交代假像，如褐铁矿呈黄铁矿假像或称假像褐铁矿。还有一种假像称充填假像，是由于原矿物溶解后残留下来具原矿物晶形的空洞，被后来的矿液充填而形成的。这种假像一般少见，有时很难与交代假像相区分。

矿物发生同质多像转变后，新的矿物仍保留原矿物的外形，称为副像。实际上是一种特殊的假像。如高温石英（$\beta$-$SiO_2$、六方晶系）变为低温石英（$\alpha$-$SiO_2$、三方晶系），仍保留前者的六方双锥外形。

晶质化与非晶质化　一些非晶质矿物在漫长的地质年代中逐渐变为结晶质，称为晶质化或脱玻化。如蛋白石转变为石英；火山熔岩因快速冷却而形成非晶质的火山玻璃，经历漫长的地质年代后，逐渐脱玻化成为长石、石英等结晶质矿物。

与晶质化现象相反，一些晶质矿物因获得某种能量而使晶格发生破坏，转变为非晶质矿物，称为非晶质化或玻璃化。非晶质化的矿物称为变生矿物。例如晶质的锆石因含放射性元素，由于放射性元素蜕变，放出能量（$\alpha$-射线）而非晶质化变为变生矿物水锆石，与此同时矿物的一系列物理性质也随之变化。

# 第六章　矿物的分析测试方法

在矿物学工作中，正确选择和使用分析测试方法非常重要。它们可以准确地确定矿物种属和对矿物的成分、结构、形态、物理性质作深入研究。它们是进行矿物学理论和实际应用研究的重要环节。

肉眼观察和鉴别矿物，对岩矿地质工作者来说，是一项极为重要的基本技能。通常是在肉眼鉴定的基础上，根据矿物的特性和研究目的，提出恰当的分析项目，正确选择测试方法，这是一项非常重要的基础工作。

在制定测试分析工作计划时，应对各种测试方法的基本原理，尤其是测定精度，分析经费，工作效率和制样要求等要有足够的了解，以达到设计合理、有效、经济。表Ⅱ—6—1列出各种分析测试方法的主要研究内容，供初学者参用。

表 Ⅱ—6—1　各种分析测试方法的主要研究内容

| 测试方法 \ 研究内容 | 化学成分 | 晶体结构 | 晶体形貌 | 物理性质 | 物相鉴定 |
|---|---|---|---|---|---|
| 化学分析 | ○ | | | | |
| 发射光谱分析 | ○ | | | | |
| 原子吸收光谱分析 | ○ | | | | |
| X射线荧光光谱分析 | ○ | | | | |
| 极谱分析 | ○ | | | | |
| 电子探针分析 | ○ | | | | |
| 电子显微镜（透射.扫描） | ○ | ○ | ○ | | ○ |
| X射线分析（单晶,粉晶） | | ○ | | | ○ |
| 红外吸收光谱 | | ○ | | | ○ |
| 穆斯堡尔谱 | | ○ | | | |
| 隧道显微镜 | | ○ | ○ | | |
| 测角法 | | | ○ | | ○ |
| 相衬显微镜 | | | ○ | | |
| 偏光显微镜 | | | | ○ | ○ |
| 反光显微镜 | | | | ○ | ○ |
| 发光分析 | | | | ○ | |
| 热电系数分析 | | | | ○ | |
| 热分析 | | | | ○ | ○ |

本章将对矿物样品的采集、分选以及一些重要的测试方法，如化学分析、光谱类分析、电子探针分析、电子显微镜分析、X射线分析、相衬显微镜、热分析等作简要介绍。

## 一、矿物样品的采集及分选

### 1．样品的采集

矿物样品的采集应注意其代表性和目的性。首先根据矿物的分布情况及均匀程度采集

适当大小规格的手标本，用以研究矿物的宏观及微观特征、结构构造特点以及矿物生成顺序、共生组合，并了解颗粒大小及相嵌关系等。此外，还需要采集用于测定化学成分、内部结构、形态及物理性质等方面的样品。对于晶形完好的矿物标本，在采集时应特别小心保护，切勿损坏。

2．矿物分选

测试某种矿物时，往往需要将该矿物从集合体中挑选出来。样品纯净的程度，直接涉及测试结果的精度。

分选矿物时，常常需要碎样，使待测矿物与其它矿物分离。在碎样之前，首先要选择有代表性的岩石或矿石，磨制成薄片或光片，在偏光或反光显微镜下确定待测矿物的粒度，以确定破碎的粒级和碎样方法。样品破碎后需要清洗，除去颗粒表面的粉尘，然后进行筛分，将样品分成若干粒级，这样可查明不同粒级的待测矿物含量和粒度大小，并了解矿物单体解离的程度，同时有利于淘洗和分选。

分选时，如果待测矿物颗粒大，含量高，用量少时，可在双目镜下用针逐一挑出；如果粒度小，待测矿物含量少，且用量大时，则可以根据矿物的物理性质，采用不同方法分选。其分选程序一般是：淘洗、摇床分选、磁选、电磁选、重液分选和介电分选等。当然，不同的矿物其分选流程是有差异的。经过上述各种方法分选出来的单矿物样品，为保证精度，最后必须经过双目镜下的检查和挑选，以达到精样要求。

## 二、化学分析

化学分析方法是以化学反应定律为基础，对样品的化学组成进行定性的和定量的系统分析。由于化学分析通常是在溶液中进行化学反应的分析方法，故又称“湿法分析”。它包括重量法、容量法和比色法。前两者是经典的分析方法，检测下限较高，只适用于常量组分的测定，比色法由于应用了分离、富集技术及高灵敏显色剂，可用于部分微量元素的测定。

化学分析特点是精度高，但周期长，样品用量较大，不适宜大量样品快速分析。

## 三、光谱类分析

光谱类分析是应用仪器分析方法检测样品中元素的含量。可用于元素分析的光谱类分析方法很多，目前我国以使用发射光谱分析、原子吸收光谱分析、X射线荧光光谱分析等较为普遍。它们的特点是灵敏、快速、检测下限低，可检测样品中微量元素的组分，而且样品用量较少，但含量大于3%者精度不够高。因此，在选择分析方法时，应注意检测下限和精密度。

检测下限（又称相对灵敏度）指分析方法在某一确定条件下能够可靠地检测出样品中元素的最低含量（ppm或ppb）❶。显然，检测下限与不同的分析方法或同一分析方法，使用不同的分析程序有关。

---

❶ ppm($10^{-6}$或$10^{-4}$%)；ppb($10^{-9}$或$10^{-7}$%)。

精密度（又称再现性或重现性）指某一样品在相同条件下多次观测，各数据彼此接近的程度。通常用两次分析值（$C_1$和$C_2$）的相对误差来衡量分析数值的精密度。即

$$\text{相对误差}RE\% = \frac{C_2 - C_1}{(C_1 + C_2)/2} \times 100\%$$

常量元素（含量大于或等于0.1%）分析中，根据要求达到分析相对误差的大小，对分析数据的精密度作如下划分：

| | |
|---|---|
| 定量分析 | $RE\% < \pm 5\%$ |
| 近似定量分析 | $RE\% \pm (5—20)\%$ |
| 半定量分析 | $RE\% (20—50)\%$ |
| 定性分析 | $RE\% > \pm 100\%$ |

定量分析要求主要是对常量组分测定而言的，微量组分测定要达到小于±5%的相对误差则比较困难。

用光谱仪测定样品其基本原理概括起来是：应用某种试剂或能量（热、电、粒子能等）对样品施加作用或“刺激”，由此样品发生反应，如产生颜色、发光，产生电位或电流，发射粒子等，应用敏感元件——光电池、敏感膜、闪烁计数器等，接收这些反应讯号，经电路放大、运算，显示成肉眼可见讯号。感光板、表头、数字显示器，荧光屏或打印机等都是显示输出装置。光谱分析的流程可由图Ⅱ—6—1方框图简示之。各种光谱法可能检测的元素列于表Ⅱ—6—2。

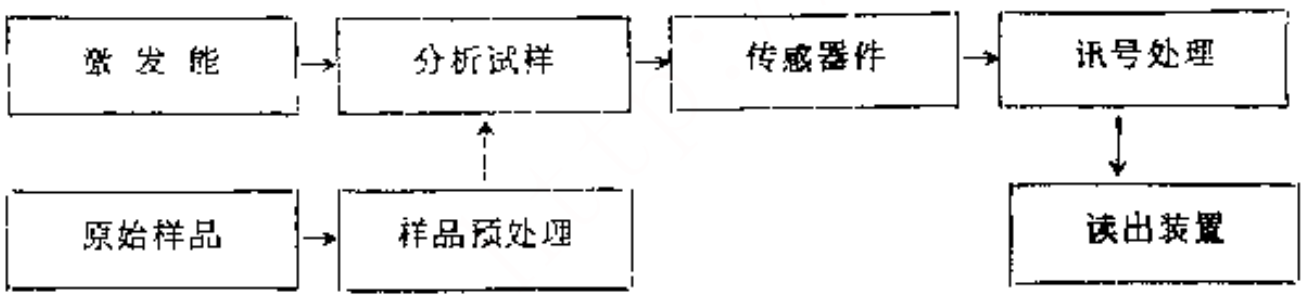



图 Ⅱ—6—1 光谱分析流程方框图

表 Ⅱ—6—2 各种光谱法可能检测的元素

| 方法 | 元素 |
|---|---|
| 发射光谱法 (ES) | Ag、As、B、Ba、Be、Bi、(Cd)、Ce、Co、Cr、Cs、Cu、Ge、In、La、(Li)、Mn、Mo、Nb、Ni、(P)、Pb、(Sb)、Sc、Sn、Sr、(Th)、Ti、Tl、V、Y、Yb、Zn、Zr |
| 原子吸收光谱法 (AA) | Ag、As、Ba、(Be)、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Hg、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Sb、Sr、(Y)、Zn |
| X射线荧光光谱法 (XRF) | Ba、Co、Cu、La、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、Y、Zn、Zr和Si、Al、Mg、Ca、Ti、Na、K |
| 原子荧光光谱法 (AF) | As、Bi、Hg、Sb |
| 极谱分析 (POL) | As、Be、Bi、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Rb、Sr、Th、Ti、W、Y、Zn、Zr |

