

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201611013

www.dxhx.pku.edu.cn

## 将矿物学理论与实验知识引入基础无机化学教学的探讨

王志鹏<sup>1,2,\*</sup>( <sup>1</sup>清华大学化学系, 北京 100084; <sup>2</sup>Department of Chemistry, Texas A&M University, Texas 77840, USA)

**摘要:** 矿物学是与无机化学密不可分的兄弟学科之一。无机化学知识的一个重要来源就是人类对矿物的观察与研究, 同时元素化学的基础研究也被广泛应用于矿物学。对于矿物的认识可以加深学生对于无机化学理论联系实际的感性和理性认识, 并进一步熟悉相关元素的性质。本文从基础无机化学教学的角度整理了矿物学的理论与实验教学要点, 并以多种典型矿物为实验对象描述其实验性质, 并阐述如何结合矿物实例进行矿物学理论与实验的教学。将矿物学相关内容引入基础无机化学教学, 不失为一种交叉学科与基础化学教育相结合的新模式。

**关键词:** 矿物学; 无机化学; 元素化学; 化学教学

**中图分类号:** G64; O6

## Discussion on the Introduction of Theoretical Principles and Experimental Details of Mineralogy in the Fundamental Inorganic Chemistry Education

WANG A. Zhipeng<sup>1,2,\*</sup>( <sup>1</sup>Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China;<sup>2</sup>Department of Chemistry, Texas A&M University, Texas 77840, USA)

**Abstract:** Mineralogy is one of the brotherly sub-disciplines closely related to inorganic chemistry. Its observations and sequential studies have long been one of the most important resources for the generation of inorganic chemistry knowledge, and the basic principles of elemental chemistry have been widely applied to the development of mineralogy. The ideas of mineralogy can possibly deepen the graphic and rational understanding of how to apply chemical principles into natural mineral systems, and facilitate the management of various properties of each elements, which is of high benefit to the next generation. This manuscript starts with the summarization of instructive cores in the mineralogy principle and laboratory education, followed by the observation and property study of multiple representable miners as experimental models, as well as the analysis of how to teach mineralogy with the combination of real case studies. The concept is opening the door for a novel education mode as the combination of basic knowledge and interdisciplinary frontiers to introduce mineral-related contents into fundamental inorganic chemistry education.

**Key Words:** Mineralogy; Inorganic chemistry; Elemental chemistry; Chemical education

矿物学的核心问题是探索研究地球环境中的各种矿物, 涵盖面从宏观聚集体形貌到微观粒子及其排布规律。可以说无机化学特别是元素化学与晶体化学部分起源于矿物学, 晶体学与矿物学常常共列于同一教科书中<sup>[1]</sup>。在化学学科发展史上, 矿物学作为与无机化学紧密关联的兄弟学科, 为无机化学

\*通讯作者, Email: wzpchem1991@gmail.com

的诞生与发展提供研究对象,而后者的研究成果也在矿物学研究中得以推广及应用。在现代化学教学与研究中,交叉学科的出现与发展可谓大势所趋,而相关学科的学习与认知也是化学基础教育中不可缺少的部分<sup>[2]</sup>。

然而,国内外化学专业的无机化学相关课程中鲜有涉及矿物学基本理论与应用的部分。主要原因是矿物学作为一门相对独立的学科,其研究的手段与方法学是观察实践及经验性归纳,在化学本科教育中一般没有直接关联。但不可否认,矿物学的基本概念与认知可以加深学生对于元素化学性质的认识,熟悉相关元素在自然界的分布、存在形式、提炼及应用等知识。更重要的是,矿物学相关理论与实验知识可以培养学生在实际体系中应用基础无机化学理论的能力,了解现有化学知识的适用性和局限性,在本科教学中训练理论联系实际的辩证思维方式,为将来学习和研究其他实际体系打下基础。本文将从与基础无机化学内容紧密相关的矿物学理论与实验知识入手,讨论相关教学内容的取舍和引入,探讨一种交叉学科与基础化学教育相结合的新模式。

## 1 无机化学教学中的矿物学理论

矿物学作为地球科学的一个分支,属于物质科学范畴。其研究对象是一切天然矿物,探索其组成、结构、理化性质、形成过程、应用等各个方面,涉及面极广。矿物学的理论主要是无机结构化学与晶体化学的延伸。这里对其中几个重要内容进行简要讨论<sup>[3]</sup>。

