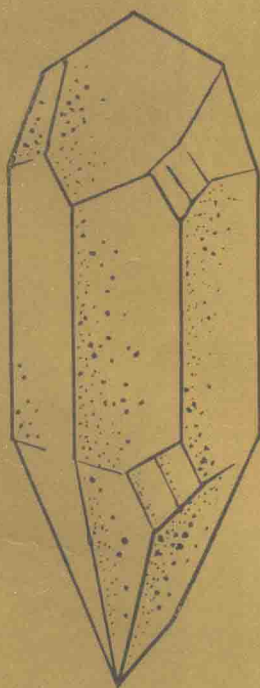


矿物物理和 矿物材料研究

论文集

《矿物物理和矿物材料研究》编辑组 编



科学出版社

83
2

矿物物理和矿物材料研究

(论文集)

《矿物物理和矿物材料研究》编辑组 编

科学出版社

1982

内 容 简 介

本书是中国矿物岩石地球化学学会于1979年4月在成都召开的第一届矿物物理和矿物材料学术会议论文选集,共选编了论文和摘要41篇。这些论文的内容包括矿物物理基础理论、矿物谱学、矿物晶体的其它各种物理参数测试研究,以及矿物材料、矿物合成、晶体生长等几方面的工作成果,基本上反映了当前国内外矿物物理学这一边缘学科的进展和我国矿物材料、人工晶体研究的现状。本书可供从事矿物学、矿物物理学和固体物理学、无机化学以及材料科学工作的科研、生产和教学人员参考。

矿物物理和矿物材料研究 (论文集)

《矿物物理和矿物材料研究》编辑组 编
责任编辑 苏宗伟

科学出版社出版
北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982年1月第一版	开本:787×1092 1/16
1982年1月第一次印刷	印张:12 1/4 插页:4
印数:0001—1,750	字数:280,000

统一书号:13031·1773

本社书号:2414·13—14

定价:2.70元

前 言

六十年代以来,矿物物理学作为一门新兴的边缘学科迅速形成。它是古老的矿物学与量子理论相结合的产物。矿物物理学给地质学带来一系列新的理论和技术方法,解释了矿物形成和生长中的许多地质讯息,从而极大地推动了矿物学、地质学、地球化学和地球物理学的发展;同时,通过对丰富多彩的矿物深入地进行矿物物理学研究,已经开发出许多尖端技术所急需的新型材料。这些材料的应用及其机制研究更引起许多物理、化学、材料科研工作者的兴趣。所以,近年国际上不断召开有关矿物物理学学术会议,频繁地进行学术交流。

1979年4月5日—12日,中国矿物岩石地球化学学会于成都市召开了全国第一届矿物物理和矿物材料学术会议。出席会议的有中国科学院所属地质、物理、化学和材料等各研究所,以及高等院校、地质部、冶金部、化工部和其他各机械工业部所属研究所共68个单位,116名代表。中国矿物岩石地球化学学会理事长涂光炽教授主持了会议。武汉地质学院陈光远教授,上海硅酸盐研究所章元龙教授,南京大学物理系冯端教授,中国科技大学黎彤副教授,上海光学精密机械研究所钟永成副总工程师,中国科学院地质研究所周景良同志、冶金部天津地质调查所张言同志、科学出版社、《中国科学》和《科学通报》编辑部的同志应邀出席了会议。

会议共收到论文83篇,其中包括基础理论和综述性报告8篇;矿物谱学(包括红外光谱、可见光谱、发光光谱、核磁共振、电子顺磁共振、穆斯鲍尔效应)研究报告13篇;矿物晶体及其它各种物理性质测试和研究报告17篇;矿物材料方面的研究报告10篇;矿物合成和晶体生长研究报告26篇;测试方法研究报告9篇。这些论文反映了我国近年来在矿物物理、矿物材料、矿物合成和晶体生长领域所取得的研究成果。