注：元素之下有横线者表示重要的测试方法；有括号者表示不常用的方法。

## 四、电子探针分析

电子探针X射线显微分析仪，简称电子探针。它是通过聚焦得很细的高能量电子束（1μm左右）轰击样品表面，用X射线分光谱仪测量其产生的特征X射线的波长与强度，或用半导体探测器的能量色散方法，对样品上被测的微小区域所含的元素进行定性和定量分析。样品无论是颗粒，还是薄片、光片，都可以进行非破坏性的分析。

电子探针基本上由电子光学系统、光学显微镜、X射线分光谱仪和图象显示系统四大部分组成。此外，还配有真空系统、自动记录系统及样品台等（图Ⅱ—6—2）。其中测定样

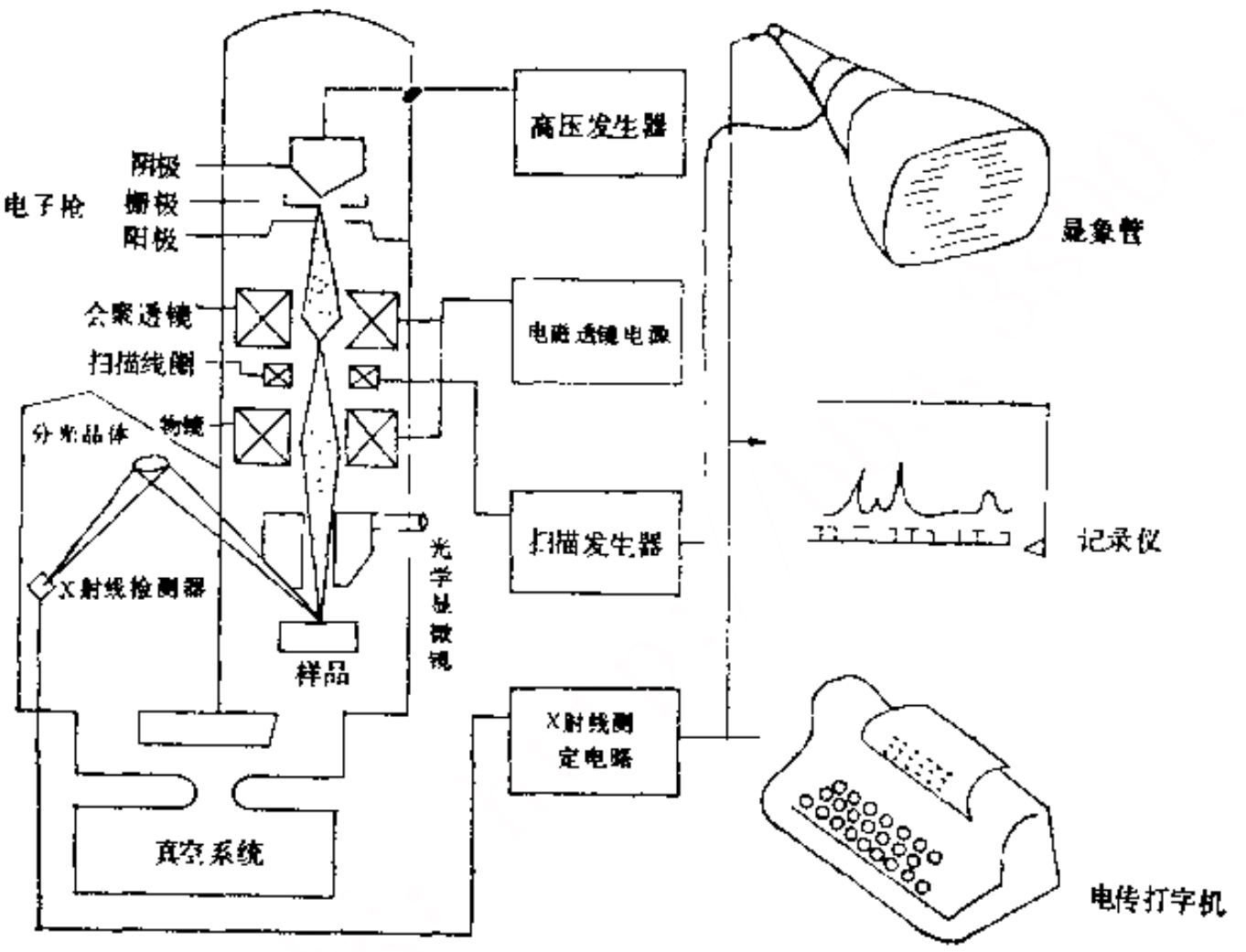
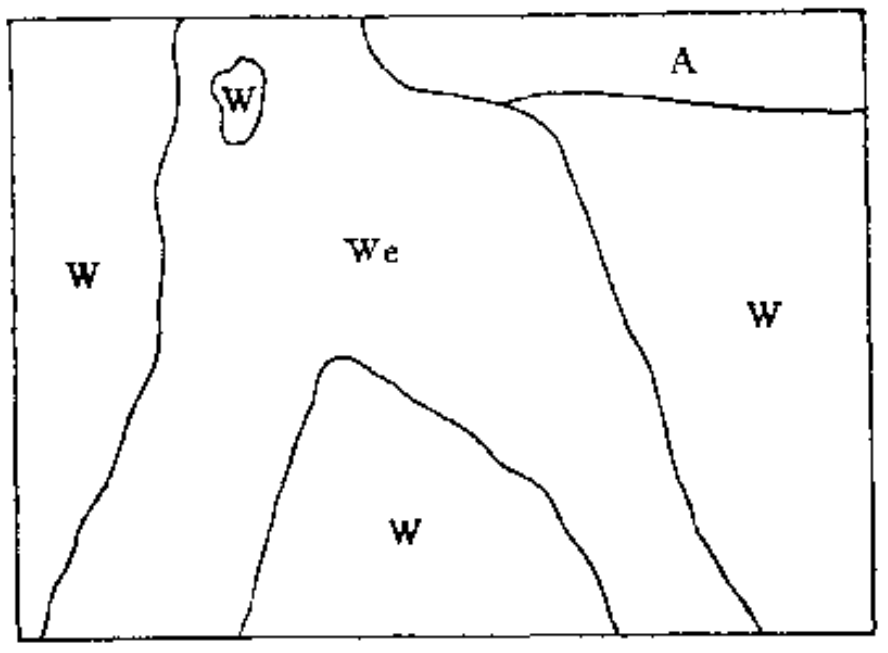


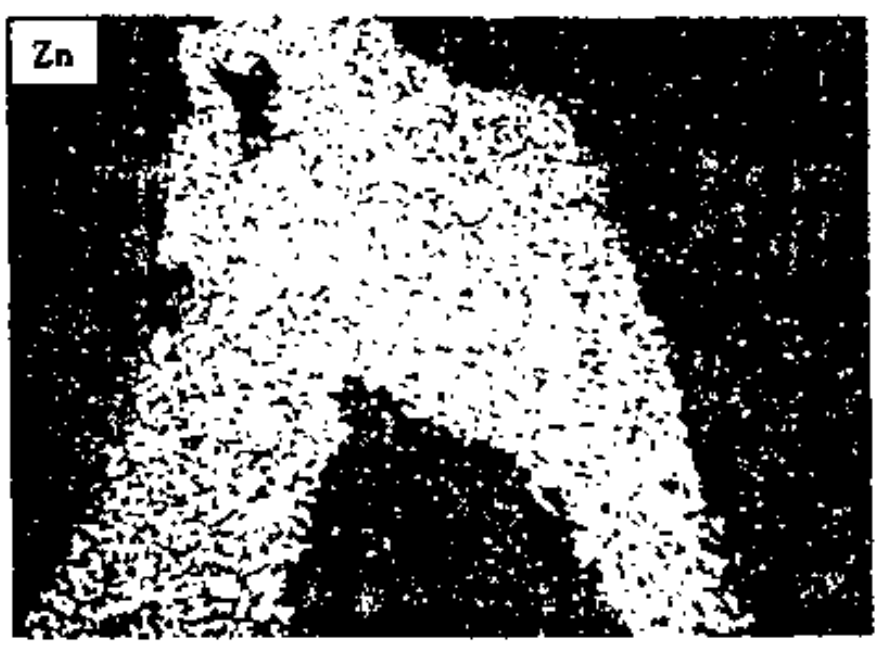

图 Ⅱ—6—2 电子探针结构示意图

品成分的可分为X射线波谱仪和X射线能谱仪，过去电子探针只采用前者，因为它分辨率高，精度高，但速度慢。现代新型电子探针一般两者皆用。能谱分析方法可作多元素的快速定性和定量分析，但精度较前者差。