### 1.1 矿物成分与分类

矿物是矿物学的根本研究对象。矿物泛指一切化学物质(通常指无机物或无机物为主体的无机有机复合物)在一定的自然条件下形成的稳定的天然物体,可能是单质、化合物或混合物形态,但需要具有相对稳定的理化性质。矿物成分首先决定于各种元素的天然丰度,这是矿物生长与分配的基础。例如氧与硅作为地球上丰度最高的两种元素,构成了岩石圈的骨架。其次,矿物的成分依赖于元素的化学性质。例如一些低丰度的重金属元素(如汞、金、铋等)由于相对论效应等具有极高的化学惰性,常常趋于独立形成矿物或汇聚于矿床,称聚集元素<sup>[4]</sup>。相反,一些活泼的金属、准金属元素(如铈、钍、钷等)却总以微量混合物的形式存在于其他元素矿物中,称为分散元素。最后,矿物的具体构成在一般情况下都是以该元素最为稳定的化学状态而存在,晶体质矿物可能为单质、合金、共价化合物、离子化合物、非化学计量化合物、配合物;而非晶体质矿物可能为玻璃质或胶体质等等。这与原子的价电子结构、电离能、电子亲和能和电负性等元素基本性质有密切关系,在相关无机化学理论教学中可以渗透矿物学上的实例。

### 1.2 矿物结构

矿物的微观结构主要是晶体结构,因此这部分理论与晶体化学联系最为紧密。同时值得注意的是,实际矿物由于外界复杂环境的影响,很难完全按照理想的晶格进行生长。同种单体晶种可能以不同方向、不同比例向三维空间生长;也会存在各种点置换、位错、镶嵌、包埋等晶格缺陷;甚至可能有应力应变、化学腐蚀、生物侵蚀等外界干扰。宏观矿物也可能以单体晶体或晶体集合体形态存在。因此,对于同种矿物晶体的不同特征的研究可以提供矿物环境与成因的信息,并指导矿床的找寻与勘探。本部分教学宜与晶体化学结合进行,从晶体化学的基本理论认识矿物学,而用矿物学印证晶体化学。

### 1.3 矿物提炼

这部分矿物学理论与无机元素化学的衔接最为紧密。由于无机元素化学研究对象大部分都来自于矿物,因此在无机化学发展之初,如何能够纯化矿物中的化合物并进一步提炼出单质元素是一个长期存在的问题,而我国古代冶金与炼丹技术曾一度位居世界前列<sup>[5]</sup>。在各类无机化学、元素化学教材中,典型矿物的提炼过程都有详细分析<sup>[6]</sup>。总体说来,惰性元素可能存在单质矿物而被直接利用,如金、铜、汞、铋、硫、金刚石等,也有利用配位法提炼分散单质(如开采金矿的氰化法);中等活泼元

素转化为氧化物通过与活泼元素置换法纯化,如铁粉还原辉锑矿( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )制锑,氧化硼由镁还原制硼;活泼元素通过电解法制备,如电解法熔融冰晶石法制铝,电解熔融氯化钠制钠等。得到较高纯度的单质通常都需要采用电解法精炼。

此外,矿物学以理学为基础,与岩石学、地球化学共同组成三种地质基础科学。与很多以岩石圈为研究对象的学科直接相关,如地质学、地层学、地史学、水文学等。矿物学的研究手段与结论对一些其他学科也有帮助,如考古学(放射性同位素断代法<sup>[7]</sup>),毒理学(地域性稀有元素缺乏<sup>[8]</sup>与中毒<sup>[9]</sup>研究),微生物学(特殊嗜好的微生物与矿物相互作用<sup>[10]</sup>),观赏性矿物研究<sup>[11]</sup>(珠宝玉石鉴定<sup>[12]</sup>)等等。相关交叉学科的材料也可适当引入以拓宽视野。

