第九章　晶体化学

第一节　晶体结构的紧密堆积原理

1.1 等大球体的最紧密堆积

立方最紧密堆积和六方最紧密堆积是等大球最紧密堆积的两种最基本也是最常见的方式。

1.2 等大球紧密堆积形成的空隙类型及其数目。

等大球按上述两种方式作最紧密堆积后，球体之间的空隙仍占据整体堆积空间的 25．95%。若将空隙周围球体中心连线所构成的几何多面体来命名相应空隙，则等大球间只有四面体（T）和八面体（O）2 种空隙。

按 HCP 和 CCP 两种方式堆积的每个球体周围都分布着 6 个八面体空隙和 8 个四面体空隙，考虑 1 个八面体空隙由 6 个球围成而 1 个四面体空隙由 4 个球围成的数值关系，可以计算得出：n 个球无论作 HCP 还是 CCP 最紧密堆积，所形成的八面体空隙数都为 n 个，四面体空隙数为 2n 个。

第二节　配位关系

2.1 配位数和配位多面体的概念及其关系:

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称为该原子或离子的**配位数(coordination number,简记为 CN)**。

任一原子或离子周围与之呈配位关系的原子或异号离子的中心连线所形成的几何图形称**配位多面体(cordination polyhedron)**。

在晶体结构中，原子或离子按照一定的方式与周围的原子或异号离子相结合,这种结合关系称为**配位关系（coordination）**。

2.2 影响配位数的内因和外因:

内因:

在等大球最紧密堆积中，每个球与周围 12 个半径大小相同的球相邻接，其配位数为 12；这 12 个球中心连线形成的配位多面体在立方最紧密堆积中呈立方八面体，在六方最紧密堆积中呈截切顶底的两个三方双锥聚形。金属晶体中的原子便呈这种配位形式。在离子键晶体中，半径不同的阴、阳离子形成非等大球的堆积。此时，只有当异号离子的大小适配关系使它们相互完全接触时才是稳定的。如果阴、阳离子半径不符合这种适配关系，结构不再稳定，配位数将发生改变(图 9-10)。因此，离子键晶体中阴阳离子的相对大小是决定它们配位数的最基本因素。另外，极化导致的离子变形和离子间距缩短也能使配位数降低。

外因:

就同一元素的离子来说，在不同的温度、压力、介质浓度等外界条件下形成的晶体其配位数也有差异。一般情况下，温度升高使阳离子的配位数减少，而压力加大使配位数增多。介质条件的影响较为复杂，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。环境条件与元素配位数的关系是成因矿物学的理论基础之一。

第三节 键型与晶格类型

3.1 离子键、共价键、金属键、分子键及氢键的基本特征:

离子键（ionic bond)的本质为静电作用力。晶体结构中的阴阳离子既相互吸引又相互排斥，当引力和斥力达到平衡时，便形成了稳定的离子键。阴、阳离子可以从任何方向同时与若干

中国地质大学（北京）岩石矿物教研室

异号离子相结合，所以离子键不具方向性和饱和性。为了保持电性中和，晶体中的阴、阳离子须保持一定的数量比例。

共价键(covalent bond)是若干原子以共用电子的方式形成的，由于它受原子中电子壳构型的控制，因而具有明显的方向性和饱和性。

金属键（metallic bond）的特点是价电子的“公有化”。以金属键为主要化学键的晶体结构为金属晶格。在金属晶格中，本来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。在金属晶格中，由于每个原子的结合力都是呈球形对称分布，没有方向性和饱和性，而且各个原子又具有相同或近于相同的半径，因而它们通常形成等大球的立方和六方最紧密堆积，具高配位数。

分子键：在晶体中，如果结构单位为中性分子，则它们之间存在微弱的**分子键（亦称范德华键（The Van Der Weals bond）**。

氢键：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（hydrogen bond）**。

3.2 离子晶格、原子晶格、金属晶格、分子晶格和氢键型晶格的晶体具有的物性特点：

在离子晶格的晶体中，由于其电子均为一定的离子所占有，离子间的电子密度小，可见光照射时对光的吸收不多，因此其物性特征表现为透明或半透明，玻璃或金刚光泽，电的不良导体，但熔化后导电。离子键的键力通常较强，故晶体的膨胀系数较小；又因其键强与电价的乘积成正比，与半径之和成反比，故晶体的机械稳定性、硬度与熔点等变化很大。

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，其中的原子难以呈最紧密堆积，配位数较低。

具原子晶格的晶体硬度大，熔点高，不导电。晶体透明至半透明，呈玻璃至金刚光泽。与键强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。金刚石是典型的具原子晶格的晶体。