电子探针可测量元素的范围为 $^{4}Be$—$^{92}U$。灵敏度按统计观点估计达十万分之三，实际上，其相对灵敏度接近万分之一至万分之五。一般分析区内某元素的含量达$10^{-14}$g就可感知。测定直径一般最小为1μm，最大为500μm。它不仅能定点作定性或定量分析，还可以作线扫描和面扫描来研究元素的含量和存在形式。线扫描是电子束沿直线方向扫描，测定几种元素在该直线方向上相对浓度的变化（称浓度分布曲线）。面扫描是电子束在样品表面扫描，即可在荧屏上直接观察并拍摄到该元素的种类、分布和含量（照片中白色亮点的稠密程度表示元素的浓度）。图Ⅱ—6—3是共生矿物硅锌矿、硅灰石和钙铁榴石的面扫描图像，表明Zn是硅锌矿的主要组分，其它矿物不含Zn；Ca是硅灰石和钙铁榴石的主要成分，而硅锌矿不含Ca；Fe只存在于钙铁榴石中；Mn在硅锌矿中含量少(约含MnO1%)，




*a*



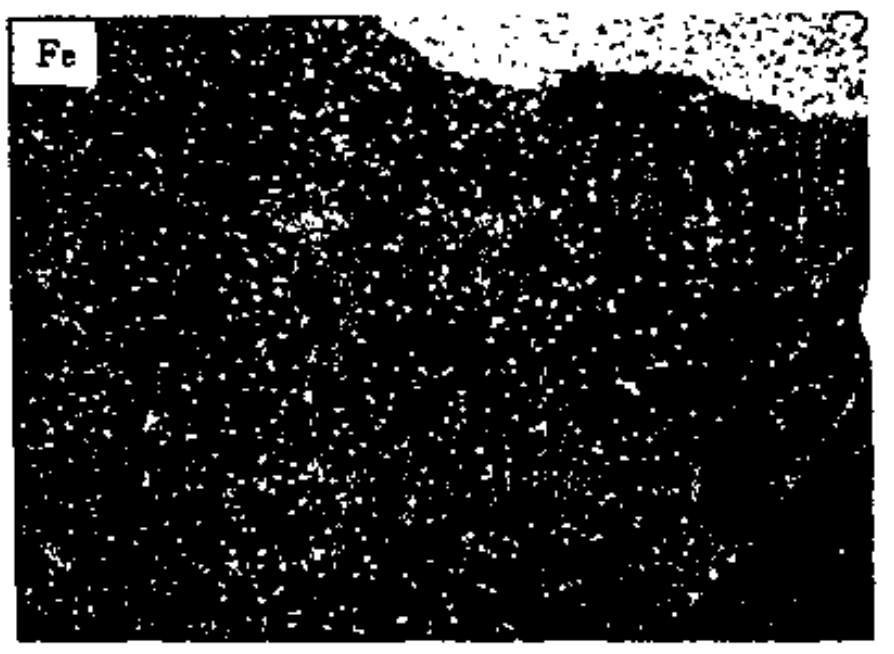

*b*




*c*




*d*




*e*

图 Ⅱ—6—3 共生矿物硅锌矿（We）、硅灰石（W）和钙铁榴石（A）的电子探针面扫描图像

*a* 共生矿物的分布；*b*、*c*、*d*、*e* 依次为 Zn、Ca、Mn、Fe 元素的面扫描图像

在钙铁榴石和硅灰石中含量较多（约含 MnO 4%），在硅灰石中，小范围显得较亮，是钙蔷薇辉石出溶引起（约含 MnO12%）。目前，电子探针已卓有成效地应用于矿物的鉴定和研究等各个方面。

值得注意，电子探针一个点的分析值只能代表微区的成分，并不是整个矿物颗粒的成

分，更不能用来说以某工作地区该矿物的总体成分。因为在矿物中组分的分布是不均一的，不能“以点代面”。然而，这个问题往往被忽视，把微区分析值与单矿物全分析值等同看待，这是不合适的。如果某矿物的成分比较均一，一个点的分析值才有可能近似地反映该矿物的单体成分。一般来说，矿物颗粒破碎得越细，越容易达到均匀，因为它能增加不同矿物的分离程度，但对微米级不均匀性的矿物实体来说，用破碎方法也是无济于事的。此时，若用一个点分析的数值讨论问题，容易带来较大的片面性，只有采用适当的多点测量，以重现率高的点为依据讨论矿物成分的特征和变化，才能得到一个较全面的概念。此外，用电子探针只能查明元素的种类、分布状况，在规定方向（直线）上元素分布量的变化及各元素对含量的相关关系。但电子探针对查明混入元素在矿物中的存在形式的能力是有限的。它能分析已构成足够大小的矿物相的机械混入物，而对以类质同像混入物形式存在的元素，电子探针是无能为力的。要解决这个问题，必须用综合的手段。应当指出：根据在电子探针面扫描图像上，将分布均匀的混入元素视为类质同像混入物的依据是不够充分的，因为混入元素的均匀分布，并不都是因为呈类质同像形式所引起，还可以由固溶体分解而高度离散所致。而现代电子探针的分辨率（约 7.0 nm），还不能区分它们，需要用高分辨的透射电镜（分辨率达 0.5—1nm，相当于 2—3 个单位晶胞）、红外光谱分析、X射线结构分析等方法相互配合，才能解决混入元素在矿物中存在的形式。

电子探针分析法对发现和鉴定新矿物种属起了重要的作用。这是由于电子探针在微区测试方面具有特效，因而对于难以分选的细小矿物进行鉴定和分析提供了有利条件。如对一些细微的铂族元素矿物、细小硫化物、硒化物、碲化物的鉴定都很有成效。

总之，电子探针在地质科学领域中已发挥了巨大作用，但是它不能代替一切。对矿物的鉴定仍然需要结合显微镜下的光学性质、物理性质、形态特征的研究和其它方面的研究。电子探针也有它的局限性。例如：它不能直接测定水（$H_2O$、OH）的含量；对 Fe 只能测定总 Fe含量，不能分别测出 $Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$等。

对电子探针分析样品送样的要求：样品必须是导电体。若试样为不导电物质，则需将样品置于真空喷涂装置上涂上一薄层导电物质（如喷碳），但这样往往会产生难于避免的分析误差，同时也影响正确寻找预定的分析位置。样品表面必需尽量平坦和光滑，未经磨光的样品最多只能取得定性分析资料，因为样品表面不平，会导致电子激发样品产生的X射线被样品凸起部分所阻挡，所得X射线强度会减低，影响分析的精度。

## 五、电子显微镜观测

电子显微镜包括透射电子显微镜（简称透射电镜）和扫描电子显微镜（简称扫描电镜）。它们和电子探针一样，都是用电子束激发样品的微区而产生各种信息，然后将这些信息加以收集、处理、放大，转换成各种图像、图谱或强度数据等，从而直接观察到样品的形貌，分析成分和结构。然而，透射和扫描电镜其成象原理、功能和制样等是不相同的。

**透射电镜**：是用高能的电子流聚焦成微细的电子束，与试样物质相互作用产生透射电子，进行高分辨的矿物形貌观察，用电子衍射花样进行晶体结构分析和用能谱仪（或波谱仪）进行成分分析的一种高分辨率、高放大倍数的电子显微镜。其功能是能够在同一试样

上作形貌观察，结构和成分分析。

透射电镜结构主要由电子枪、电磁透镜（聚光系统）、成像系统、显像部分、真空系统、电源部分及各种附件组成。从结构上它与普通光学显微镜相似，只是光学显微镜用可见光作光源，在空气介质中工作，聚光系统是玻璃透镜，最高放大倍数为1000倍左右，有效分辨率为0.2μm；而透射电镜则用电子束作射线源，由于电子波长很短，其分辨本领很高，为减少运动电子能量损失，在真空下工作，并采用双电磁透镜聚焦，以提高电子束强度和物镜成像后的亮度，放大倍数由几百倍到200万倍，分辨率达0.7—1nm，可观察晶格像、位错、晶体缺陷等微细结构的变化。图Ⅱ—6—4为电气石的高分辨透射电子图像(晶格像)。透射电镜的实验技术，要求制备极薄(100—200nm)的透明样品，目前主要通过离子减薄制样技术获得。