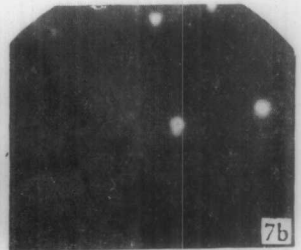
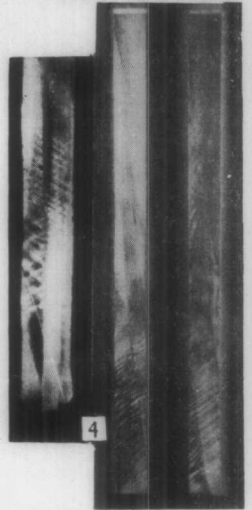
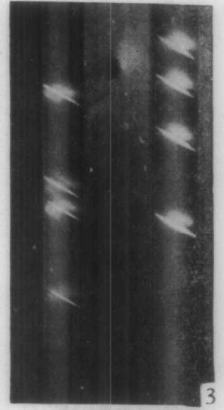
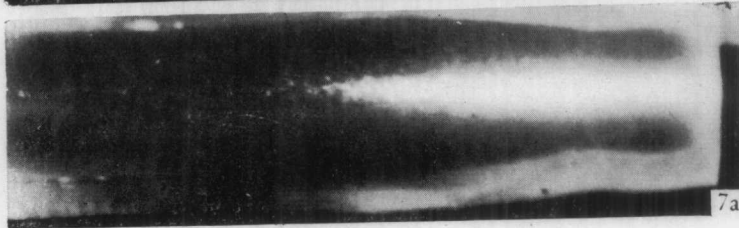
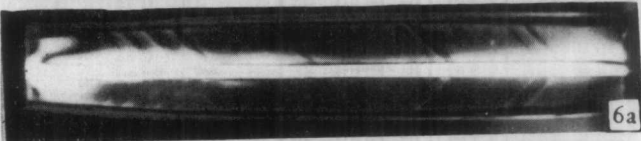
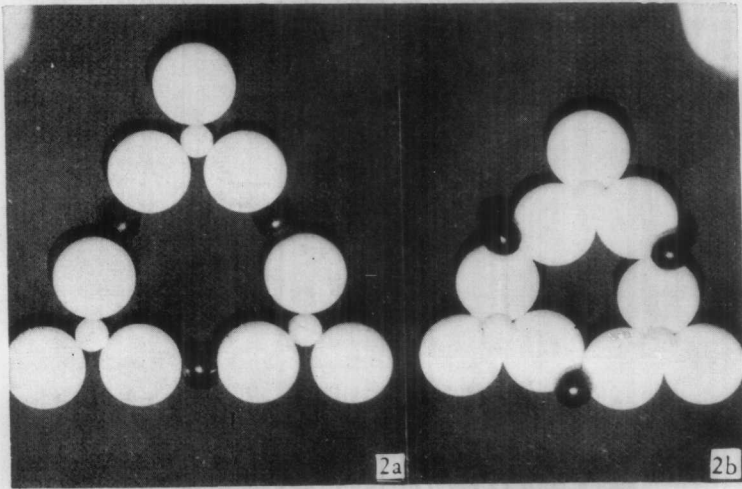
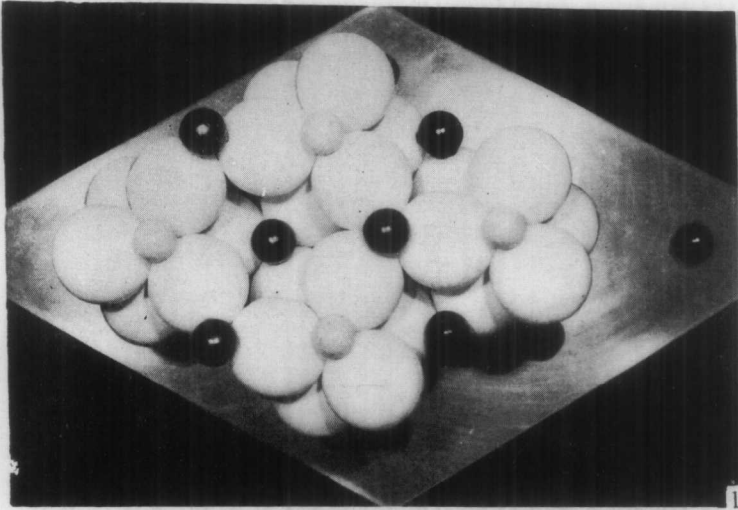
在大会上概括总结了近年来国内外矿物物理学发展的概况,提出了当前矿物物理学的任务和努力方向;阐明了矿物物理学和成因矿物学的密切关系,并论述了它们对于地质科研、找矿勘探等方面的实际意义;针对矿物生长中的理论问题,在多年工作的基础上又讨论了石英、 α -磷酸锂等的极性生长机制;从物理学角度,利用缺陷理论讨论了当前地质学界密切注意的地幔矿物问题,引起与会者的极大兴趣;从实践中总结了晶体缺陷与近完整晶体生长的联系;最后,并从矿物物理学机制上讨论了遥感技术所取得的各种地质体的讯息,论述了矿物物理学研究对遥感判读及遥感技术发展的重要意义。这些报告更加充分地反映了矿物物理学这一学科在理论和实践中的巨大潜力。

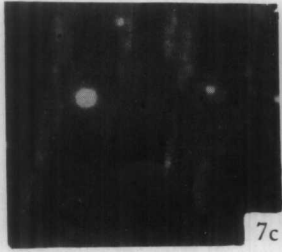
编入本文集的论文系由所属单位推荐并在会上宣读,由会议评议小组商议确定的,共42篇。会议确定由中国科学院地球化学研究所张惠芬、陈丰、吴大清和成都地质学院戈定一、曹纪南五位同志组成编辑小组负责本文集的编辑工作。地球化学研究所出版组曾晓明同志协助完成本书的技术编辑加工工作;地球化学研究所所绘图组王之瑜、吕国英、侯小凤、曾清明、刘洪珍完成本文集的图片清绘任务。编者期望本文集的出版将促进我国

