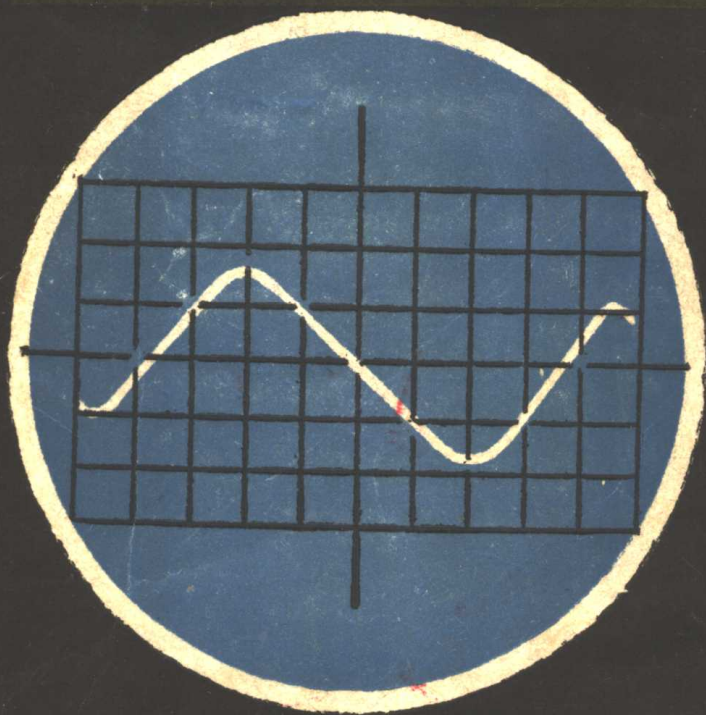


近代岩矿测试新技术

JINDAIYANKUANGCESHIXINJISHU

中南工业大学出版社

张振儒等 编著



**近代
岩矿
测试
新技术**

张振儒等 编著

中南工业大学出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了X射线分析、透射电镜、电子探针、扫描电镜、差热分析、热天平、红外光谱、穆斯堡尔谱、顺磁共振谱、激光显微光谱、原子吸收光谱等十一种近代岩矿测试方法的原理、仪器结构、制样方法及送样要求等，并重点介绍了在地质上的应用和国内外的新动向。本书可供高等院校地质系研究生、高年级学生以及找矿勘探人员、岩矿鉴定人员、地质科研人员参考。对于化学、冶金、材料、建材、石油等工作，也有一定的参考价值。

近代岩矿测试新技术

张振儒等 编 著

责任编辑 吴秀清

*
中南工业大学出版社出版发行

中南工业大学出版社印刷厂印刷

湖南省新华书店经销

*
开本：787×1092 1/32 印张：13.25 字数：309千字

1987年2月第一版

1987年2月第一次印刷

印数：0001—2000

*
ISBN 7-81020-019-4/P·002

统一书号：15442·013 定价：2.15

前 言

为了适应四化建设的需要,更好地促进我国地质事业的发展,掌握和使用近代岩矿测试新技术和新方法,是当前地质工作者从事教学、科研和生产的迫切要求。

编者应湖南、河南及福建等省地质学会和地质局之约,以及为本校地质、冶金、选矿等专业研究生和高年级大学生教学的需要,现根据国内外有关专著及科研成果,编写了《近代岩矿测试新技术》一书,以供教学、科研和生产之用。

本教材共分八章,第一章介绍了x射线粉晶分析法,其中包括德拜照相法、聚焦相机法、x射线粉晶衍射仪法。第二章介绍了微束分析法,重点介绍了透射电子显微镜、电子探针、扫描电镜。第三章是矿物的热分析法,重点介绍了差热分析法及热天平分析法,并附有250种矿物的差热曲线,可供鉴定时参考。第四章介绍红外光谱分析法。第五章介绍了穆斯堡尔谱。第六章介绍顺磁共振分析法。第七章介绍了激光光谱。第八章介绍了原子吸收光谱。以上各章都简要叙述了每种方法的原理、仪器结构、送样要求及制样方法等,并重点介绍了地质上的应用及国内外研究的新动向。

参加本书编写的有张振儒(第一、二、三章);罗贤昌(第四章);杨思学(第五、六、章);陈蓉美(第七、八章及第一章§16中程序部分)本书编写工作是在中南工业大学,校、系各级领导支持下进行的,编者虽在主观上作了努力,但因限于水平,书中错误和不当之处在所难免,热忱希望读者予以批评指正。