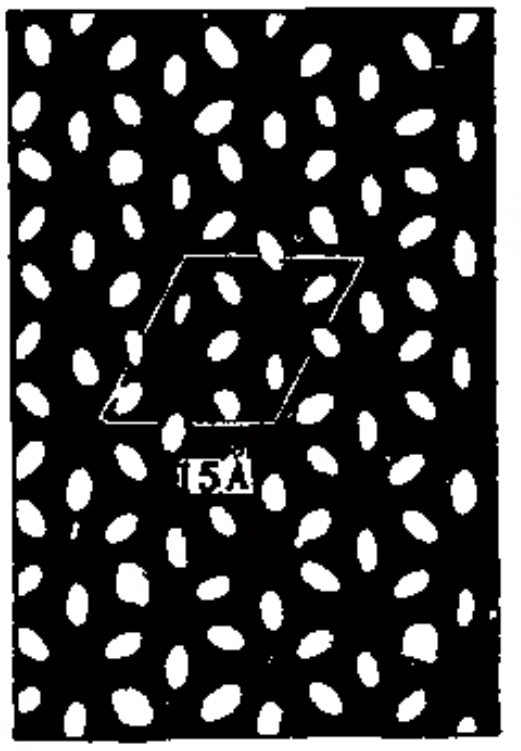



图 Ⅱ—6—4 电气石透射电子图像，平行四边形为单位晶胞

扫描电镜：是用细聚焦电子束在试样表面扫描时激发产生二次电子（辅有背散射电子、吸收电子和特征X射线），经收集、处理、放大后成二次电子像，从而获得样品表面的三维立体图像。扫描电镜主要功能是进行高分辨的微形貌观察，并辅以点、线、面扫描，能快速确定微区多元素组分的定性或定量分析。

目前扫描电镜普遍的分辨率是4—7 nm，放大倍数可从10倍到30万倍，中间连续可调，图像清晰，立体感强。扫描电镜制样简单，对具导电性样品，不必经过加工，只要其大小不大于样品座即可；对于非导电性样品，需在表面喷镀5—20 nm厚导电膜，通常是用二次电子发射系数高的金或碳喷镀（习惯称镀金或镀碳）。

## 六、X射线分析

本方法在矿物晶体结构分析、矿物鉴定和研究等方面起了极其重要的作用，并已广泛使用在各个领域里，为不可缺少的常规手段。

### 1. X射线的产生

X射线是一种波长很短的电磁波，其波长为0.01—1 nm。在实验室里它是通过X射线管产生的。

X射线管的示意图如图Ⅱ—6—5。它是一个圆柱状的真空管，管中有两个金属电极。阴极由钨丝卷成螺旋状，由两根导线通入电流加热，使钨丝周围产生大量的自由电子，在阴极和阳极之间加以高电压（30—50kV），使自由电子向阳极高速移动；阳极为某种金属磨光面（靶），当它受到来自阴极的高速自由电子的轰击时，电子的能量大部分变为热能，一部分变为光能由靶面射出X射线。

### 2. X射线在晶体中的衍射

X射线射入晶体之后可以产生多种现象。对于研究晶体结构而言，最重要的是衍射现

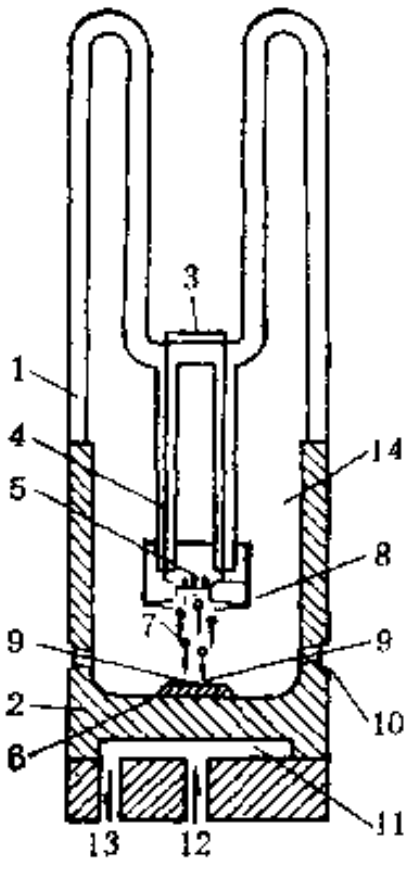



图 Ⅱ—6—5 X射线管的剖面示意图

1.绝缘玻璃管；2.铜管防护套；3.接高压电缆插头；4.灯丝导线；5.灯丝（阴极）；6.靶（阳极）；7.电子；8.阴极聚焦罩；9.X射线；10.窗口；11.冷却水管；12.进水；13.出水；14.真空

象。

图Ⅱ—6—6表示当X射线$S_0$照射晶体$K$时，在照相底片F上可以发现除透射线所造成的斑点0外，还有衍射线$S_1$、$S_2$等所造成的1、2等斑点。

这里因为射入晶体的X射线（称原始X射线$S_0$），引起了晶体中原子的电子振动，振动着的电子因而发出X射线。这样一来，每个原子就作为一个新的X射线光源向四周发射X射线，这种射线称次生X射线（如$S_1$、$S_2$）。它具有与原始X射线相同的波长，但其强度却非常弱，就单一原子而言，其次生X射线的强度是微不足道的，但在晶体中存在着周期重复的原子，由这些原子所产生的次生X射线会发生干涉现象，其结果可以使次生X射线相互叠加（增强），或相互抵消（减弱）。从光学中知道，干涉现象是由子不同光源射出的光线之间存在行程差（Δ）而引起的，只有当行程差等于波长的整数倍（$\Delta = n\lambda$，$n$为整数）时，光波才能互相叠加，其余情况下将减弱、抵消。因此，晶体中各原子所射出的次生X射线在不同方向上具有不同的行程差，只有在某些方向上行程差等于波长整数倍时，才成为衍射线，从而可使胶片感光。在底片上围绕着中心斑点0出现一些较小的斑点，它们就是由衍射线造成。

衍射方向服从布拉格方程式。

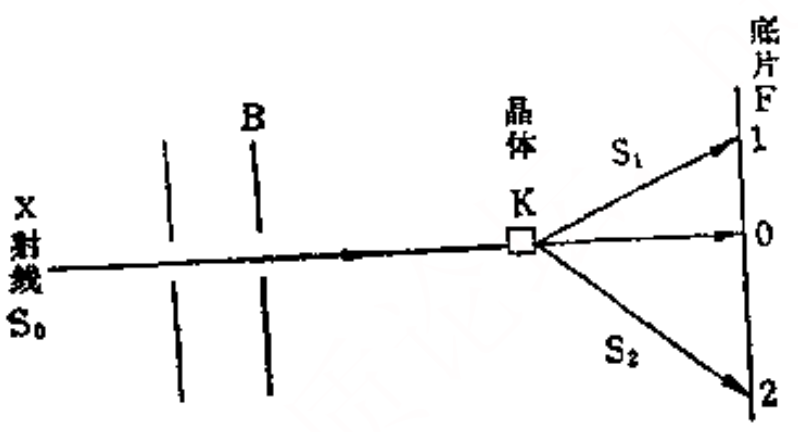



图 Ⅱ—6—6 X射线通过晶体时的衍射

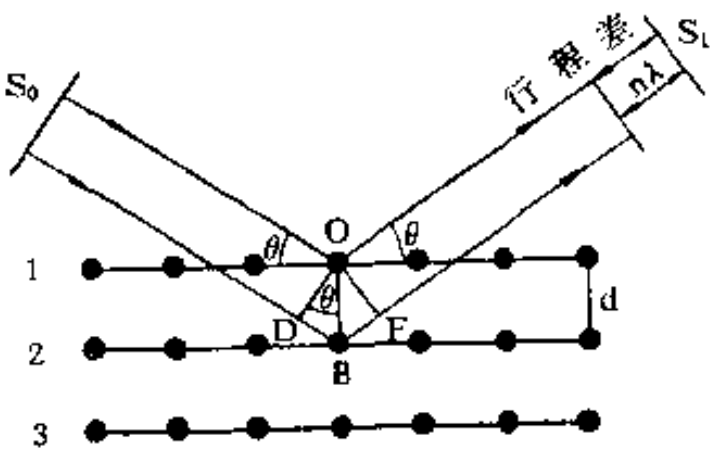



图 Ⅱ—6—7 面网对X射线的衍射

在图Ⅱ—6—7中各点代表晶体中相当的原子，面网1、2、3、是一组平行的面网，面网间距为$d$，波长为$\lambda$的原始X射线$S_0$沿着与面网成$\theta$角（掠射角）的方向射入，并在$S_1$方向产生“反射”。产生“反射”的条件是相邻面网所“反射”的X射线的行程差等于波长的整数倍。

由图可以看出，由面网2衍射的X射线比由面网1衍射的X射线要多走DB+BF一段距离，即由相邻面网在$S_1$方向衍射的X射线的行程差等于DB+BF，它等于$2d\sin\theta$，既然在$S_1$方向能产生衍射，则这一段行程差必等于波长$\lambda$的整数，即：

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

式中 $n$ = 1、2、3……等整数，称为“反射”的级次。这一方程式即布拉格方程式。

布拉格方程式略经转换，可以写成：

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{hkl}}$$

式中$d_{hkl}$为面网（$hkl$）的面网间距，$\theta_{hkl}$为面网（$hkl$）的掠射角，$\lambda$为波长。

**3．X射线分析的基本方法**

X射线分析的具体方法种类繁多。为了进行晶体种别的鉴定、求晶胞参数、测定空间群或进一步确定晶体结构中原子的排布等不同的目的，可分别采用不同的实验分析方法。其基本方法有粉晶（多晶）分析和单晶分析两种：