由于金属晶格中具自由电子，易吸收可见光，故金属晶体不透明，具高反射率，呈金属光泽，为电的良导体，具延展性，硬度一般较低。同时由于金属的原子量较大且堆积紧密，因而其晶体多具较高的相对密度。鉴于不同原子的电离能是有差异的，而原子的电离能愈小，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，因此不同金属晶体的物性可呈现一定差异。自然金属元素矿物如自然金、自然银、自然铜、自然铂等的晶格均为立方最紧密堆积的金属晶格（CN=12），自然锇为六方最紧密堆积的金属晶格（CN=12），自然铁为立方体心堆积的金属晶格（CN=8）。

分子键的作用力是很弱的，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，透明，不导电。但某些性质也与分子内的键性有关。具分子晶格的晶体虽然可见于自然非金属元素、硫化物和氧化物等不同类别的矿物中，但其数量并不多见。

氢键的作用力虽不强，但能对物质的性质产生明显影响，分子间形成氢键会使物质的熔点、沸点增高；分子内形成氢键则会使物质的熔点、沸点降低。但一般来说，氢键型晶格的晶体配位数低、熔点低、密度小。

第四节 类质同象

4.1 类质同象的概念

中国地质大学（北京）实行矿物教研室

晶体形成时，其结构中本应全部由某种原子或离子占有的等效位置部分地被它种类似的质点所代替，晶格常数发生不大的变化而结构型式不变的现象称为**类质同象**（isomorphism）。

4.2 类质同象的类型

1）按质点替代的程度划分

完全类质同象（complete isomorphism）
不完全类质同象(incomplete isomorphism)
2）按质点的电价是否相等划分
等价类质同象（isovalent isomorphism）
异价类质同象（heterovalent isomorphism）
3）按质点相互代换的数量划分
成对类质同象（coupled isomorphism）
不成对类质同象（uncoupled isomorphism）

4.3 影响类质同象的因素

影响类质同象代替的因素有两个方面，一是相互替代的质点及其所形成的晶格本身的性质，如原子或离子的半径、电价、离子类型、化学键性、晶格特征和能量系数等；二是外部环境，如形成代替时的温度、压力、介质浓度等。

4.4 研究类质同象的意义

研究矿物晶体的类质同象具有多方面的实际意义。

首先，类质同象研究是制定矿物温压计的理论基础。
其次，研究类质同象能够阐明矿物晶体的化学成分与物理性质的相关关系及其变化规律，使基于矿物物性测定结果来确定矿物组分的变化、恢复矿物形成时的物理化学环境乃至找矿预测成为可能。
再次，类质同象理论是进行多金属矿床综合评价和稀有分散元素赋存状态研究与找矿的指导思想。

此外，类质同象混晶的分解能造成某些有用元素的集中，如铁镁质岩中所含的类质同象混入物氧化分离有时能形成铁、锰、镍、钴的次生矿床，因此，研究类质同象混晶的分解还能了解矿床氧化带和原生带的关系，为寻找氧化矿床和原生矿床提供依据。

第五节　同 质 多 象

5.1 同质多象的概念

在不同的温度、压力和介质浓度等物理化学条件下，同种化学成分的物质形成不同结构晶体的现象称为**同质多象**（polymorphism）。这些不同结构的晶体，称为该成分的**同质多象变体**(polymorph)。

5.2 同质多象的研究意义

同质多象在矿物界是较为常见的现象，由于它们的出现与形成时的环境密切相关，因此可以用来推测矿物形成时的物理化学条件。

第六节　多　型

中国地质大学（北京）岩石矿物教研室

6.1 多型的概念

多型(polytypism)是一种元素或化合物的晶体以两种或两种以上层状结构存在的现象。这些晶体的结构单元层基本相同，但它们的叠置方式不同，从而构成不同的多型变体。多型可视为一种特殊型式的同质多象。

6.2 研究多型的意义

与类质同象相似，温度、压力和杂质的存在都可能影响多型的生成。

多型的研究不仅对地质成因探讨有一定的意义，在矿床寻找和矿物材料制备等实际应用方面也有重要意义。

第七节　有序度

7.1 有序一无序的概念

在晶体结构中，若两种原子或离子占据等同位置且在该种位置任意分布，即它们占据任何一个该等同位置的几率都相同，则这种结构称为**无序结构**（disorder structure)；如果它们的分布是有规律的，即两种原子或离子各自占据特定的位置，则这种结构称为**有序结构**(order structure)，也称**超结构**(super structure)。晶体具有超结构时所选择的晶胞称为**超晶胞**(super cell)。

7.2 影响有序度的因素及其研究意义

影响晶体有序度的因素主要有晶体形成时的环境温度、生长速度、晶体的年龄等。在自然界，矿物晶体的有序化可以在漫长的地质年代缓慢进行。生成于相同环境下的矿物晶体（如深成花岗岩中的钾长石），年龄较老的比年龄较小的有序度高，就是矿物晶体形成后缓慢有序化的结果。显然，对矿物有序度的研究，有助于了解矿物的形成温度、生长速度和演化历史。

中国地质大学（北京）岩石矿物教研室