

# 矿物解理/断裂规律与晶面间距的弱相关性及其证明

王纪镇, 张佳祺, 闫荣禄, 陈友良, 李甲伟

(西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:** 应用密度泛函理论、断裂键理论和晶体化学性质, 定量研究了矿物解理/断裂的晶体化学机制以及与晶面间距(或面网间距)的关系。归纳发现, 矿物常见解理/断裂面并不总是与晶面间距最大的晶面对应, 体现为弱相关性。理论计算结果表明, 矿物常见解理/断裂面对应于表面能最低的晶面, 而表面能与面网密度及晶面原子平均断裂键数  $\tau$  正相关。晶面间距与面网密度正相关, 意味着当晶面间距大的晶面成为常见解理/断裂面时, 需通过降低晶面原子平均断裂键数  $\tau$  值以降低表面能。然而, 通过分析发现, 晶面间距与晶面原子平均断裂键数  $\tau$  的关联性差, 从而使得晶面间距与矿物解理/断裂规律无直接关联性。本文的研究结果能够为矿物解理/断裂规律以及表面性质研究提供理论借鉴。

**关键词:** 晶面间距; 矿物解理/断裂; 表面能; 断裂键参数; 弱相关性

中图分类号: P574

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-0931-07

## Weak correlation and proof of mineral cleavage/fracture nature with interplanar spacing

WANG Ji-zhen, ZHANG Jia-qi, YAN Rong-lu, CHEN You-liang and LI Jia-wei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The crystal chemical mechanism of mineral cleavage/fracture and its relationship with interplanar spacing were quantitatively studied using density functional theory, broken bond theory, and crystal chemistry properties. It was found that the common cleavage/fracture planes of minerals do not always correspond to the crystal planes with the maximum interplanar spacing, showing a weak correlation. The theoretical calculations suggested that the common cleavage/fracture planes of minerals correspond to the crystal planes with the lowest surface energy, and the surface energy is positively correlated with the reticular density and the average broken bond number  $\tau$  of the crystal plane atoms. The interplanar spacing is positively correlated with the reticular density, implying that when crystal planes with large interplanar spacing become common cleavage/fracture planes, the surface energy needs to be reduced by decreasing the average fracture bond number  $\tau$  of the crystal plane atoms. However, the analysis revealed a poor correlation between the interplanar spacing and  $\tau$ , which indicates that the interplanar spacing is not directly related to the cleavage/fracture patterns of minerals. The results of this study can provide theoretical insights for research on the cleavage/fracture patterns of minerals and surface properties.

**Key words:** interplanar spacing; cleavage/fracture nature; surface energy; broken bond parameters; weak correlation

**Fund support:** Basic Research Plan of Shaanxi Natural Science (2021JM-394)

收稿日期: 2023-11-05; 接受日期: 2024-06-01; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JM-394)

作者简介: 王纪镇(1985-), 男, 博士, 从事矿物加工理论与工艺研究, E-mail: jizhenwang@126.com。

自然界中绝大多数矿物颗粒的表面是由不同的晶面包绕而成。矿物加工过程中的真实表面主要形成于矿物晶体的解理或断裂过程中。其中,解理是指矿物晶体在受到外力作用下,沿着特定的结晶方向有规律地断裂形成一系列表面的现象,这是晶体矿物的一个关键物性(李胜荣, 2008)。此外,矿物也可以在垂直或不同于解理面的方向发生断裂而形成新的表面。矿物不同晶面上的表面位点的密度、空间结构和配位性质会有所不同,由此导致不同晶面上的反应性存在差异。因此,为从微观上准确认识表面反应性,首先需要确定矿物的常见解理/断裂面的晶面取向,弄清矿物的解理/断裂规律。

晶体各向异性决定了矿物解理/断裂具有一定规律。晶面间距与密勒指数被较早地应用于预测或解释矿物解理/断裂规律。随着计算机技术和分子模拟的不断发展,表面能已成为衡量矿物解理/断裂规律的有效手段。近些年,Gao 等(2014)提出了应用断裂键密度或断裂能密度参数研究矿物的解理/断裂规律,并据此预测矿物表面能。研究者应用断裂键参数,对锆石(何建勇等, 2022)、含钙矿物(Gao *et al.*, 2012, 2016)、锂辉石(Xu *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2015)、氟磷灰石(Xie *et al.*, 2019)、铁矿物(Yuan *et al.*, 2020)和菱锌矿(王纪镇等, 2021)的解理/断裂规律进行了阐述和解释。迄今为止,矿物晶体解理/断裂规律的研究仍处于不断发展的阶段。然而,研究者在选择矿物表面结构模型时可能存在分歧,如菱锌矿(101)面和(104)面(王纪镇等, 2021),其中一个主要原因是对矿物解理面的认识存在差异。此外,尽管研究者建立了晶面断裂键密度与表面能的关系,但晶面间距与表面能的关联仍不清晰,导致目前应用于衡量矿物解理/断裂规律的判据和方法在理论层面上难以实现统一或相互验证。总体而言,研究者通常采用表面能与断裂键密度参数来研究矿物的解理/断裂规律,晶面间距多作为一种辅助手段。