（1）粉晶分析

粉晶分析是采用粉末状多晶为样品，故又称粉末法。按照分析技术的不同，又分：粉晶照相法和粉晶衍射仪法。

1）粉晶照相法

它是利用X射线的照相效应，用感光底片来记录粉末样品所产生的衍射线。这种照相方法是德拜（Debye）与雪莱（Scherrer）于1916年发明的。用此法拍摄的粉末照片叫德拜图。这一方法的简要工作过程如下。

将粉末粘在很细的玻璃丝上，制成直径为0.2—0.5mm，长约10mm左右的粉末柱，安装在照相机的样品座上。X射线垂直粉末柱射入，照相过程中，粉末柱是转动的。底片为长条形，环绕粉末柱安装，拍摄好的粉末照片展开后是一张具有很多对弧线的底片（图Ⅱ—6—8）。

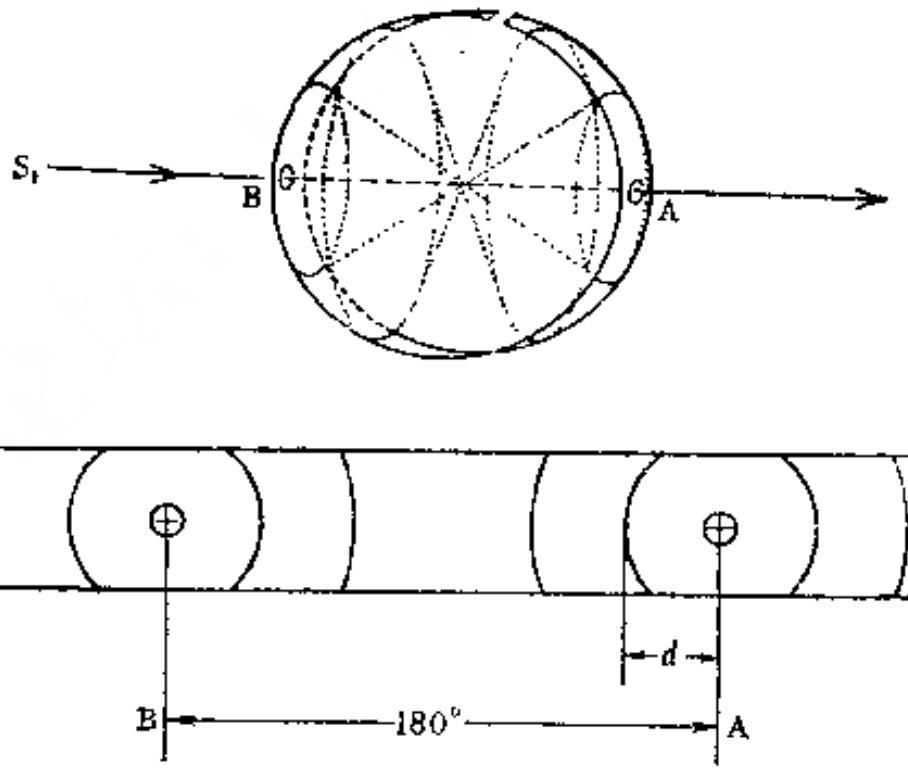



图 Ⅱ—6—8 粉末照相时底片的安装和德拜图

① 德拜图上弧线的形成和含义

由于粉末柱中有上亿个小晶体，它们有各种不同的取向，而且在照相过程中粉末柱在旋转着，所以任何面网都有可能以各种取向与入射的X射线相交。但要使某组面网得到“反射”，则必须符合布拉格方程式，即

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$$

如图Ⅱ—6—9所示，如果有一个颗粒的（100）面网（$l_{100}$—$l_{100}$）与原始X射线以$\theta_{100}$相交可以产生$S_{100}$"反射"，则在粉末柱中一定还可以找到另一个颗粒的(100) 面网（$l'_{100}$—$l'_{100}$）与$S_0$以$\theta_{100}$相交产生$S'_{100}$衍射。$S_{100}$或$S'_{100}$与$S_0$的交角为$2\theta$（称衍射角）。设想（100)面网以$S_0$为轴旋转一周（粉末柱在旋转，同时其中有上亿个不同取向的小晶体，它们的（100）面网以$\theta_{100}$与$S_0$相交，与(100)面网以$S_0$为轴旋转一周情况相当)，则此面网的衍射线将构成一个以$S_0$为轴的圆锥，圆锥顶角为$4\theta_{100}$。

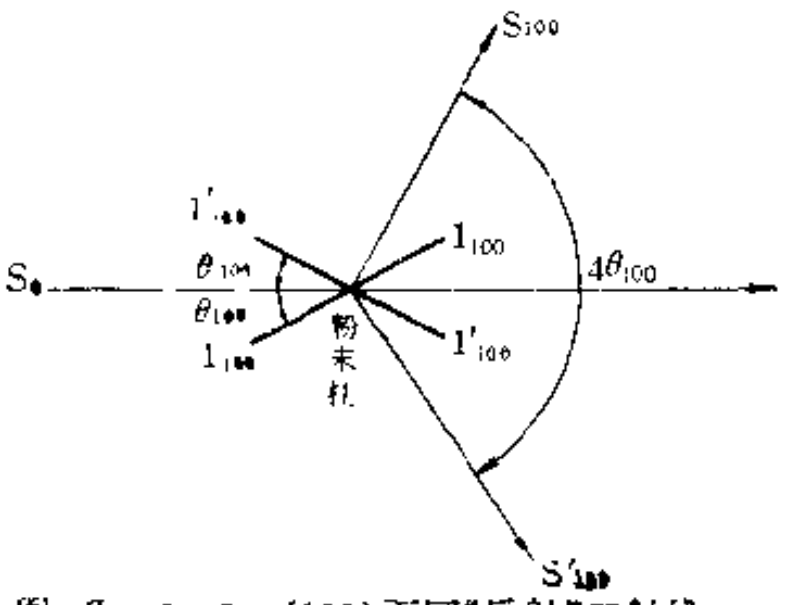


图 Ⅱ—6—9 (100)面网"反射"X射线所形成的圆锥

同理，粉末柱的晶粒中还有另外一些面网，它们各具有另外的一些$d$值，如$d_{110}$、$d_{111}$……等。它们的"反射"线也形成圆锥，不过这些圆锥的顶角各有不同，如$4\theta_{110}$、$4\theta_{111}$……等（图Ⅱ—6—10)。当$4\theta=180°$，则圆锥面变为一个平面，$4\theta<180°$时称为低角度，其喇叭口朝向入射线前进的方向，$4\theta>180°$时称为高角度，其喇叭口的方向与前者相反。

如果底片为一宽阔的平面并垂直原始X射线安装，则衍射线在底片上构成许多同心圆（图Ⅱ—6—11)。一般为了节省底片和记录更多的衍射线，底片做成长条形，并环绕粉末柱安装（图Ⅱ—6—8)，则衍射圆锥在底片上显示为一对对的弧线，每一对弧线代表一组面网，每对弧的距离相当于$4\theta_{hkl}$所张开的弧长。

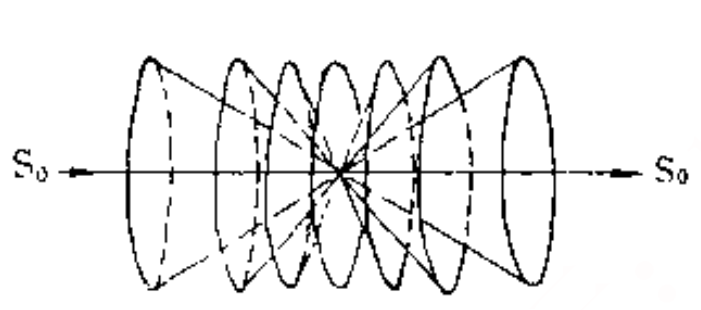


图 Ⅱ—6—10 粉末柱衍射线形成一套圆锥

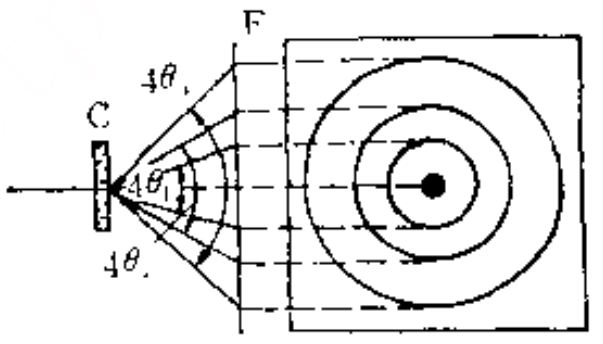


图 Ⅱ—6—11 粉末柱衍射线的一套圆锥与平板状底片的交线为同心圆

② 衍射数据

衍射数据是指面网间距$d$和衍射线的相对强度$I/I_0$。它们的大小、强弱受晶体内部结构的影响，面网间距取决于晶体常数，而衍射线的强度则取决于原子的种类及它在晶体中的排列方式。德拜图可获得这两项数据，通过用直尺测量德拜图上每对弧线的距离，求出各自的$\theta_{hkl}$，然后再换算成$d_{hkl}$。此外，也可以用$d$尺直接测量出$d_{hkl}$值；根据弧线的里度，用肉眼估计各衍射线的相对强度。获得衍射数据后，使用鉴定表（JCPDS卡片或其它专门关于矿物的X射线鉴定表)，与其中标准衍射数据对比，即可作出矿物鉴定。