矿物物理、矿物材料方面的研究工作,并在加强国内外学术交流上起到积极作用。

由于编者水平有限,文集中肯定会有一些缺点和错误,敬希读者批评指正。

《矿物物理和矿物材料研究》编辑组

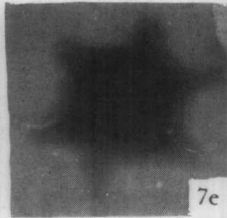




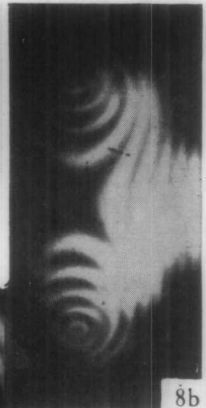
7c



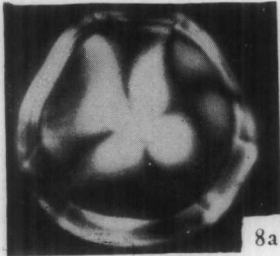
7d



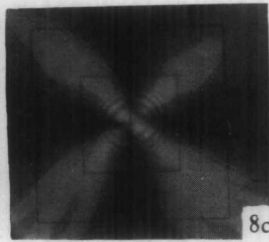
7e



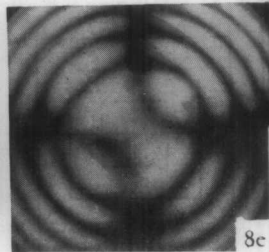
8b



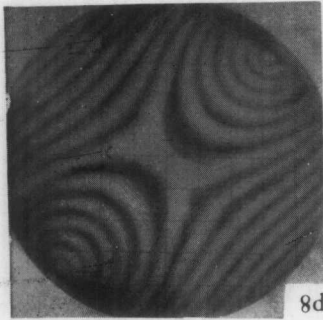
8a



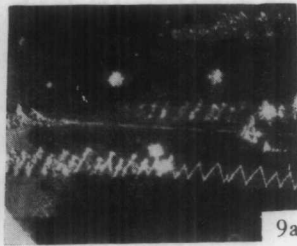
8c



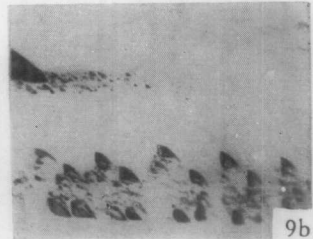
8c



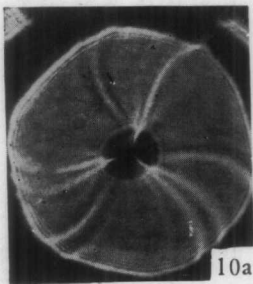
8d



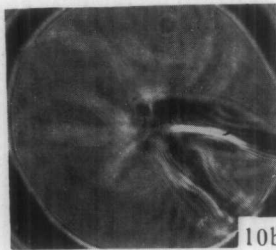
9a



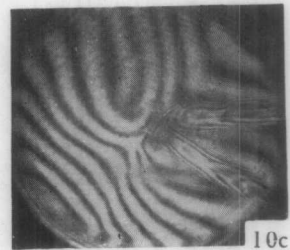
9b



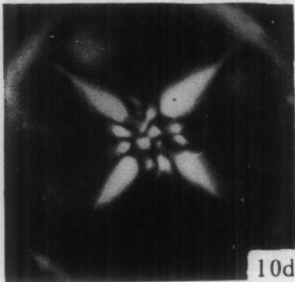
10a



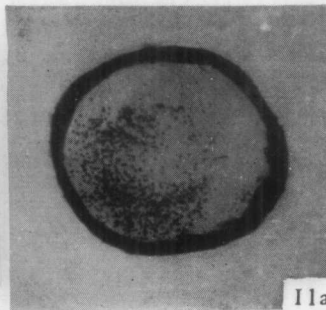
10b