基于上述分析,本文以不同晶系且化学组成和晶体结构各不相同的矿物为对象,归纳这些矿物解理/断裂面与表面能、断裂键参数以及晶面间距的对应关系,确定晶面间距与矿物解理/断裂规律的关联性。寻找制约矿物解理/断裂规律的晶体化学因素以及与表面能的数学关系,并以此为依据推导晶面间距与矿物解理/断裂规律的相关性,为矿物表面性质研究提供理论依据。

## 1 计算模型及方法

Materials Studio 2017(MS)软件是一种可用于构建晶体结构/表面模型和进行分子模拟的软件。本文首先借助该软件构建矿物晶体结构模型,计算矿物 XRD 图谱,并将其与标准矿物 XRD 图谱进行对比,确定其合理性。然后,在 MS 软件中的 Castep,采用密度泛函理论框架下的第一性原理计算矿物晶体和表面结构能量,计算参数选取参考文献(王纪镇等, 2021; Chen *et al.*, 2021)。同一种矿物计算过程中参数的选取固定不变,基于能量最低原理确定各晶面的最稳定结构。

表面能( $E_{\text{surf}}$ )和断裂能密度( $S_c$ )可用于分析矿物解理或断裂规律。其中, $E_{\text{surf}}$ 和 $S_c$ 的计算公式如式(1)和(2)所示(何建勇等, 2022):

$$E_{\text{surf}} = [E_{\text{slab}} - (N_{\text{slab}}/N_{\text{bulk}})E_{\text{bulk}}] / (2A) \quad (1)$$

式(1)中, $E_{\text{surf}}$ 为表面能, J/m<sup>2</sup>;  $E_{\text{slab}}$ 和 $E_{\text{bulk}}$ 分别为解理面结构模型和原胞的能量, J;  $N_{\text{slab}}$ 和 $N_{\text{bulk}}$ 分别为解理面结构模型和原胞的所包含的原子数目;  $A$ 为计算表面的面积, m<sup>2</sup>或 nm<sup>2</sup>。

$$S_c = (\sum_{i=1}^n N_{\text{bi}} E_i) / A = \sum_{i=1}^n N_{\text{bi}} E_i \quad (2)$$

为便于计算,当矿物表面只含一种断裂键时,采用断裂键密度衡量断裂能密度(Gao *et al.*, 2012):

$$D_b = N/A \quad (3)$$

式(2)和(3)中, $S_c$ 为断裂能密度, nm<sup>-2</sup>;  $N_{\text{bi}}$ 为完全相同的化学键 $i$ 在单位晶面的断裂键数量;  $E_i$ 为编号为 $i$ 的化学键的键能, kJ/mol;  $n$ 为断裂键的种类数;  $A$ 为计算表面的面积, m<sup>2</sup>或 nm<sup>2</sup>;  $D_{\text{bi}}$ 为晶面上编号为 $i$ 的化学键的断裂键密度, nm<sup>-2</sup>;  $D_b$ 为断裂键能密度, nm<sup>-2</sup>;  $N$ 为断裂键数目。

需要说明的是,利用 MS 软件直接切割矿物晶体模型得到的表面模型(能量记为 $E_{\text{slab1}}$ )通常是不稳定的。其表面原子的相对位置及其化学键性质会发生变化,导致体系能量逐渐降低至最低值(记为 $E_{\text{slab2}}$ ),从而达到稳定状态。这一变化过程被称为弛豫过程。根据能量守恒原理,弛豫过程中能量降低的值( $E_{\text{slab1}} - E_{\text{slab2}}$ )实际上源于破碎过程所需的能量。因此,应用 $E_{\text{slab1}}$ 来计算表面能更能反映矿物晶体断裂时的能量变化规律。在本研究中,选用 $E_{\text{slab1}}$ 来计算表面能。

## 2 结果与讨论

矿物晶体破裂过程中表面能低的晶面更容易成为暴露面(Gao *et al.*, 2012)。因此,本文以表面能为依据研究矿物表面解理/断裂规律,并通过文献验证理论分析结果的合理性。在此基础上,建立晶面特性参数(如位点断裂键性质、晶面间距)与表面能的数学关系模型,定量揭示矿物解理/断裂的晶体化

学机制。

### 2.1 矿物解理/断裂规律及其定量参数

矿物解理/断裂规律与矿物晶体结构、化学组成等因素相关。表1列举了不同晶系矿物的常见解理/断裂面。表1中,除黄铁矿、石英、白钨矿和方解石外,其余矿物解理面均引自文献(李胜荣, 2008)。黄铁矿和石英解理性质差,采用文献(Hung *et al.*, 2002a, 2002b; Michel *et al.*, 2002)报道晶面作为常见断裂面。白钨矿解理面引自文献(Hu *et al.*, 2012)。