## 1.4 案例分析

### 1.4.1 案例一:镧系收缩

在矿物学中,锆和铪、铌和钽由于价电子构型类似,离子半径相当,在各种矿物中以类质同晶形式伴生,难以实现有效分离<sup>[13]</sup>。其主要原因是无机化学中的镧系收缩(Lanthanide Contraction)概念,很多教材将其仅仅解释为“镧系元素的原子半径和离子半径随着原子序数的增加而逐渐减小”<sup>[14]</sup>及同理的“锕系收缩”<sup>[15]</sup>,是从字面上简单理解镧系元素相邻元素间的半径“极大”地收缩,这并不合理。“镧系收缩”的准确含义实属颇为曲折的否定之否定,因为作为内过渡元素的镧系元素,内层4f电子的逐渐填充对核的屏蔽效应远较3d电子为大,几乎达到100%,故而原子半径减小的趋势较正常相邻过渡元素小。实际上,镧系收缩应该被解释为镧系元素的原子半径随核电荷数增加而减小的“幅度”减小(正常情况下过渡元素每个相邻元素原子半径减小4 pm,但镧系15个元素原子半径一共才减小11 pm,平均每个相邻元素原子半径减小不到1 pm)。这看似与其结论相左,实则不然。虽然相邻的镧系元素之间原子半径变化较小,但常规周期表把这15个元素放在一起作为第三过渡系的IIIB族。这样一来,真正的IIIB元素镧( $4f^0 5d^1 6s^2$ )与相邻IVB元素铪( $4f^{14} 5d^2 6s^2$ )原子半径缩小明显,进而导致周期(第二过渡系到第三过渡系)增加所对应的半径增加不明显,最终导致锆和铪、铌和钽等同副族元素原子半径相当。

### 1.4.2 案例二:稀土元素的分离

如上文所述,稀土元素由于内层f电子的高屏蔽效应,导致众多元素的原子和离子半径相差很小,理化性质类似,在矿物中伴生散生,因而造成了稀土元素分离的巨大挑战。人们以理化性质的区别以钆元素(Gd)为界分为轻镧系与重镧系。在长期的探索中,无机化学家们逐渐发展了一套多步骤的稀土分离策略<sup>[16]</sup>。利用其化学性质的差异,人们首先利用氧化还原法将变价金属离子铈( $\text{Ce}^{\text{III}}$ )离子氧化为IV氧化态而将铕( $\text{Eu}^{\text{III}}$ )、镱( $\text{Yb}^{\text{III}}$ )、钐( $\text{Sm}^{\text{III}}$ )离子还原为II氧化态实现首步分离。之后,利用钇(Y)、镧(Ln)、镨(Lu)元素的化学特殊性实现分离而简化体系。处于第二过渡系的钇元素在不同条件下(不同化合物中)可以体现出不同的性质,分两步分别与轻、重镧系分离;不具有4f电子的镧元素在分离了铈元素之后孤立于一端,易与非相邻的镨元素分离。本原理也适用于镨元素。最后,将剩下的轻镧系与重镧系纯粹利用分级结晶、分级沉淀、分级萃取或离子交换等物理手段进行精细分离。

### 1.4.3 案例三:类质同晶

类质同晶又称异质同晶,是晶体学中对组成原子或基团相似(前者所强调)但并不相同(后者所强调)而形成的同晶(Isomorphism)现象的概括,在不同构成的矿物中广泛存在。广义的类质同晶指的是两种不同原子组成的晶体同属一个空间群、等效点系中的各原子能一一对应;狭义的类质同晶指的是两种不同原子组成的晶体不仅空间群和等效点系完全一致、对应原子之间还可以相互替代而不影响晶体结构、从而可以形成宏观上性质均匀单一的混合晶体,又称为同晶置换现象<sup>[17]</sup>。前者要求组成原子的物理化学性质相似,而后者还要求相应原子的半径差别不大<sup>[18]</sup>。同晶置换现象形成的矿物称为置换型固溶体,又分为完全置换型和不完全置换型两种。它区别于另一种常见固溶体——填隙型固溶体的

是，填隙型固溶体当间隙原子填满晶格间隙后就不能继续形成固溶体了，而完全置换型固溶体理论上可以形成任意比例的固溶体。类质同晶现象在矿物学上可作为岩浆演化的指示剂和地质温压计<sup>[19]</sup>。

#### 1.4.4 案例四：相对论效应(Relativistic Effects)

量子力学指出，核外电子的运行速度随着核原子序数和原子半径的增大而增大，这在第六周期及其之后的重元素中导致核外电子的运行速度接近光速，例如金元素(原子序数 79)1s 电子的速度在未经相对论修正之前为 0.58 倍光速。接近光速的电子必须考虑狭义相对论效应对其质量造成的影响，采用相对论量子力学进行计算，从而造成重元素的核外电子轨道与其同族元素具有明显不同<sup>[20]</sup>。以上相对论效应在第六周期的一个体现是 6s 电子能级的显著降低(几乎与 5d 一致)，从而导致这一周期元素一系列特殊的物理化学性质。相对论效应在矿物学上的例子如铂、金、汞元素单质在自然界稳定存在(因为 6s 电子相对惰性)、汞元素金属键特别弱导致其常温下为液体(6s<sup>2</sup>填满后几乎难以与其他原子成键)、第六周期 p 区元素在天然矿物中的氧化态常常比同族元素低两个价态(6s 电子的惰性电子对效应)等。