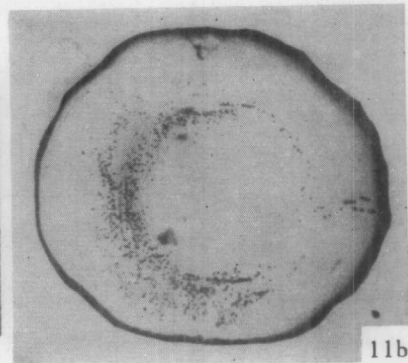
10c



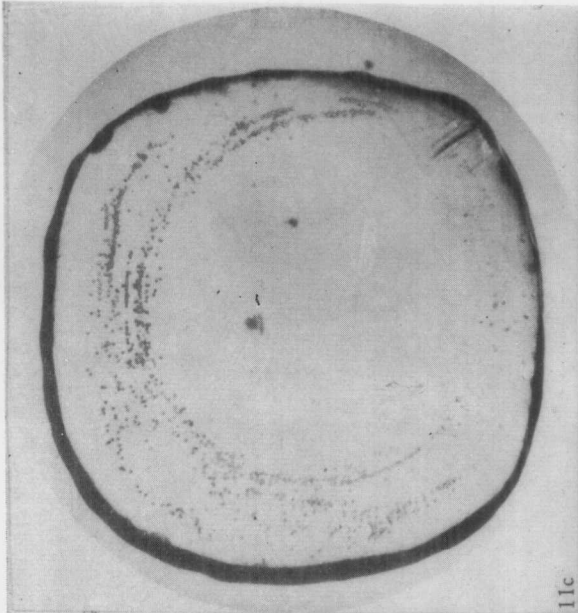
10d



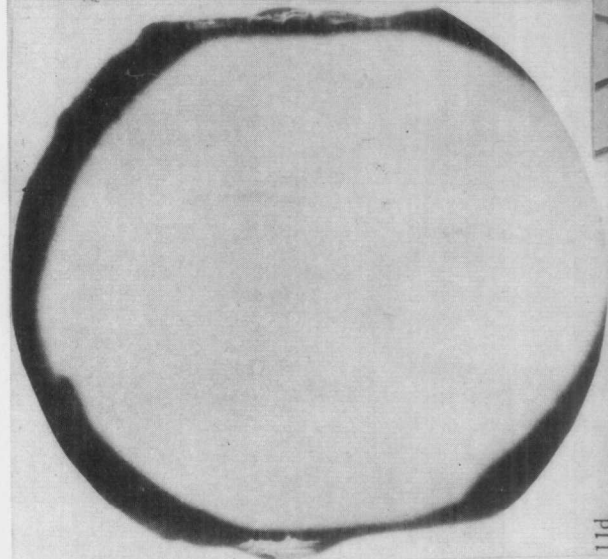
11a



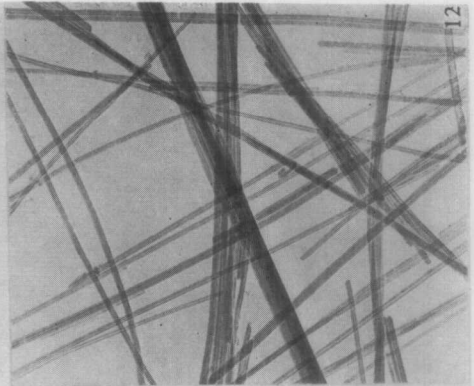
11b



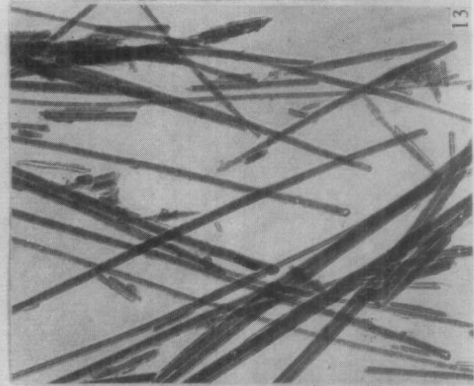
11c



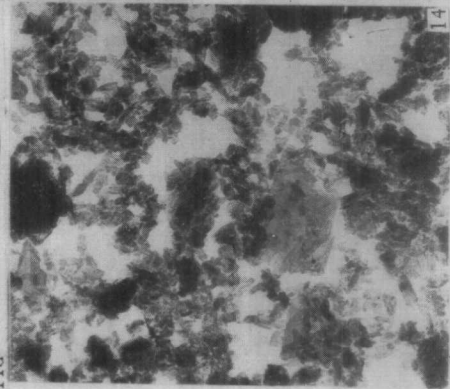
11d



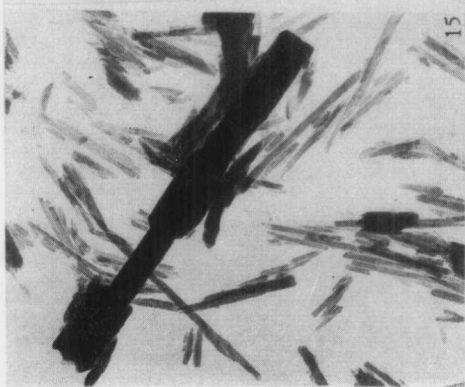
12



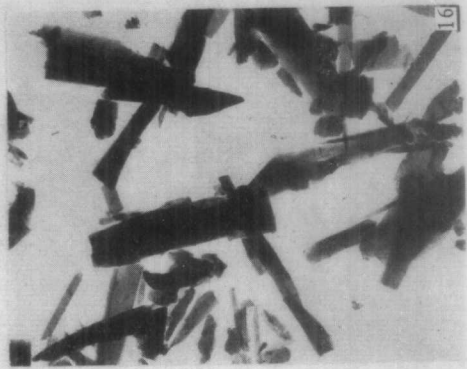
13



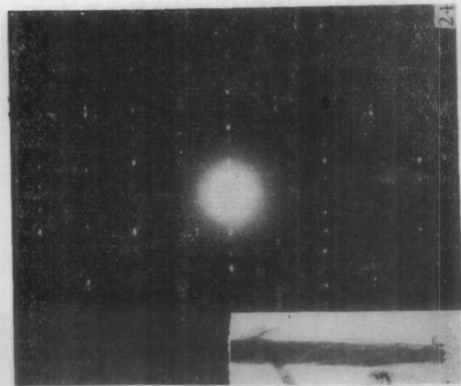
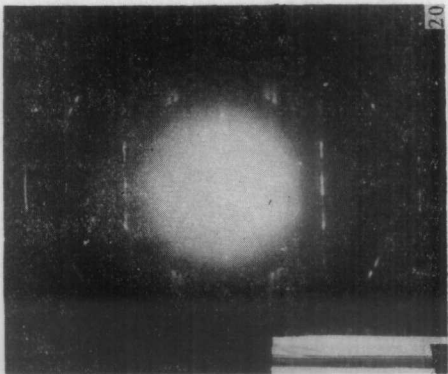
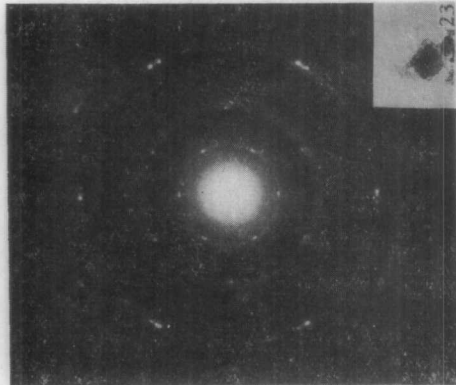
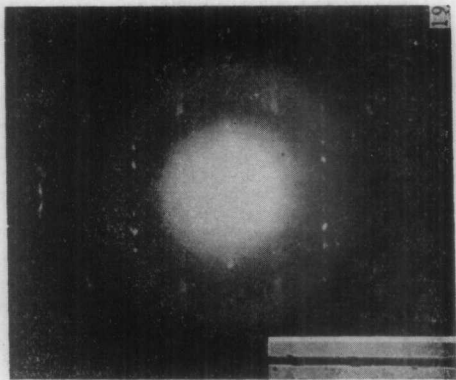
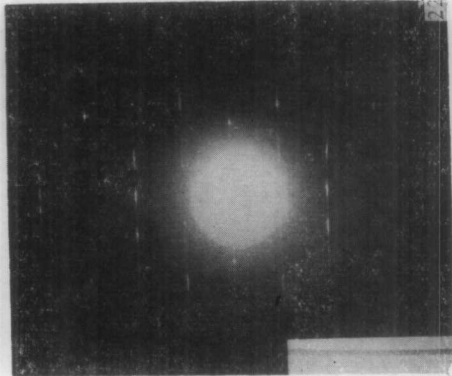
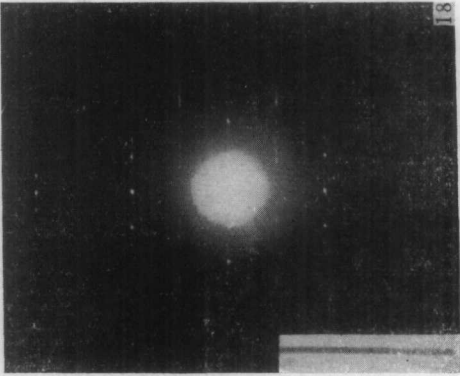
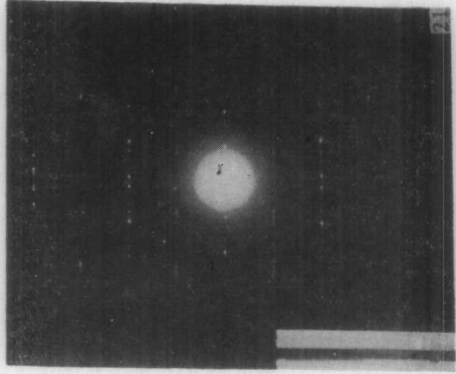
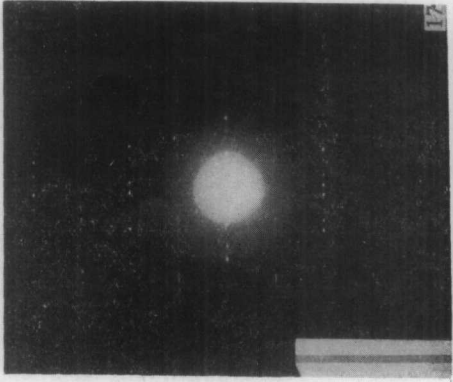
14