表1 常见矿物解理/断裂面  
Table 1 The common cleavage/fracture surface of minerals

| 晶系      | 自然单质矿物   | 硫化物   | 氧化物和氢氧化物矿物   | 含氧盐类和卤化物矿物   |
|---------|--|---|--|--|
| 等轴晶系    | 金刚石 $\{111\}$ ✓                                      | 方铅矿 $\{100\}$ 、辉砷钴矿 $\{100\}$<br>闪锌矿 $\{110\}$ 、黄铁矿 $\{100\}$       | 赤铜矿 $\{111\}$<br>钙钛矿 $\{100\}$   | 萤石 $\{111\}$ ✓<br>石盐 $\{100\}$   |
| 四方晶系    |  | 黄铜矿 $\{112\}$ 、 $\{101\}$ ✓   | 金红石 $\{110\}$ ✓<br>锐钛矿 $\{001\}$ 、 $\{011\}$   | 铅石 $\{100\}$ 、 $\{110\}$<br>白钨矿 $\{001\}$ 、 $\{112\}$                    |
| 三方或六方晶系 | 自然硒 $\{100\}$ ✓<br>石墨 $\{001\}$ ✓<br>自然铋 $\{001\}$ ✓ | 辰砂 $\{100\}$ ✓、铜蓝 $\{001\}$ ✓<br>磁黄铁矿 $\{100\}$ ✓<br>硫锑银矿 $\{101\}$ | 水镁石 $\{001\}$ ✓<br>石英 $\{101\}$  | 方解石 $\{104\}$<br>磷灰石 $\{001\}$   |
| 斜方晶系    |  | 辉锑矿 $\{010\}$ ✓   | 硬铝石 $\{010\}$ ✓、锑华 $\{110\}$ ✓<br>红柱石 $\{110\}$ ✓、矽线石 $\{010\}$  | 白铅矿 $\{110\}$ ✓、 $\{021\}$<br>重晶石 $\{001\}$ 、 $\{210\}$<br>碳镭矿 $\{010\}$ |
| 单斜晶系    |  | 毒砂 $\{100\}$<br>雌黄 $\{010\}$  | 黑钨矿 $\{010\}$ ✓<br>水锰矿 $\{010\}$ ✓、 $\{110\}$ 、 $\{001\}$<br>锂辉石 $\{110\}$ ✓   | 独居石 $\{100\}$ ✓<br>孔雀石 $\{201\}$ 、 $\{010\}$                             |
| 三斜晶系    |  |   | 三水铝石 $\{001\}$ ✓、蔷薇辉石 $\{110\}$ 、 $\{001\}$ 、<br>斜长石 $\{001\}$ 、 $\{010\}$<br>蓝晶石 $\{100\}$ ✓、 $\{010\}$<br>硅灰石 $\{100\}$ ✓、 $\{001\}$ 、 $\{102\}$ |  |

注: ✓ 表示该矿物的解理面对应于晶面间距最大的晶面。

由表1可知,六大类晶系矿物中,自然单质矿物的解理面均对应于晶面间距最大的晶面,硫化物和非硫化物的解理/断裂面不完全对应于晶面间距最大的晶面。由此可见,晶面间距与矿物最常见解理/断裂存在一定相关性,但并非完全对应,表现为弱相关性。

为定量分析矿物解理/断裂规律及其与晶面间距的关系,首先需寻找表征矿物解理/断裂规律的定量参数。有研究认为,X射线衍射(XRD)峰高度与矿物晶面暴露程度存在关联(Zhang *et al.*, 2021)。也有研究以表面能最小的晶面作为解理面或常见暴露面(Yuan *et al.*, 2020)。下面以高级晶族(方铅矿和萤石为代表)、中级晶族(白钨矿和石英为代表)、低级晶族(一水硬铝石为代表)矿物的分类方法,从XRD衍射峰高度和表面能两个方面探讨矿物解理/断裂规律。

图1和图2为不同晶系矿物的XRD图。由图1可知,除了黄铁矿和石英之外,其余3种矿物的最高衍射峰对应的晶面并非常见的解理/断裂面。这表明单纯依赖矿物晶体衍射峰的相对高低程度不足以准确判定矿物的解理/断裂规律。图2中6种矿物最常见的解理/断裂面均与表面能最低的晶面相对应。这有力地证明了应用表面能参数可分析矿物的解理/断裂规律。根据布拉格方程,XRD图中横坐标( $2\theta$ )越小则相应的晶面间距越大。因此,图1和图2还表明,矿物常见解理/断裂面对应于晶面间距较大的晶面。