## 2 无机化学教学中的矿物学实验

简单的矿物学实验主要是对矿物进行鉴定<sup>[21]</sup>。此类实验只需要基本的力学、电磁学与化学知识，在无机化学教学中可以很方便地以演示实验或多媒体教学方式开展，以配合相关晶体化学或元素化学内容的教学。

### 2.1 光学性能

#### 2.1.1 颜色(Color)与条痕(Streak)

颜色是样品最基本的性质，也是矿物鉴定的基础。金属矿物一般具有均匀单一的颜色，大多数非金属矿物都由于含有较多杂质而呈非均匀色，同种矿物在不同的形成过程中也可能产生不同的颜色。特别地，矿物的粉末常常具有不同于块体的颜色，用矿物在白色瓷板上擦出的粉末条痕的颜色也可对矿物进行鉴定。同种矿物宏观块体的颜色可能不同，但条痕的颜色一般是唯一的。

#### 2.1.2 光泽(Luster)与透明度(Transparency)

矿物的光泽是指其表面反射或投射光线的情况。金属矿物或准金属矿物常常有如同金属般的反光，故而称金属光泽(Metallic)，不透明；如金刚石般能强烈反射被命名为金刚光泽(Adamantine)，半透明；而如玻璃般光亮称玻璃光泽(Vitreous)，常半透明至透明，例如石英。此外还有丝绢光泽(Silky)、土状光泽(Earthy)、珍珠光泽(Pearly)、油质光泽(Greasy)等等。

#### 2.1.3 发光性

有些特殊的矿物具有在一定条件下发光的特性，例如最为常见的荧光(Fluorescence)与磷光(Phosphorescence)，它们需要紫外光进行激发。此外，也有阴极射线、X 射线或热激发发光的矿物。

### 2.2 力学性能

#### 2.2.1 硬度(Hardness)

矿物的硬度通常参考莫氏硬度，即以 10 种典型矿物进行量化定位：滑石(Talc)为莫氏硬度 1；金刚石(Diamond)为莫氏硬度 10。低硬度者可以被同硬度及高硬度者刮痕。在实际测试中，可以用指甲(2.5)、铜币(3.5)、铁钉(5)、玻璃(5.5)、钢刀(6.5)进行初测，大多数矿物硬度在 7 以下。

#### 2.2.2 断裂(Cleavage)

矿物在外力(场)作用下破裂可能形成光滑的平面(解理)或粗糙的断面(断口)。晶体矿物常常形成解理面。解理面的性状是矿物内在晶格排布所决定的，即沿着化学键最弱的方向破裂。晶体或非晶体矿物均可能形成特异性的断口，可以用于辅助鉴定矿物，如贝壳状的石英、锯齿状的铜单质。

#### 2.2.3 其他力学性能

矿物的其他力学性能包括延展性或脆性、弹性与挠性等等，也包括其密度等宏观性能。

## 2.3 电磁学性能

### 2.3.1 磁性

少数矿物显示出被永磁体吸引或排斥的磁学性能,这取决于其内部原子分子的排布结构,但绝大多数矿物无磁性。与分子、金属的磁矩理论相似,这些矿物一样可以分为磁性、顺磁性与抗磁性三类。磁性矿物能永久被永磁体所吸引(如磁铁矿、赤铁矿、天然铁等,较少);顺磁性矿物磁化方向与外加磁场方向一致,受磁场吸引(如角闪石等,常见);抗磁性矿物磁化方向与外加磁场方向相反,被永磁体排斥(如方解石、自然银等,较少)。

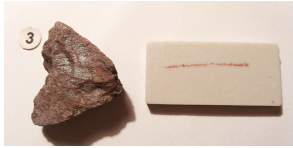
### 2.3.2 电性

矿物的电学性能包括其导电性(电流传导)和铁电性(电荷极化)等。根据导电性可以将矿物分为导体矿物(金属键,如自然金属)、半导体矿物(小能带间隙,如方铅矿)和绝缘体矿物(高能带间隙,如金刚石)。铁电性则有压电性(形变聚集电荷)和焦电性(温变聚集电荷)之分。