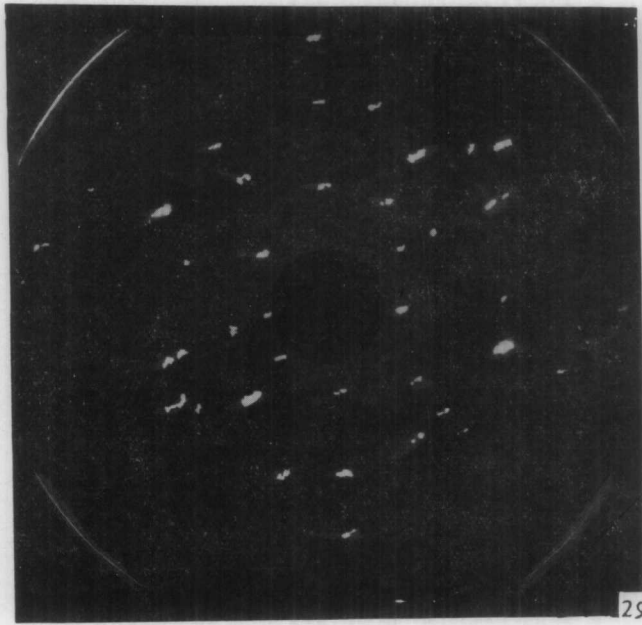


15

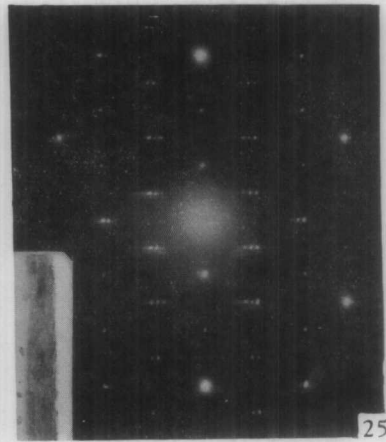


16

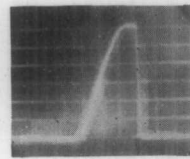




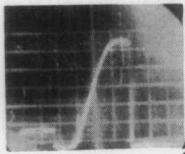
29



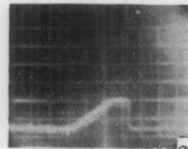
25



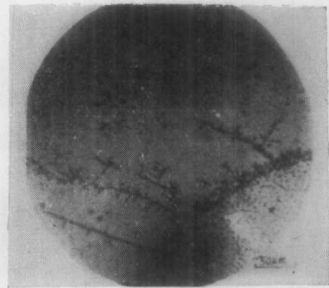
26a



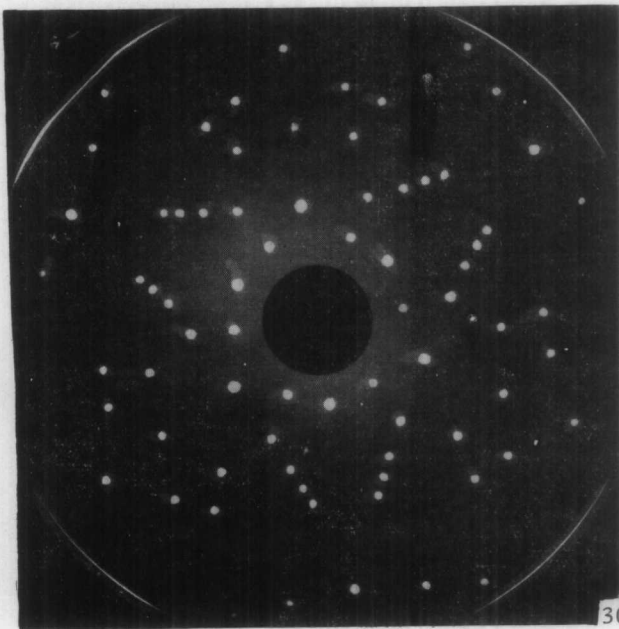
26c



26b



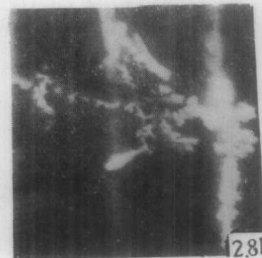
27



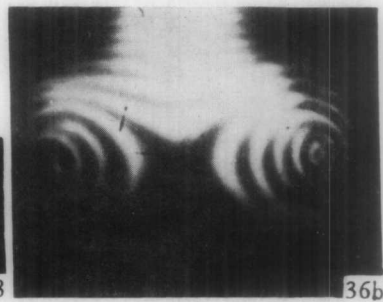
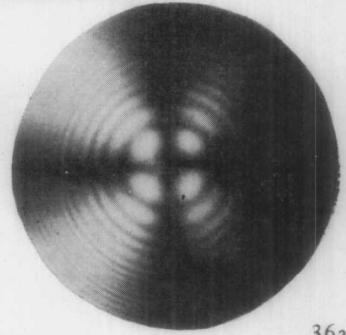
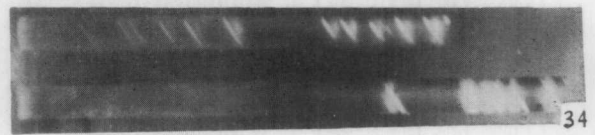
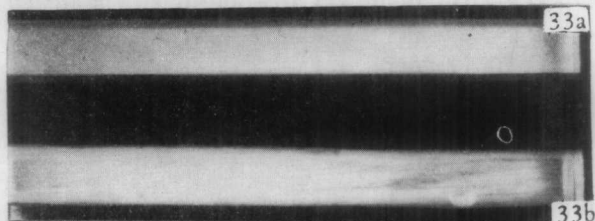
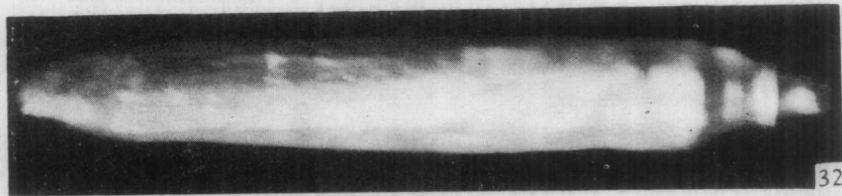
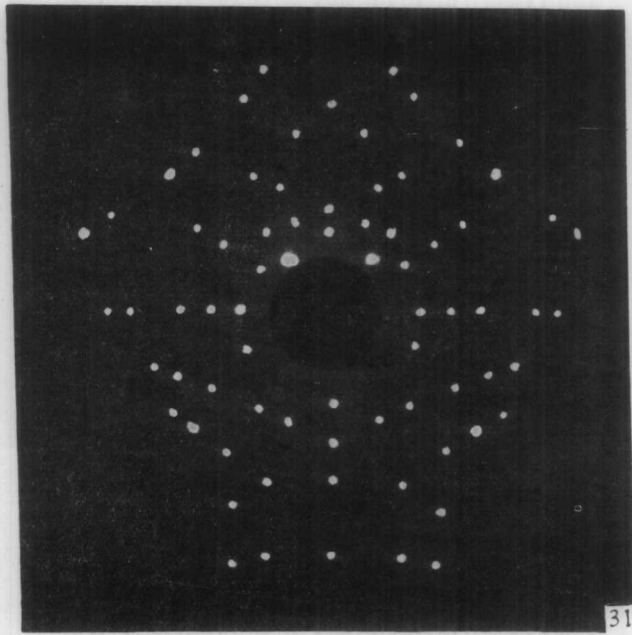
30