### 2.2 矿物解理/断裂规律的晶体化学分析

表面能虽能精确分析矿物的解理/断裂规律,但无法建立矿物晶体化学性质与解理规律之间的关系。断裂键密度由化学键与晶面尺寸共同决定,与

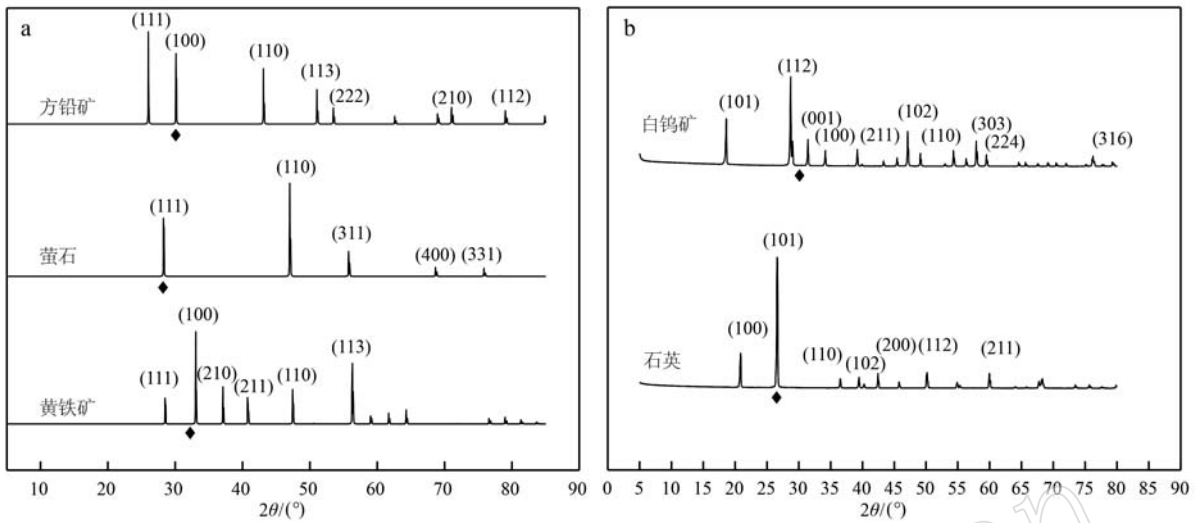
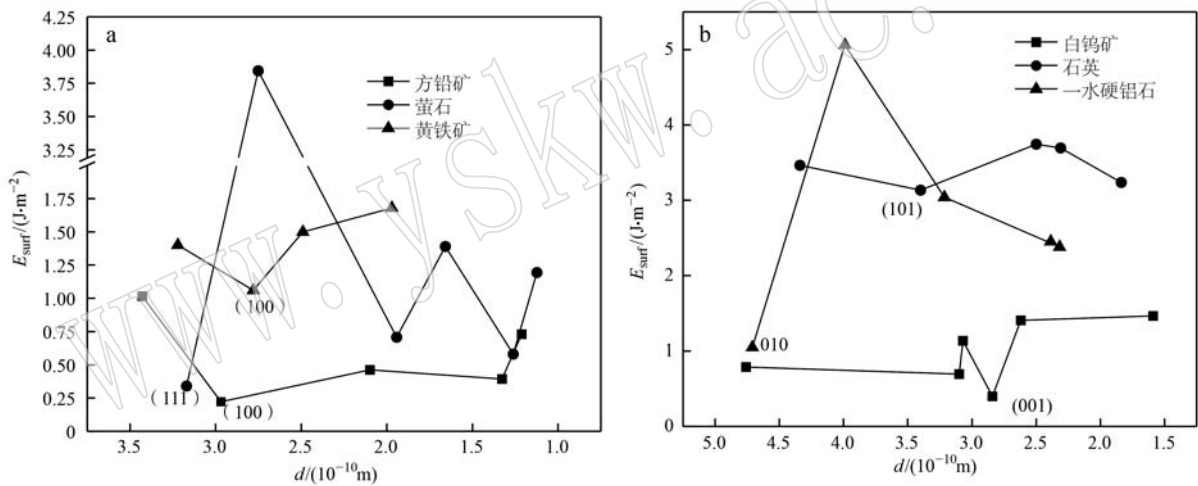


图1 矿物的XRD衍射图谱(◆表示解理/断裂面,参考表1)

Fig. 1 XRD diffraction pattern of minerals (◆ indicates cleavage/fracture surface)

图2 矿物的表面能  $E_{\text{surf}}$  与晶面间距  $d$  的关系Fig. 2 Relationship between surface energy  $E_{\text{surf}}$  and interplanar spacing  $d$  of minerals

表面能及矿物晶体断裂规律之间存在一定的关联性 (Gao *et al.*, 2012)。因此,下面将探讨表面能与断裂键密度之间的关系,为从晶体化学角度解释矿物解理/断裂规律,以及分析晶面间距与矿物解理/断裂规律之间的关系奠定基础。