此外,矿物的放射性、化学性质等特性也在实际研究中有着重要意义,不同元素及其天然化合物的化学性质亦是基础无机化学教学的重点之一。

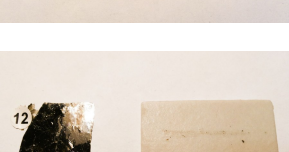
为了具体说明以上矿物的性质实验,我们选取了14种典型矿物(萤石、微线长石、赤铁矿、黄铁矿、石英、方解石、白云母、磁铁矿、雪花石膏、滑石、软锰矿、黑云母、石墨、透石膏)为例<sup>[22]</sup>,简易的演示实验研究手段即可很好地说明其颜色、条痕、硬度等基本的物理性质,具体实验性质和照片如表1所示。

表1 部分典型矿物的实验性质

| 名称                            | 主要化学成分                               | 晶系 | 颜色光泽         | 条痕*          | 硬度**                | 测试图                                                                                  | 备注***                     |
|-------------------------------|--------------------------------------|----|--------------|--------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 萤石<br>(Fluorite)              | CaF <sub>2</sub>                     | 立方 | 墨绿色<br>玻璃质   | 白色粉末<br>(白色) | 铜片无划痕,铁钉划痕(4)       |  | 自然界中唯一的氟化物矿物              |
| 微线长石<br>(Feldspar: Microline) | KAl[Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] | 单斜 | 白色玻璃光泽       | 白色粉末<br>(白色) | 铁钉略划痕,钢片划痕(6)       |  | 构成岩石圈的主要矿物之一              |
| 赤铁矿<br>(Hematite)             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 六方 | 红褐色金属光泽      | 红褐色粉末(深红色)   | 铜片无划痕,铁钉划痕(5.5–6.5) |  | 主要的炼生铁矿物之一                |
| 黄铁矿<br>(Pyrite)               | FeS <sub>2</sub>                     | 立方 | 略带暗灰的青铜色金属光泽 | 深绿色至棕色粉末(褐色) | 铜丝无划痕,铁钉划痕(6–6.5)   |  | 是典型的半导体矿物,主要用于生产硫磺或用于硫酸工业 |
| 石英<br>(Quartz)                | SiO <sub>2</sub>                     | 三方 | 近无色玻璃光泽      | 无            | 铁钉无划痕,钢片无划痕(7)      |  | 结晶完美者称为水晶                 |

待续

表1 部分典型矿物的实验性质(续)

| 名称                          | 主要化学成分                                                                  | 晶系    | 颜色光泽         | 条痕*                 | 硬度**                         | 测试图                                                                                  | 备注***                    |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------|--------------|---------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 方解石<br>(Calcite)            | CaCO <sub>3</sub>                                                       | 三方    | 白色土状至玻璃光泽    | 白色粉末(白色)            | 指甲无划痕, 铜片划痕(3)               |    | 生物无机材料, 用于建材, 生产化工原料**** |
| 白云母<br>(Mica: Muscovite)    | KAl <sub>2</sub> -[AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> | 单斜    | 杂有黑色的浅黄色珍珠光泽 | 无明显条痕, 小鳞片状晶体脱落(无色) | 指甲刮痕(2-2.5)                  |    | 常用作电气设备与光学仪器的材料          |
| 磁铁矿<br>(Magnetite)          | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                          | 立方    | 略带黄色的深棕色金属光泽 | 略带黄色的深棕色粉末(黑色)      | 铁钉略划痕, 钢片划痕(6)               |    | 古代作为磁石                   |
| 雪花石膏<br>(Gypsum: Alabaster) | CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                                    | 单斜    | 白色土状光泽       | 白色粉末(白色)            | 指甲刮痕(2)                      |    | 常作雕塑材料、石膏绷带              |
| 滑石<br>(Talc)                | Mg <sub>3</sub> -[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>    | 单斜或三斜 | 白色珍珠至油脂光泽    | 白色粉末(白色)            | 指甲刮痕(1)                      |  | 已知最软的矿物                  |
| 软锰矿<br>(Pyrolusite)         | MnO <sub>2</sub>                                                        | 四方    | 略带暗红的灰色金属光泽  | 棕色粉末(黑色)            | 铁钉略刮痕, 钢片刮痕, 伴随褐色粉末脱落(2-6.5) |  | 含锰元素化合物的主要矿物来源           |
| 黑云母<br>(Mica: Biotite)      | KAl <sub>2</sub> -[AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> | 单斜    | 黑色珍珠至油脂光泽    | 无明显条痕, 浅灰色粉末(无色)    | 指甲刮痕, 伴随鳞片状晶体脱落(2.5-3)       |  | 含较多铁元素, 性质与白云母类似         |
| 石墨(Graphite)                | C                                                                       | 六方    | 黑色金属光泽       | 黑色粉末(黑色)            | 指甲略刮痕, 铜丝刮痕(1-2)             |  | 具有好的导电导热性, 质软, 可进行层间滑移   |
| 透石膏<br>(Gypsum: Selenite)   | CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                                    | 单斜    | 无色透明质        | 白色粉末(白色)            | 指甲刮痕, 伴随白色粉末脱落(2)            |  | 石膏的四种天然晶体之一              |