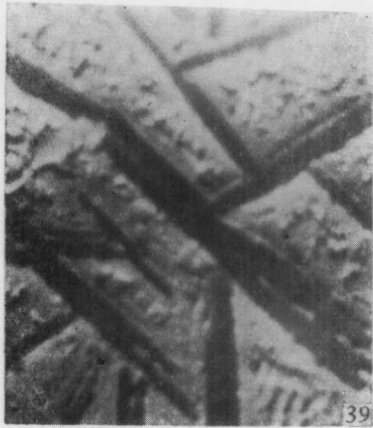


28a

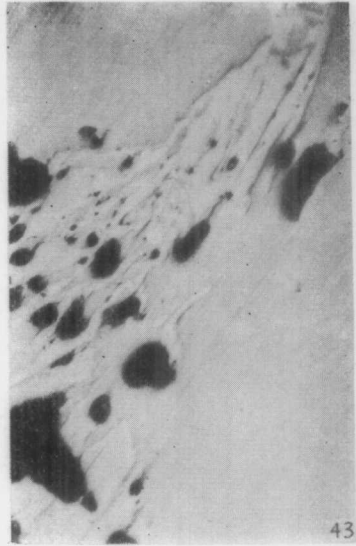


28b





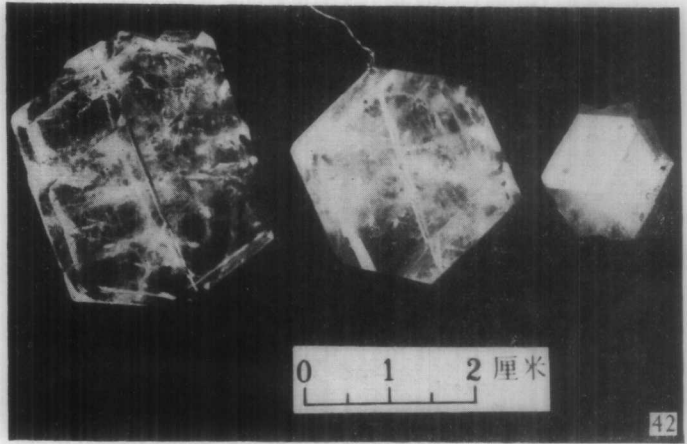
39



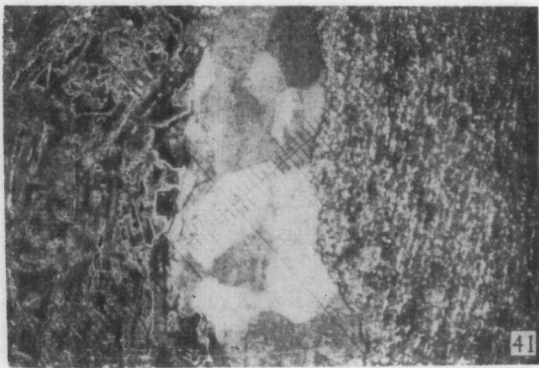
43



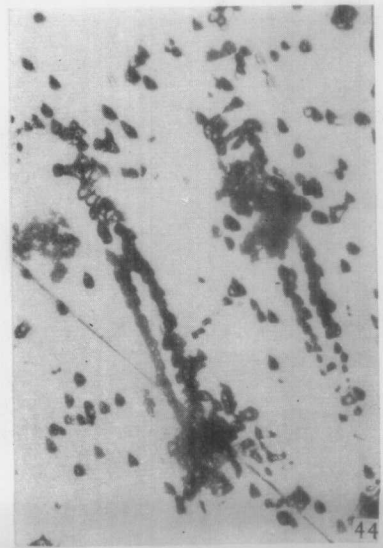
40



42



41



44

目 录

前言	iii
矿物物理学的研究现状	涂光炽 陈 丰 1
成因矿物学与矿物物理	陈光远 5
矿物晶体中的缺陷	冯 端 9
晶体缺陷和近完整晶体的生长	钟永成 17
矿物物理在遥感技术上的应用	张 言 22
我国角闪石石棉红外吸收光谱初步研究	闻 轲 朱自尊 30
纤钽锂石的红外吸收光谱研究	张建洪 35
长石的红外光谱和红外有序度讨论	刘高魁 彭文世 41
我国某些地区天然金刚石光谱性能的初步研究	郭九皋 朱和宝 陈 丰 47
锆英石和榍石发光性能的初步研究	邓华兴 53
矿物热发光在地质学中的应用	裴静娴 59
核磁共振在矿物学研究中的应用	林传易 65
方钠石U心的核磁共振研究	李新安 70
爆炸法合成金刚石微粉电子顺磁共振的初步研究	薛鸿庆 75
天然冰洲石单晶的电子顺磁共振谱和冰洲石的辐照发光	富毓德 蔡秀成 唐荣炳 温桂兰 79
太平寨古老变质岩中斜方辉石 $Fe^{2+}-Mg$ 有序度的测定	应育浦 李 哲 纪书武 于 莉 84
穆斯鲍尔谱的最小平方拟合方法	王启鸣 李 哲 应育浦 90
蛇纹石族矿物的电子衍射研究	黄伯钧 闵育顺 96
超高压实验与地幔热导机制的探讨	翁克难 谢鸿森 薛承林 100
人造淡红银矿晶体中的极性存贮开关效应	徐寿定 103
矿物岩石微波频率下的介电常数测定	赖兆生 肖金凯 冯俊明 108
我国蓝石棉磁化率的初步研究	曹亚伯 曹纪南 杨永富 115
矿物吸收光谱测量装置和实验技术	马钟玮 叶健骥 杨振国 徐惠刚 119
矿物热辐射性质的测定	中国科学院地球化学研究所矿物物理测试设备研究组、矿物热物理组 123
淡红银矿晶体非线性红外参量上转换	何钜华 衷诚宣 陈新禹 郑亚民 126
用背射劳厄法测定淡红银矿单晶的取向	陈伯良 130
一种新型隔热涂层材料——金红石的矿物学研究	中国科学院地球化学研究所矿物热物理研究组 135
利用流纹质浮岩合成沸石分子筛	边同林 刘鸿光 140
天然沸石——一种新型的矿物材料	杨华蕊 145