### 2.2.1 仅含一种断裂键的矿物解理/断裂分析

方铅矿、萤石晶体属于高级晶族,表面均只含一种断裂键。图3表明方铅矿和萤石的表面能与断裂键密度呈线性相关[方铅矿(111)面为极性面,导致表面能偏高]。关于萤石解理规律,传统观念认为(111)方向上质点平面是由一层  $\text{Ca}^{2+}$  和两层  $\text{F}^-$  的交替排列,两层  $\text{F}^-$  离子层之间存在静电斥力,从而容易

产生解理。然而,本文的计算结果提供了新的解释:萤石(111)面的表面能量和断裂键密度均低于其他晶面,定量解释了为何萤石(111)面方向更容易发生解理。同时,图3的计算结果还表明,方铅矿(100)面的表面能量和断裂键密度低于其他晶面,因此是常见解理面。

白钨矿和石英的晶体属于中级晶族,表面仅包含一种类型的断裂键,表面能与断裂键密度的关系如图4所示。可见,白钨矿(001)和(112)面的表面能最低,与常见的解理面对应。石英的解理性质相对较差,通常采用(101)面来研究石英的表面性质(辜家芳等, 2014)。另外,石英晶体形貌的研究结果



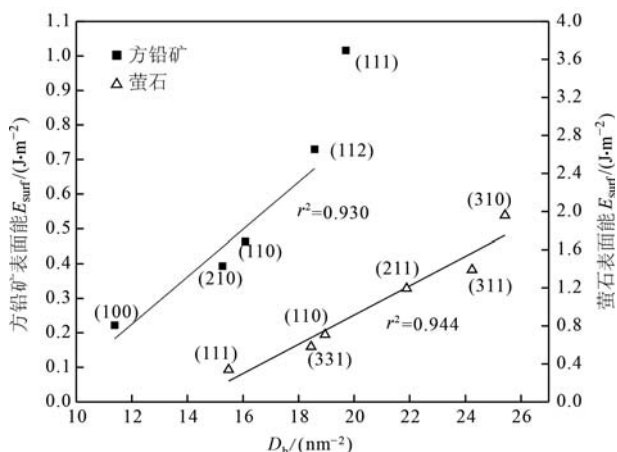


图3 方铅矿和萤石的表面能与断裂键密度的关系  
Fig. 3 Relationship between surface energy and broken bond density of galena and fluorite

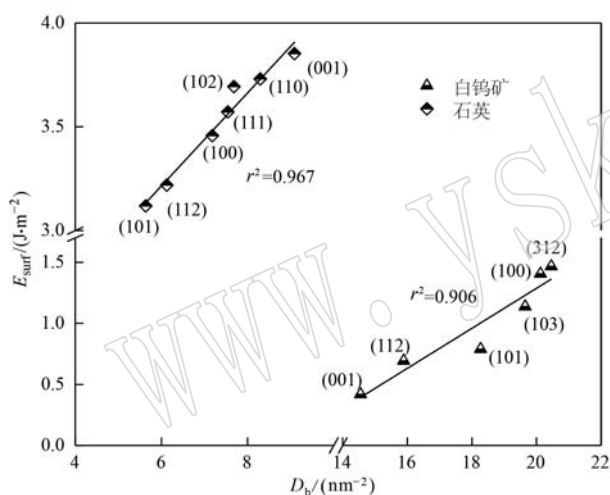


图4 白钨矿和石英的表面能与断裂键密度的关系  
Fig. 4 Relationship between surface energy and broken bond density of scheelite and quartz

表明(Schlegel *et al.*, 2002; 卢清华等, 2004), 石英的(101)面最容易出现,(100)面次之,(001)面最不容易出现,这些结果与图4中表面能的大小顺序以及(101)面表面能最小的结论相一致,表明图4中表面能和断裂键密度的计算结果具有合理性。综上所述,白钨矿和石英的常见解理面或暴露面与晶面表面能的大小顺序相符,矿物表面能与晶面断裂键密度之间呈线性关系。

### 2.2.2 含多种断裂键的矿物解理/断裂规律分析——黄铁矿为例

黄铁矿在自然界中分布广泛。已有研究证明(100)面是最常见的暴露面,其次是(210)和(111)

面(陈光远等, 1987; Hung *et al.*, 2002a, 2002b; Zhang *et al.*, 2021)。黄铁矿晶体中含Fe—S和S—S两类化学键。有研究表明,黄铁矿晶体中Fe—S键和S—S键的键能并不相同,其中,Fe—S键的键能>300 kJ/mol,甚至可能>400 kJ/mol,而S—S键的键能相对较低,为245±20 kJ/mol(Nesbitt *et al.*, 1998)。由此可得Fe—S键和S—S键的键能比值最大为400/225=1.778,最小为300/265=1.132,即Fe—S键和S—S键的键能比值范围为1.132~1.778。为便于分析,本文应用公式(2)计算黄铁矿晶面的断裂能密度 $S_c$ 时,取Fe—S键与S—S键的键能比值为最大值和最小值的平均值,即(1.778+1.132)/2=1.455。同时,本文设定Fe—S键的键能为1,那么S—S键的键能参数就为1/1.455=0.687。由此得出黄铁矿晶面断裂能密度 $S_c$ 计算结果,如表2所示。