2）粉晶衍射仪法

它是利用X射线的电离效应或荧光效应，用幅射探测器和计数器来测定并记录衍射线的方向和强度。用此法获得的图谱叫衍射图。

衍射仪法是自动记录的。按计数器所测的衍射强弱，自动画出相应的衍射峰和背景（图Ⅱ—6—12），其中每一个衍射峰代表一组面网。每一组面网的面网间距直接打印在峰之上；它的衍射强度与峰高成正比，衍射图不但可获得相对强度（以最强峰的强度作为100，然后与其它各个衍射峰之间进行对比，确定相对强度），还可以测定绝对强度；衍射峰所对应的$2\theta$值在谱线下方对应标出。图Ⅱ—6—12中，最高（强）的衍射峰$d=2.883$，$I/I_0=100$，$2\theta=31.01°$。因此，根据衍射图提供的数据，可以进行矿物鉴定。

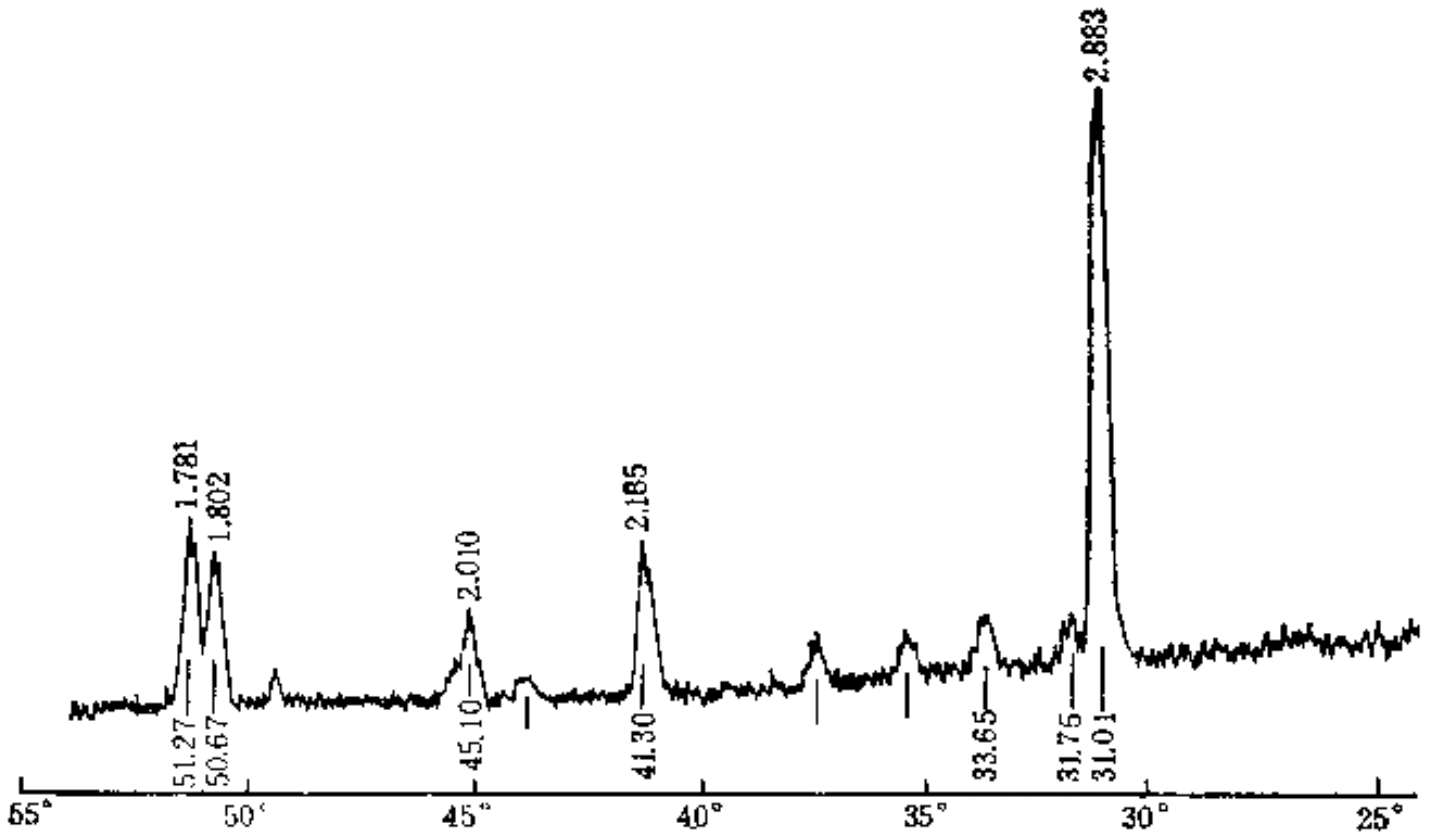



图 Ⅱ—6—12 白云石的衍射图谱

粉晶衍射仪法快速简便，分辨率高，记录图谱需用时间短，精度高，用计算机控制操作和进行数据处理，可直接获得衍射数据，对矿物定性、定量都十分有效，目前已得到了广泛的应用。

（2）单晶分析

单晶分析是采用单个晶体（或其碎片）为样品，晶体大小一般小于1 mm。单晶X射线分析亦有照相法和衍射仪法。各种方法及其用途见表Ⅱ—6—3。

表 Ⅱ—5—3 单晶X射线分析法及用途

| 方法 | | 用途 |
|---|---|---|
| 单晶照相 | 劳埃法 | 初步确定晶体对称，作晶体定向，研究晶格变形 |
| | 旋转法 | 测定晶胞参数，确定衍射指数，求晶格类型和空间群，确定晶胞中原子的排列方式 |
| | 华盛堡法 | 测定轴长、轴角，衍射点的指标化，确定空间群 |
| | 摆动法 | 确定晶体对称，进行晶体定向，指标化 |
| | 旋进法 | 测定晶胞参数，衍射点指标化，确定空间群 |
| | 甘多菲法 | 获得粉末图 |
| 四圆单晶衍射 | | 测定晶胞参数，确定空间群，测定晶体结构 |

单晶X射线分析，目前较多的是采用四圆单晶衍射仪法。它是通过一束单色X射线照射单晶样品，用计算机控制，四个圆协同作用，调节晶体的取向，使某一面网达到满足布

拉格方程产生衍射的位置，用计数器逐点记录衍射方向和强度。据此，可测定晶胞参数，确定空间群，求解原子坐标，计算键长、键角等数据，可用于物相鉴定，并最终绘制出晶体结构图。该仪器配有软件系统，自动化程度高。

## 七、穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱为一种核γ射线共振吸收谱。产生这种效应的约有40多种元素，70多种同位素。目前得到广泛应用的是$Fe^{57}$和$Sn^{119}$。

由于地壳中铁的分布相当广泛，很多矿物都含铁，因此铁的穆斯堡尔谱已成为矿物学研究中一个重要课题。应用这种方法可以测定晶体结构中铁的氧化态、配位以及在不同位置上的分布等等。图Ⅱ—6—13为某一透闪石石棉的穆斯堡尔谱，图中显示了$Fe^{2+}$离子在两种八面体配位位置$M_1$和$M_2$中的分配情况，AA′双峰表示$M_1$位的$Fe^{2+}$，CC′双峰表示$M_2$位的$Fe^{2+}$。