矿物微波介质材料初步研究(摘要).....	冯俊明 赖兆生 肖金凯	149
电阻炉引上法生长激光红宝石单晶.....		
.....	中国科学院上海光学精密机械研究所激光红宝石生长组	151
触媒金属在金刚石合成中的催化作用.....	熊大和 卢照田	155
光色及阴极射线致色方钠石的水热合成.....		
.....	中国科学院地球化学研究所水热矿物合成组	161
淡红银矿晶体生长中某些问题的研究.....	吴大清 洪礼文 邓梦祥 王翠亭	166
关于氟化物类高荧光效率晶体材料的初步探索.....	黄振辉	170
氟化镁单晶的培养.....	建筑材料工业部人工晶体研究所三室二组	174
稀土硫属化合物半导体的研究——单硒化钆的合成方法(摘要).....		
.....	董绍俊 崔秀珍 赵喜鸾 唐功本 阎学伟	177
在碳酸钾溶液中方解石的水热合成(摘要).....	曹俊臣 刘德昌 杨美奇 崔国黔	179
晶种法大面积合成云母的研制(摘要).....	赵素节	182
生长大尺寸 CaF_2 晶体的新途径(摘要).....	张仁化	184
五硼酸钾晶体的培养(摘要).....	魏德谦	187

矿物物理学的研究现状

涂光炽 陈丰

(中国科学院地球化学研究所)

六十年代以来,古老的矿物学经历了巨大的变化,矿物物理学作为一门新兴的边缘学科迅速形成。它运用固体物理、量子化学的基本理论和实验技术来研究矿物,阐述矿物的电子结构、能量状态、键合性质及其与矿物结构、物性、化性和成因的联系,使矿物学进入量子理论的研究阶段。近年来,矿物物理学的成就已经超出传统矿物学的范围,影响到地球化学、地质学和地球物理学,更涉及固体物理学、化学等有关学科;并且,促进了新型材料的研制,为新技术的发展作出了积极的贡献。

为什么古老的矿物学能取得这样大的成就?它的潜力在什么地方呢?

人所共知,矿物是在大自然这个规模宏大的实验室中形成的天然化合物。长期而又复杂的地质过程控制了矿物的形成和变化,对矿物打下了各种各样的烙印。天然矿物不仅结构类型极其众多,并且具有非常不同的杂质和缺陷,造成了变化多端的特异性能。天然矿物的这些特点,远非人造化合物所能比拟,是人类进行科学研究和模仿利用的宝贵财富。

长期以来,矿物学比较侧重于矿物化学的研究方向,主要利用其中的有用元素,而对矿物性能研究,仅极少数矿物作过测定。即使如此,这些零星的矿物学工作,也对人类的科技发展作出了相当大的贡献。十九世纪中叶,辉银矿和黄铁矿等矿物中发现了半导体性能,开辟了半导体研究的历史进程。尖晶石型(包括磁铁矿等)、石榴石型和磁铅石型矿物及有关化合物的研究,形成了今天的铁氧体材料,而显象管使用的萤光粉,则渊源于硅锌矿、闪锌矿和磷灰石等矿物的发光研究。这些矿物工作,为固体物理学的发展,提供了重要的实验依据。但是,由于学科之间的界限,二十世纪以来固体物理学的许多重要成果,并未被矿物学者所了解和利用,矿物学这片富饶的处女地,仍处于沉睡之中。

所以,一旦把固体物理学和量子化学的理论和方法引进到矿物学中来,正如打开了矿物学“宝库”的大门,矿物学便迅速进入了微观研究领域,面貌为之一新;同时,解决了许多当代新技术发展所急需的材料课题。而且,矿物的特殊结构与性能引起了许多物理、化学、材料科学工作者的注意,加快了矿物物理学的发展,形成了许多学科的研究中心。

美国的矿物物理学进展很快,麻省理工学院的 R.G. 伯恩斯 (Burns) 侧重于晶体场理论的矿物学应用;马里兰大学的 J. A. 托塞尔 (Tossell) 和弗吉尼亚州技术学院的 G.V. 吉布斯 (Gibbs) 着重于矿物的分子轨道计算;贝尔实验室近年研究了矿物的颜色、色心和辐射致色机制;卡内基地球物理实验室的 P. M. 贝尔 (Bell) 与毛和光等以及纽约州立大学 C. T. 普里维特 (Prewitt) 等致力于高压矿物物理的研究。此外,西德马尔堡大学矿物研究所 S. S. 哈佛纳 (Hafner)、苏联科学院金属矿床地质、岩石、矿物和地球化学研究所的 A. C. 马尔福宁 (Марфунин) 以及美、法、澳等国的学者都进行了大量工作。

1974年国际矿物协会成立了矿物物理学委员会,1977年该委员会创办了矿物物理与矿物化学期刊。该刊强调用近代技术和新的理论模型来研究矿物的结构和物理化学性能。1975年,苏联召开第一届矿物物理学会议。同年,美国召开“矿物学前沿”座谈会。1978年,国际矿物协会第十一届会议上,同时召开了矿物物理学座谈会。内容包括:矿物谱和化学键;应用矿物物理学;晶体结构和物理性能;矿物热力学研究。

从国内外发展看来,矿物物理学在目前和今后一段时间内,主要内容有:

(1) 矿物谱(包括光谱、波谱和能谱等手段,诸如吸收光谱、反射光谱、发光光谱、光电子能谱、顺磁共振、核磁共振、核四极矩共振、穆斯鲍尔谱、红外光谱和喇曼光谱等)的研究,着重于掌握矿物的电子态及其与有序、缺陷、位错和类质同象等方面的相互联系。