表2 黄铁矿不同晶面的断裂键种类、断裂键密度  
Table 2 Broken bond types and density for different crystal planes of pyrite

| 晶面    | 面积/nm <sup>2</sup> | 断裂键数目 |     | $D_b$ /nm <sup>2</sup> | $S_c$ /nm <sup>2</sup> |
|-------|--------------------|-------|-----|------------------------|------------------------|
|       |                    | Fe—S  | S—S |                        |                        |
| (100) | 0.293 4            | 4     | 0   | 13.63                  | 13.63                  |
| (110) | 0.414 9            | 8     | 0   | 19.28                  | 19.28                  |
| (111) | 0.508 2            | 6     | 4   | 19.68                  | 17.21                  |
| (210) | 0.656 1            | 12    | 0   | 18.29                  | 18.29                  |

基于上述分析,应用文献(Hung *et al.*, 2002a, 2002b)中黄铁矿表面能计算结果,通过数学拟合得出黄铁矿表面能与Fe—S键和S—S键断裂键密度的关系,结果如图5所示。可见,黄铁矿的表面能与

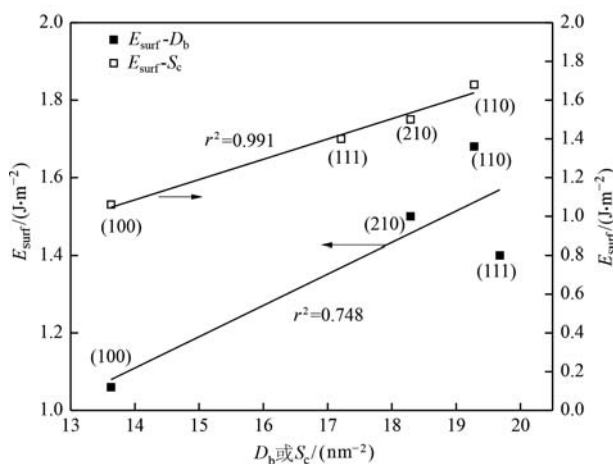


图5 黄铁矿表面能与 $D_b$ 和 $S_c$ 的关系  
Fig. 5 Relationship between surface energy with  $D_b$  and  $S_c$  of pyrite

晶面断裂能密度  $S_c$  呈线性关系,且黄铁矿各向异性晶面的表面能和  $S_c$  的大小顺序为 (100) < (111) < (210) < (110),这也与矿物晶面方向发生解理的难易顺序以及自然界中黄铁矿常存在的单形相符(卢清华等, 2004)。

### 2.3 矿物解理/断裂规律与晶面间距的弱相关性理论验证

方铅矿、萤石、白钨矿、石英、黄铁矿 5 种矿物表面能和断裂键密度存在线性关系,其数学表达式可表述为:

$$E_{\text{surf}} = \sum_{i=1}^n a_i D_{\text{bi}} + c = \sum_{i=1}^n a_i N_i / A + c \quad (4)$$

其中,  $E_{\text{surf}}$  为表面能,  $\text{J}/\text{m}^2$ ;  $a_i$  为某晶面上编号为  $i$  的化学键的断裂键密度或断裂键数目与表面能的相关系数;  $n, i, N_i, A, D_{\text{bi}}$  与晶体各向异性相关,其符合意义及单位与公式(2)相同;  $c$  为常数。

由于表面能  $E_{\text{surf}}$  能预测或解释矿物解理/断裂规律,式(4)构建了表面能与晶体化学参数(晶体几何结构、化学键)的关系,因此式(4)可称为矿物晶体化学性质与解理/断裂规律的定量关系式。

单位晶面上的结点数为面网密度  $\rho (\text{nm}^{-2})$ , 可表示为:

$$\rho = n_{\text{node}} / A \quad (5)$$

其中,  $\rho$  为面网密度,  $\text{nm}^{-2}$ ;  $A$  为晶面面积,  $\text{nm}^2$ ;  $n_{\text{node}}$  为晶面的结点数。

将式(5)代入式(4)后可得:

$$E_{\text{surf}} = \sum_{i=1}^n (a_i N_i / A + c) = \sum_{i=1}^n (a_i \rho N_i / n_{\text{node}}) + c = \rho \sum_{i=1}^n (a_i N_i / n_{\text{node}}) + c \quad (6)$$