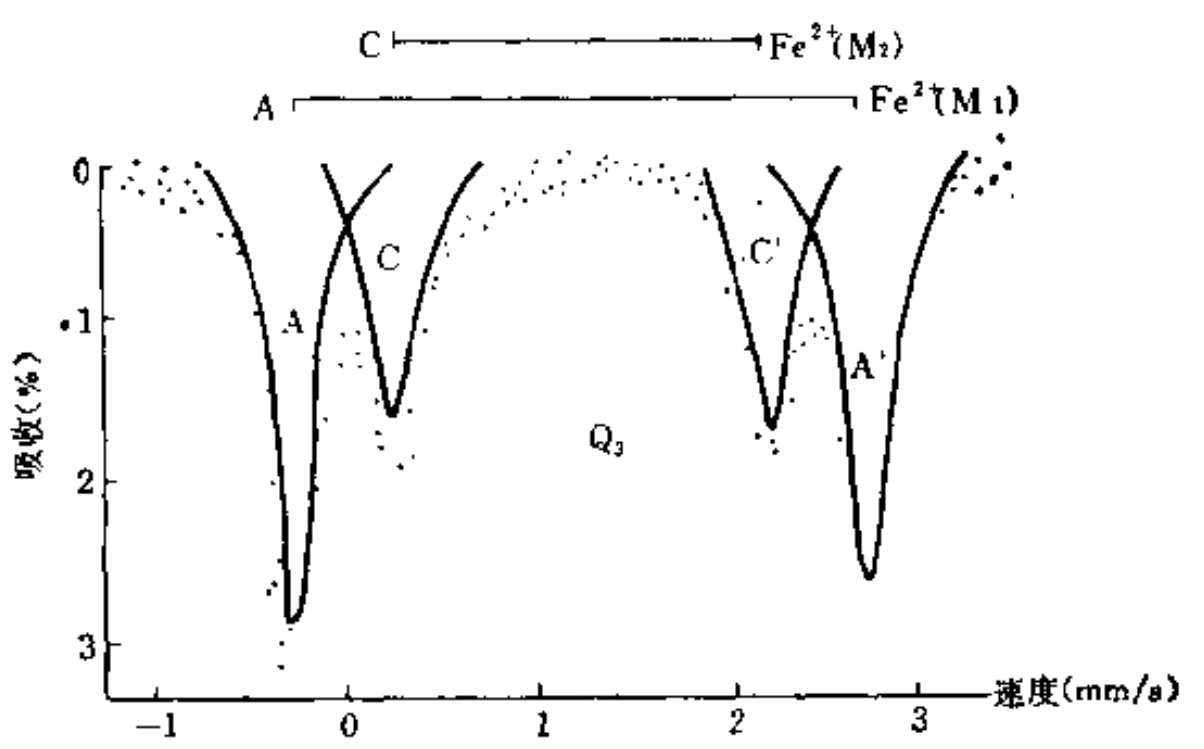



图 Ⅱ—6—13 某透闪石石棉的穆斯堡尔谱

穆斯堡尔效应当前尚不太成熟，有很大的局限性，可测的元素种类不多，通常要求低温条件，谱线解释理论尚不够精确完善。但为矿物学研究中一个十分有远景的新技术。

## 八、相衬显微镜观测

相衬显微镜能够观察到矿物表面以nm为数量单位的分子层厚度，对推动研究晶体表面微形貌的研究起了极其重要的促进作用（见第三章矿物的形态）。

相衬显微镜的光学系统，将物体使入射光产生的位相差转换为振幅（或强度）差。前者肉眼无法辨认，经转换后人们就能直接观察出位相差所反映的物体表面（反射）或内部（透射）的结构细节。

相衬显微镜的结构除了与普通偏光显微镜一样外，所不同的是在聚光镜下方插入了一个环形空圈板；另有几个安装有位相板的相衬物镜及同轴调整望远镜三个特殊部分。环形空圈板的作用在于获得高分辨本领。位相板（即位相过滤器）的作用是加大图像的衬比度。一般相衬显微镜配备有不同直径的环形空圈板和环形位相板，它们分别与不同放大倍

数的物镜相匹配。相衬显微镜有透射式与反射式两种类型，其光学系统分别如图Ⅱ—6—14、Ⅱ—6—15。

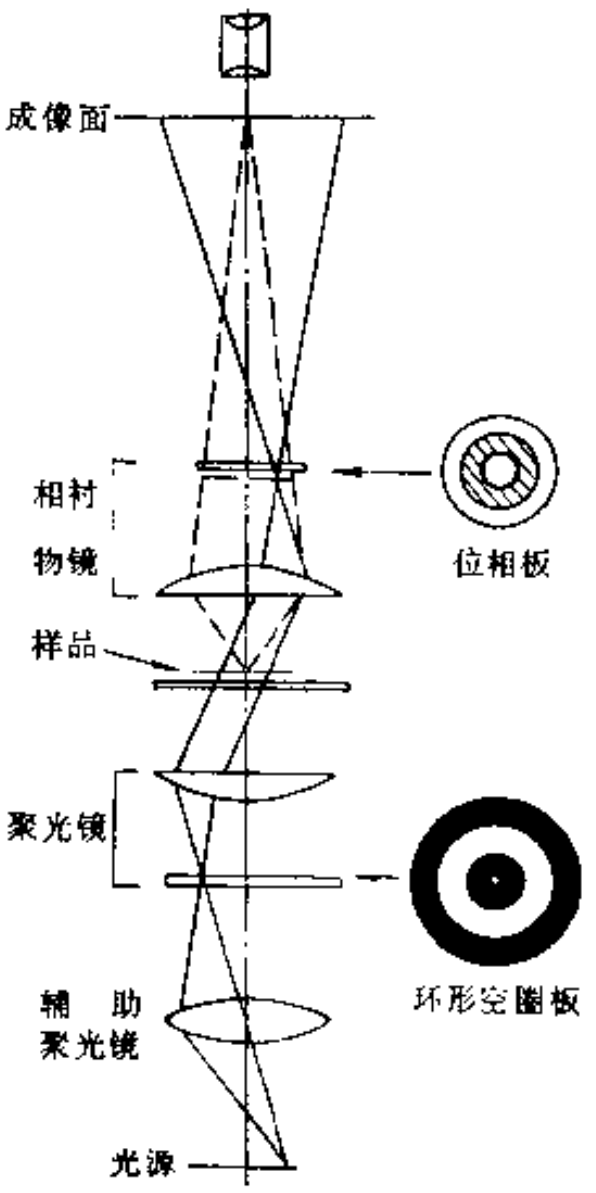



图 Ⅱ—6—14 透射相衬显微镜光学系统

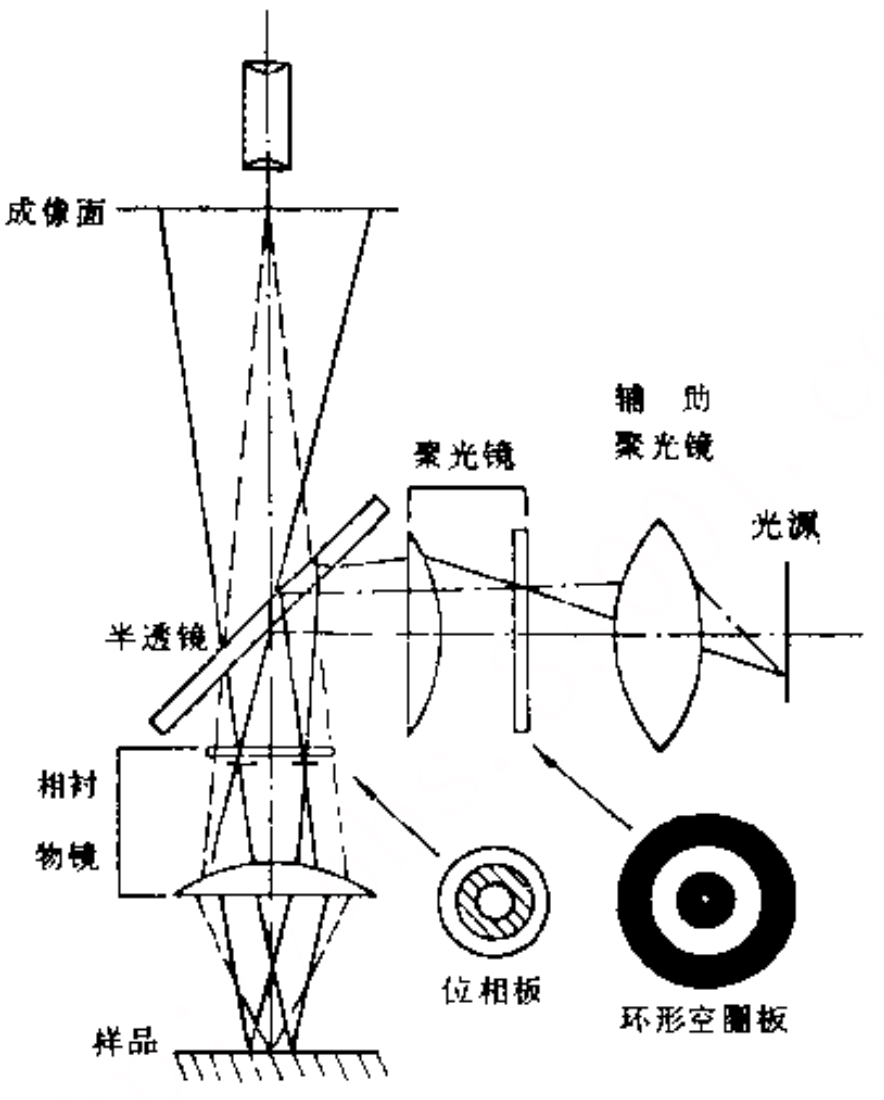



图 Ⅱ—6—15 反射相衬显微镜光学系统

反射相衬显微镜用于研究晶体表面微形貌。晶体表面微形貌的特征可以反映晶体的生长机制。在晶体表面上所生长的各种层生长纹和螺旋生长纹，均可在反射相衬显微镜观察到。图Ⅱ—6—16是SiC六方晶系(0001)面照片素描图，箭头指向表示凹角生长现象。