原材料来自 Toysmith 公司出品 Mineral Science Kit, 产品号: 7922。  
\*括号内为条痕参考色。 \*\*括号内为莫氏硬度参考值。 \*\*\*此处着重探讨对应矿物的化学性质与用途。 \*\*\*\*其主要应用来自于碳酸根的化学性质, 例如煅烧得到的生石灰, 可用来与石英、纯碱高温熔融制玻璃, 与焦炭电炉熔炼制电石, 与氯化钠、氨水等多步过程制备纯碱(索尔维法)等。

### 3 结 语

矿物学目的是探索研究地球环境中的各种矿物,与无机化学紧密相关,对其理论和实验知识的介绍不仅有助于无机化学自身教学的具体化,也可锻炼学生对无机化学知识的应用能力。目前国内外化学专业的无机化学相关课程很少对矿物学相关理论和实验进行教学。本文从矿物学理论与实验教学两个方面入手,讨论相关教学思路及教学重点,并进一步以一系列常见的典型矿物为例进行简单的实验研究,适合基础无机化学和元素化学教学时参考使用。

**致 谢:** 感谢康奈尔大学博士生王淼参与讨论和提出的建议,感谢清华大学化学系博士生邓耿与 Texas A&M University 博士生 Erol C. Vatansever 对本文写作的意见与建议。

### 参 考 文 献

- [1] 赵珊茸. 晶体学及矿物学. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [2] 徐存进. 大学化学, **2015**, *30* (6), 13.
- [3] 潘兆橐, 赵爱醒, 潘铁虹. 结晶学与矿物学. 第3版. 北京: 地质出版社, 1993: 167.
- [4] 周公度. 结构与物性: 化学原理的应用. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [5] 赵匡华, 周嘉华. 中国科学技术史·化学卷. 第1版. 北京: 科学出版社, 1998.
- [6] 武汉大学, 吉林大学, 等校编. 无机化学. 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔, 修订. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [7] 孟 洁, 彭 涛, 张继军, 吴春明. 岩石矿物学杂志, **2015**, No. 6, 991.
- [8] 陈秀兰. 延安大学学报(医学科学版), **2007**, *5* (3), 66.
- [9] 李日邦. 环境保护, **1985**, No. 6, 13.
- [10] 张 鑫, 周跃飞, 陈天虎, 岳正波, 王 进. 岩石矿物学杂志, **2015**, No. 6, 932.
- [11] 岳尚华. 地球, **2013**, No. 2, 88.
- [12] 以玉为例. [2016-01-23]. <http://www.chinajeweler.com/zhubaozhengshuchaxun/index.shtml?c=WFJP0852&v=63386518>.
- [13] 申泮文, 车云霞, 罗裕基, 顾翼东, 谢高阳, 宋 沅, 金松林. 无机化学丛书·第8卷: 钛分族 钒分族 铬分族. 北京: 科学出版社, 1991.
- [14] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 816.
- [15] 天津大学无机化学教研室. 无机化学. 杨宏孝, 凌 芝, 颜秀茹, 修订. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 458.
- [16] 苏 锵. 稀土化学. 第1版. 河南: 河南科学技术出版社, 1993: 45.
- [17] 黄幼青, 胡盛志. 结构化学, **1998**, *17*, 205.
- [18] 周公度. 无机结构化学. 北京: 科学出版社, 1984: 190.
- [19] 隋延辉, 梁一鸿, 戚长谋. 世界地质, **2004**, *23*, 326.
- [20] Pyykko, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [21] 潘兆橐, 赵爱醒, 潘铁虹. 结晶学与矿物学. 第3版. 北京: 地质出版社, 1993: 191.
- [22] 赵珊茸. 晶体学及矿物学. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 254.