为便于分析,本文将式(6)中  $\sum_{i=1}^n (a_i N_i / n_{\text{node}})$  定义为晶面原子平均断裂键参数,记为  $\tau$ , 即

$$\tau = \sum_{i=1}^n (a_i N_i / n_{\text{node}}) \quad (7)$$

将(7)代入(6)得:

$$E_{\text{surf}} = \rho \tau + c \quad (8)$$

晶体化学理论已经证明了面网密度  $\rho$  与晶面间距  $d$  正相关(李胜荣, 2008),即晶面间距  $d$  越大,面网密度  $\rho$  也越大。然而,关于晶面原子平均断裂键参数  $\tau$  与晶面间距  $d$  之间的关系,晶体化学理论并未给出直接的证明。为了说明它们之间可能存在的无直接关联性,可以采用特例反证法来进行说明。

如图6所示,金刚石、黄铁矿和石英的晶面密度  $\rho$  与晶面间距  $d$  呈正比关系,与晶体化学理论推导一

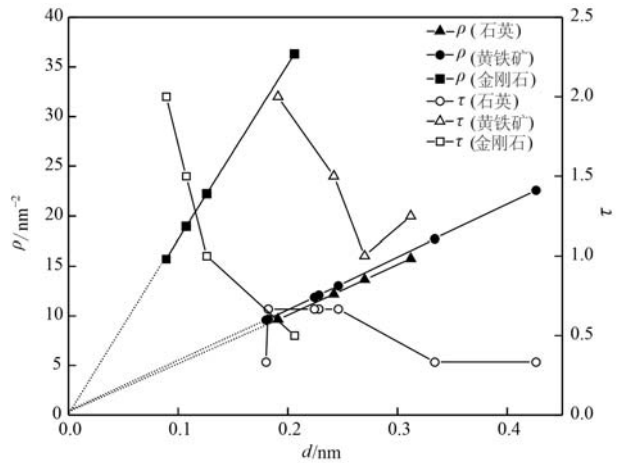


图6 面网密度  $\rho$ 、晶面原子平均断裂键数  $\tau$  与晶面间距  $d$  的关系

Fig. 6 Relationship of reticular density  $\rho$ , average number of broken bonds on the crystal surface  $\tau$  with interplanar spacing  $d$

致。晶面原子平均断裂键参数  $\tau$  与晶面间距  $d$  的关系复杂,其中,金刚石的  $\tau$  值随晶面间距  $d$  的增加而降低,石英的  $\tau$  值随着晶面间距  $d$  的增加先增加后降低,黄铁矿的  $\tau$  值则是随着晶面间距  $d$  的增加先降低后增加。由此可见,晶面原子平均断裂键参数  $\tau$  与晶面间距  $d$  的关联性差。

基于以上内容,可以对晶面间距与矿物的解理/断裂规律进行深入探讨。根据公式(8)以及面网密度  $\rho$  与晶面间距  $d$  的正比关系,可得出晶面间距  $d$  与矿物表面能正相关。也就是说,如果仅从晶面间距  $d$  的角度考虑,晶面间距越大的晶面表面能也就越高,反而不容易成为解理面。然而,表1、图1和图2表明,矿物常见的解理/断裂面通常对应于晶面间距较大的晶面。

为了解释这一看似矛盾的现象,需要借助于本文提出的参数——晶面上单位原子的平均断裂数目 ( $\tau$ )。由于矿物解理/断裂优先发生在表面能低的晶面方向上,若晶面间距  $d$  较大的晶面方向上发生解理,该晶面上的  $\tau$  值必然较小。特例法(图6)显示晶面间距  $d$  与晶面上单位原子的平均断裂数目  $\tau$  之间并没有严格的关联性,图2也证明了晶面间距  $d$  与表面能关联性差。因此,我们不能仅通过晶面间距  $d$  来准确预测矿物的解理/断裂规律。综上所述,尽管实际数据表明矿物解理/断裂规律与晶面间距  $d$  存在弱关联性,但从理论角度来看,晶面间距  $d$  的增加并不能直接降低表面能,因此不能直接用于判断矿物的解理/断裂规律。在实际研究过程中,需综合

考虑多种因素与参数。

### 3 结论

(1) 通过归纳矿物解理/断裂规律,发现矿物常见解理/断裂面并不是全部对应于晶面间距最大的晶面。晶面间距预测矿物解理/断裂规律精准度不高且不具备普适性,体现为弱相关性。此外,矿物XRD衍射峰最高的晶面也不全部对应于最常见的解理面/断裂面。

(2) 应用表面能参数能够精确预测矿物的解理/断裂规律。晶面断裂键密度或断裂能密度与表面能之间存在线性关系,这为从晶体化学的角度深入分析矿物的解理/断裂规律提供了可能。经数学推导及晶体化学分析,得出表面能与面网密度 $\rho$ 和晶面原子平均断裂键参数 $\tau$ 的乘积( $\rho\tau$ )呈正相关。然而,晶面间距 $d$ 与面网密度呈正相关,而其与晶面原子平均断裂键参数 $\tau$ 之间的关系并不显著,这些使得晶面间距 $d$ 与表面能的关联性较差,从而无法精确预测矿物解理/断裂规律,仅适用于初步定性分析矿物解理/断裂规律。

### References

Chen Guangyuan, Sun Daisheng, Zhang Li, *et al.* 1987. Morphogenesis of pyrite[J]. *Geoscience*, (1): 60~76 (in Chinese with English abstract).