透射相衬显微镜用以研究岩石薄片。通常岩石薄片在偏光显微镜下看不到或看不清楚

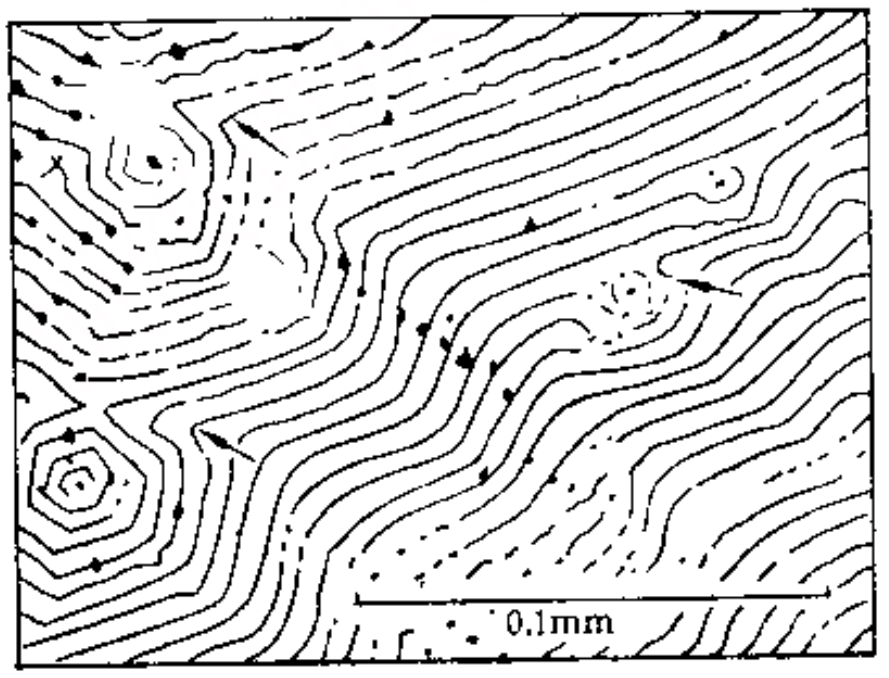



图 Ⅱ—6—16 SiC六方晶系（0001）面照片素描



图 Ⅱ—6—17 花岗岩薄片中微破裂纹相衬显微镜（×260）照片素描

的显微构造，当加上相衬装置后，能清晰看到微米(μm)级、具立体感的微破裂纹（图Ⅱ—6—17），有助于研究岩石受应力作用的方向和性质。

总之，相衬显微镜能够应用于矿物晶体表面的生长机制、结晶状态及内部显微构造的研究。给人们提供了许多用常规方法所不能获得的十分丰富的信息，对地学研究具有重要意义。许多大型偏光显微镜大都具有相衬观察的功能，或直接配有相衬附件，应注意开发利用。

## 九、热　分　析　法

热分析法是根据矿物在不同温度下所发生的热效应来研究矿物的物理和化学性质，其目的在于求得矿物的受热（或冷却）曲线，以确定该矿物在温度变化时所产生的吸热或放热效应。在矿物学研究中，此法常用于鉴定肉眼或其它方法难以鉴定的隐晶质或细分散的矿物。它对于鉴定和研究含水、氢氧根和二氧化碳的化合物，如粘土矿物、铝土矿、某些碳酸盐矿物、含水硼酸盐及硫酸盐矿物、非晶质的铌、钽矿物等具有重要的意义。它还可以测定矿物中水的类型。

热分析法包括脱水试验和差热分析。

脱水试验分析　又称热天秤法。是测定矿物在不同温度条件下失去所含水分的重量而获得温度—重量曲线，脱水曲线的形式决定于水在矿物中的赋存状态和水在晶体结构中的作用。不同含水矿物具有不同的脱水曲线。这种方法，仅能鉴定含水矿物，如粘土矿物等。

操作过程是：从低温起至高温（1000℃左右）止逐渐以各种不同的固定温度加热矿物，至重量不再变化为止，然后称矿物的重量，算出因加热而损耗的重量（脱出的水分重量）。以损失重量的百分数及加热的温度为纵横坐标绘成曲线，即得脱水曲线。图Ⅱ—6—18示高岭石在第一阶段100℃以下约有 6 %的水分损失(属吸附水)，第二阶段在440—670℃内，约有3.8%的水分损失（属$[OH]^-$结构水)，在700℃以上无明显脱水现象。

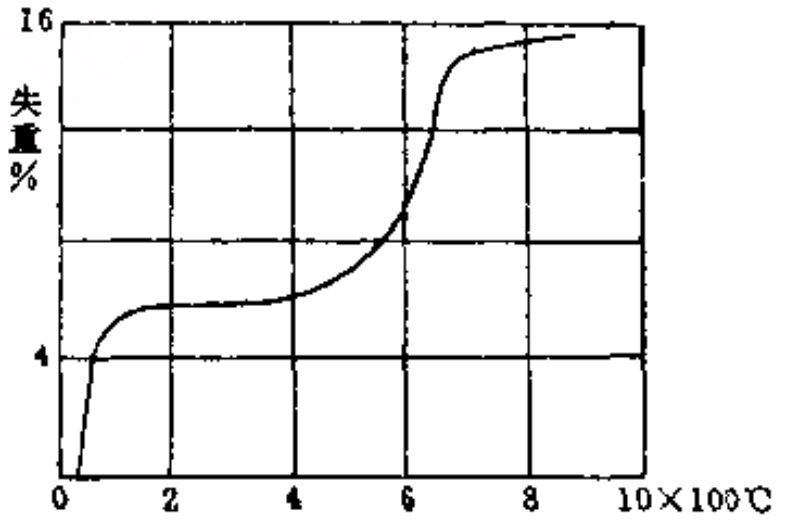



图 Ⅱ—6—18　高岭石脱水曲线

差热分析　将矿物粉末与中性体分别同置于一高温炉中，在加热过程中，矿物发生吸热（因相变、脱水或分解作用等原因引起）或放热（因结晶作用、氧化作用等引起）效应，而中性体则不发生此效应，将两者的热差通过热电偶，借差热电流自动记录出差热曲线，线上明显的峰谷，分别代表矿物在加热过程中的吸热和放热效应。不同的矿物在不同

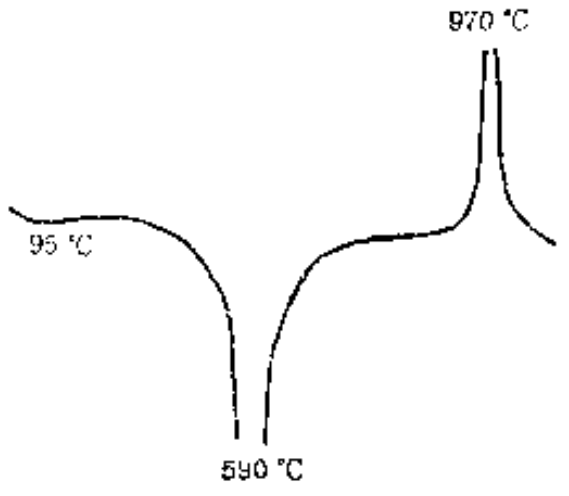



图 Ⅱ—6—19　高岭石差热曲线

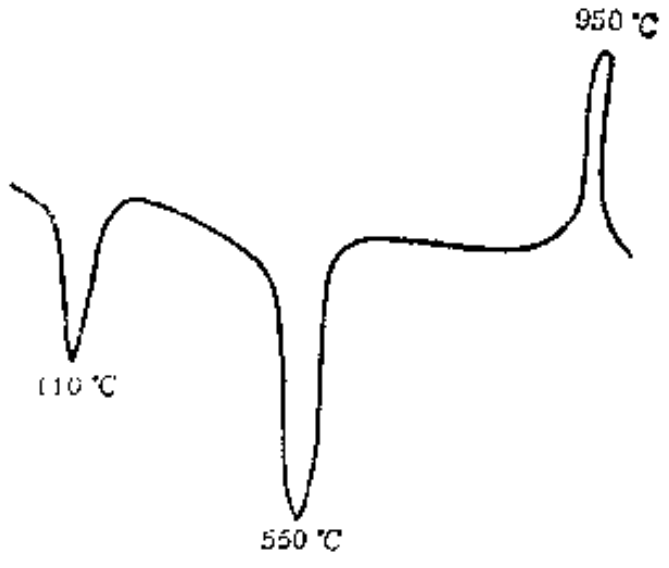



图 Ⅱ—6—20　多水高岭石差热曲线

的温度阶段，有着不同的热效应。由此可与已知矿物标准曲线进行对比来鉴定矿物。本方法对粘土矿物、氢氧化物、碳酸盐和其它含水矿物的研究最有效。如图Ⅱ—6—19 高岭石的差热曲线，在590℃时有一对称的“V”型吸热谷，在970℃时有一放热峰。图Ⅱ—6—20为多水高岭石的差热曲线，它与高岭石有明显不同。多水高岭石在110℃有一“V”型吸热谷，在550℃处有一不对称吸热谷（即低温一侧较缓，近高温一侧较陡），多水高岭石所有吸热谷或放热峰的温度均比高岭石低，借此可将二者区别。

目前，矿物的差热分析法有了很大的进展，不仅用来定性地鉴定矿物，有时还可以做定量分析、探讨矿物在加热时结构的变化和研究矿物的类质同像混入物等。

差热分析有一定的局限性，只适用于受热后有明显的物理、化学变化的物质，并有许多干扰因素而影响效果。因此，它必须和其它测试方法结合起来，如和X射线分析、电子显微镜、化学分析等密切配合使用。

[General Information]
书名=普通高等教育地质矿产类规划教材　结晶学及矿物学　上册（第三版）
作者=
页数=233
SS号=0
出版日期=

封面
书名
版权
前言
目录
正文