(2) 通过热力学、动力学研究,探讨矿物的晶体生长条件和生长机制。矿物体系相平衡、固溶体以及出溶等有关课题。

(3) 研究矿物的电子结构和物理、化学性能之间的内在联系,诸如电子结构和光、电、磁、力、热以及表面状态、化学性能间的关系。

(4) 利用化学键理论(晶体场和配位场理论,分子轨道理论和能带理论)来总结和解释矿物研究结果。特别是对实验得到的丰富的谱学数据给以理论的解释。

(5) 发展矿物材料,进行矿物合成和晶体生长,扩大矿物资源。

(6) 研究矿物形成条件,追索地质环境,为建立地质作用的地球化学和地球物理模型提供依据,为找矿勘探、矿区评价提供新的手段。

矿物物理学理论的特点是量子理论的采用,以之来研究矿物中化学键的特性。其中,由于使用的近似模型的不同,又可以分为晶体场(配位场)理论、分子轨道理论和能带理论。

1929年贝特创立了晶体场理论。之后,范弗列克用来研究磁性材料的微观机理,获得很大的成就。目前,晶体场理论在矿物学研究中已被广泛采用,解决了过去矿物学研究中的一系列难题。晶体场理论适用含过渡族元素(3d、4f和5f族元素)的离子键的矿物。主要涉及透明矿物。解释了透明矿物中过渡族元素离子和色心形成的颜色和多色性,它配合有关实验可以确定过渡族离子的价态、配位、局域对称、键性,掌握其类质同象置换、择位、有序、晶场稳定能、预测该离子在各结构位置中的富集和共生相间的分配、推断矿物的相变等。

分子轨道理论是当前量子化学的主要发展方向。在矿物研究上进展很快,用于矿物研究的主要方法有推广的休克尔法、CNDO法和 X_α 法。

推广的休克尔法(EHMO)较早应用于矿物学研究。它的计算比其他分子轨道方法更容易进行,仅能得到定性结果。主要用于研究矿物键长与键角的关系,对 TO_4 和 T_2O_7 阴离子团进行过大量工作。

CNDO法的全名是全略微分重叠法,用于定量计算矿物的电子结构。 X_α 法的全名是自洽场 X_α 散射波法(SCF- X_α -SW-MO),是七十年代兴起的方法,在量子化学和有关学科中倍受重视。用 X_α 法对矿物(如氧化物、硫化物和硅酸盐等)已经进行了一系列工作,提供了比较精确的矿物价带和导带的电子结构图,解释了矿物的能谱、光谱等实验结果,讨论了矿物键合特性。 X_α 法在矿物物理学中是很有前途的方法,但和CNDO法一样,计

算比较复杂,必须采用大型电子计算机。

能带理论是立足于晶格周期结构,来研究矿物的能带特征及其物性(光、磁、电学等)的联系。计算困难更多。过去只用之研究过金刚石、闪锌矿等少数矿物,近年对硫化物和氧化物矿物的能带、键合、价带和导带能级组成、能隙、迁移率、电导、反射、硬度、固溶体以及热化学特性,都进行了一些研究。

矿物物理学的实验方法大致可分四类:首先,传统手段有各种显微镜、X光、差热(差动扫描量热计)、热天平。近年来电子显微镜研究进展很大,扫描电镜和透射电镜,已成为必不可少的手段,提供100—10000 Å或更小范围的矿物缺陷、位错、空位、出溶、反相畴和显微结构图象,同时,大大扩展了电子衍射的应用范畴。其次是组分鉴定仪器,有发射光谱、等离子体光谱、X光荧光光谱、激光探针等,以及近年来广泛应用的电子探针(和带有谱仪的电子显微镜)、俄歇电子微区分析、离子探针、双聚焦质谱和中子活化等。第三是当前矿物研究最受重视的仪器,常常称为光谱(吸收、反射、发光等)、波谱(顺磁、核磁、核四极矩)、能谱(光电子能谱)等仪器。其中属于电子跃迁的有光电子能谱、吸收光谱、反射光谱、发光光谱、热发光和顺磁;研究矿物中核的不同能级间的跃迁有核磁、核四极矩和穆斯鲍尔谱;而红外光谱和喇曼光谱则涉及晶格内原子团的振动和转动。在第三类中,最近又增加了激光光谱和磁的圆偏振双色谱。最后是矿物中缺陷的研究手段,包括上述的电子显微镜,以及X光形貌照相、相差、电子自旋共振和干涉显微镜等,可以看出,上述分类界限是不清楚的,许多仪器兼有各类功能。应当指出,近年来矿物研究中更多地采用电子束、离子束、激光和射线技术,而且正在形成矿物的表面研究技术,值得引起我们的重视。

与矿物物理学飞速进展的同时,矿物合成研究也取得巨大的成绩。1974年国际矿物协会设立了矿物晶体生长委员会。矿物合成和矿物物理学的联系是十分密切的。矿物合成提供了矿物物理学研究中必不可少的晶体,而矿物物理学以自己的理论和手段,促进矿物合成研究的深入,又为生长新技术晶体提供了方向。两者相互促进,从不同角度为矿物成因研究和矿物材料研制创造条件。

最近,矿物合成方面除了有关热力学研究外,突出地表现在位错和生长机制的研究,发展成为结晶作用动力学。利用位错研究手段进行了金刚石、方解石、黄玉、锂辉石、云母、高岭石和黄铁矿等矿物的生长史研究。另外,合成矿物的质量和品种都有很大提高,金刚石、石英、云母、红宝石生长已经工业化,萤石、岩盐、金红石、氟镁石、红锌矿、淡红银矿、浓红银矿和彩铅铅矿等已有商品出售。实验方法也有很多改进,有的方法已经采用计算机控制生长过程。

矿物物理学和矿物合成研究使古老的矿物学产生了质的变化,不仅提供了大量的新的实验结果,同时,对许多基本的矿物学概念重新进行了审查,提供新的认识或定量的解释。诸如:矿物结构的测定精度大为提高,开展了计算机的结构模型研究,进而推测在不同物理条件下的矿物相变;对矿物中离子半径、极化、晶格能基本概念有了进一步的理解,对“负电性”概念提出了不同的看法;对矿物中广泛存在的类质同象交代进行了大量研究,深入阐述类质同象交代机制,并建立了地压计、地温计的理论基础;在矿物中引进了非化学计量的概念,从光学、力学等方面研究了矿物的有序、缺陷、位错、空位等,认识了它们在矿物中的普遍存在,并开始建立它们和成因条件之间的联系;等等。可以看出,矿物物理