Chen J H. 2021. The interaction of flotation reagents with metal ions in mineral surfaces: A perspective from coordination chemistry[J]. *Minerals Engineering*, 171: 107067.

Gao Z Y, Hu Y H, Sun W, *et al.* 2016. Surface-charge anisotropy of scheelite crystals[J]. *Langmuir*, 32(25): 6 282~6 288.

Gao Z Y, Sun W and Hu Y H. 2014. Mineral cleavage nature and surface energy: Anisotropic surface broken bonds consideration[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(9): 2 930~2 937.

Gao Z Y, Sun W, Hu Y H, *et al.* 2012. Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(5): 1 203~1 208.

Gu Jiafang and Chen Wenkai. 2014. Adsorption of the uranyl ion on the hydroxylated  $\alpha$ -quartz(101) surface[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 30(10): 1 810~1 820 (in Chinese with English abstract).

He Jianyong, Wu Yunxia, Sun Wei, *et al.* 2022. Crystal plane fracture energy and its fracture mechanism: A case study of zircon[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 32(5): 1 444~1 457 (in Chinese with English abstract).

Hu Y H, Gao Z Y, Sun W, *et al.* 2012. Anisotropic surface energies and adsorption behaviors of scheelite crystal[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415: 439~448.

Hung A, Muscat J, Yarovsky I, *et al.* 2002a. Density-functional theory

studies of pyrite FeS<sub>2</sub>(111) and (210) surfaces[J]. *Surface Science*, 520(1~2): 111~119.

Hung A, Muscat J, Yarovsky I, *et al.* 2002b. Density-functional theory studies of pyrite FeS<sub>2</sub>(100) and (110) surfaces[J]. *Surface Science*, 513(3): 511~524.

Li Shengrong. 2008. *Crystallography and Mineralogy* [M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).

Lu Qinghua and Zhang Heping. 2004. Feature of morphology and surface structure of natural quartz crystal[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 35(6): 945~949 (in Chinese with English abstract).

Michel S, Kathryn N, Paul F, *et al.* 2002. Structures of quartz (100)- and (101)-water interfaces determined by X-ray reflectivity and atomic force microscopy of natural growth surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17): 3 037~3 054.

Nesbitt H W, Bancroft G M, Pratt A R, *et al.* 1998. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces[J]. *American Mineralogist*, 83(9~10): 1 067~1 076.

Schlegel M L, Nagy K L, Fenter P, *et al.* 2002. Structures of quartz (100)- and (101)-water interfaces determined by X-ray reflectivity and atomic force microscopy of natural growth surfaces [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17): 3 037~3 054.

Wang Jizhen, Sun Zhaohui and Bai Junzhi. 2021. Research on crystal anisotropy and surface properties of smithsonite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 21(2): 1~6 (in Chinese with English abstract).

Xie J, Zhang Q, Mao S, *et al.* 2019. Anisotropic crystal plane nature and wettability of fluorapatite[J]. *Applied Surface Science*, 493: 294~307.

Xu L H, Hu Y H, Wu H Q, *et al.* 2016. Surface crystal chemistry of spodumene with different size fractions and implications for flotation [J]. *Separation and Purification Technology*, 169: 33~42.

Yuan Z T, Zhang C, Li L X, *et al.* 2020. Density functional theory calculation of fracture surfaces of siderite and hematite[J]. *Powder Technology*, 376: 373~379.

Zhang H L, Xu Z J, Chen D X, *et al.* 2021. Adsorption mechanism of water molecules on hematite (104) surface and the hydration microstructure[J]. *Applied Surface Science*, 550: 149328.

Zhu G L, Wang Y H, Liu X W, *et al.* 2015. The cleavage and surface properties of wet and dry ground spodumene and their flotation behavior[J]. *Applied Surface Science*, 357: 333~339.

### 附中文参考文献

陈光远, 孙岱生, 张立, 等. 1987. 黄铁矿成因形态学[J]. *现代地质*, (1): 60~76.

辜家芳, 陈文凯. 2014. 铀酰离子在羟基化 $\alpha$ -石英(101)表面的吸附[J]. *物理化学学报*, 30(10): 1 810~1 820.

何建勇, 吴云霞, 孙伟, 等. 2022. 晶面断裂能及晶体断裂机理: 以锆石为例[J]. *中国有色金属学报*, 32(5): 1 444~1 457.

李胜荣. 2008. *结晶学与矿物学*[M]. 北京: 地质出版社.

卢清华, 张和平. 2004. 天然石英晶体形貌特征[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 35(6): 945~949.

王纪镇, 孙兆辉, 白俊智. 2021. 菱锌矿晶体各向异性与表面性质研究[J]. *矿产保护与利用*, 41(2): 1~6.