编 者

1986年2月

目 录

第一章	晶体的X射线分析法	(1)
§ 1.	X射线的性质	(1)
§ 2.	X射线分析法在地质上的主要应用	(3)
§ 3.	产生X射线的条件	(22)
§ 4.	X射线的种类	(23)
§ 5.	吴里夫-布拉格公式	(25)
§ 6.	固定晶体法——劳埃法	(27)
§ 7.	粉晶法(粉末法或德拜法)	(30)
§ 8.	德拜-雪莱照相机的主要构造	(41)
§ 9.	德拜图上衍射线的异常现象	(42)
§ 10.	A.S.T.M.卡片(或J.C.P.D.S卡片)的内容	(44)
§ 11.	粉末衍射数据索引	(47)
§ 12.	X光粉晶物相分析中应注意的问题	(52)
§ 13.	X射线衍射仪法	(54)
§ 14.	聚焦照相法	(62)
§ 15.	X光粉晶的送样要求	(75)
§ 16.	粉末图的指标化	(76)
第二章	微束分析法(透射电子显微镜、电子探针、 扫描电镜)	(109)
§ 1.	概述	(109)

§ 2.	透射电镜的基本原理、仪器结构、主要用途、送样要求及试样制备·····	(111)
§ 3.	电子探针的原理、构造、用途及送样要求 (143)	
§ 4.	扫描电镜的原理、构造、用途及送样要求·····	(167)
第三章	矿物的热分析法·····	(185)
§ 1.	概述·····	(185)
§ 2.	矿物在加热过程中的热效应·····	(187)
§ 3.	差热分析法·····	(198)
§ 4.	热重分析·····	(216)
第四章	红外光谱分析·····	(253)
§ 1.	概述·····	(253)
§ 2.	红外光吸收光谱分析的基本原理·····	(254)
§ 3.	红外光光谱仪的基本构造·····	(270)
§ 4.	制样方法及其注意事项·····	(274)
§ 5.	红外光谱图的基本特征及其影响因素·····	(279)
§ 6.	红外光谱在矿物学研究中的应用·····	(286)
第五章	穆斯堡尔谱学分析法·····	(309)
§ 1.	概述·····	(309)
§ 2.	穆斯堡尔谱学的基本概念及其基本原理···	(310)
§ 3.	穆斯堡尔谱仪·····	(317)
§ 4.	穆斯堡尔谱在地质学中的应用·····	(320)
§ 5.	送样要求及制样方法·····	(331)
第六章	电子顺磁共振谱学分析法·····	(332)
§ 1.	概述·····	(332)
§ 2.	电子顺磁共振的基本概念、原理及其参数 (333)	

§ 3.	电子顺磁共振谱仪的结构及其研究对象···	(341)
§ 4.	电子顺磁共振谱在地质学中的应用·····	(344)
§ 5.	EPR的送样要求及样品制备·····	(351)
第七章	原子吸收光谱分析法·····	(352)
§ 1.	概述·····	(352)
§ 2.	原子吸收法的基本原理·····	(354)
§ 3.	原子吸收法的仪器装置·····	(365)
§ 4.	原子吸收法的特点及应用·····	(374)
§ 5.	原子吸收法的样品制备及送样要求·····	(378)
第八章	激光显微光谱分析法·····	(381)
§ 1.	概述·····	(381)
§ 2.	激光显微光谱分析法的基本原理·····	(386)
§ 3.	激光显微光谱分析仪·····	(390)
§ 4.	激光光谱的定性分析和定量分析·····	(398)
§ 5.	激光显微光谱法在地质上的应用及样品制 备·····	(402)
§ 6.	激光显微光谱法的特点·····	(407)
参考文献	·····	(410)

第一章 晶体的X射线分析法

§ 1. X射线的性质:

X射线是1895年由德国的物理学家伦琴(W.K. Röntgen)在研究阴极射线时发现的, 这种射线具有下列一些性质。

(一) 是一种波长极短的横向电磁辐射

它与可见光、紫外线、红外线、 γ 射线、微波和无线电波等一样, 但不同的是它们各自具有不同的波长范围(图1-1), 其中可见光的波长在3900—7700埃之间, 而X射线的波长只有0.01—100埃(用于晶体结构分析的X射线波长介于0.5—2.3埃之间)。所以X线的波长要比可见光的波长短得多, 故肉眼不能察见, 可通过使照相底片感光、荧光板发光、气体电离等现象发现其存在。

(二) 穿透能力极强

能透过可见光不能透过的物体。因为X射线属横向电磁辐射, 它具有波、粒二象性, 既有波动性, 又有粒子性, 故把它看成是一种波动, 具有一定的波长(λ)和频率(ν), 又可以把它看成是一种以光速 C 运动着的粒子集团——光子(量子)流, 每个光子具有一定能量 e 。它们之间有如下的关系:

$$e = h\nu = h(C/\lambda)$$

上式中 h 为普朗克(Plank)常数, $h = 6.625 \times 10^{-27}$ 尔格秒。

C 为光速, $C \approx 3 \times 10^{10}$ 厘米每秒, ν 为X射线的频率。

当射线的频率愈大, 则光子的能量愈高, 因为光速是常数, 而X射线的波长要比可见光短得多, 故X射线光子的能量要比可见光大得多, 由此X射线能透过可见光不能透过的物体。

(三) 与普通光学的理论基础相同

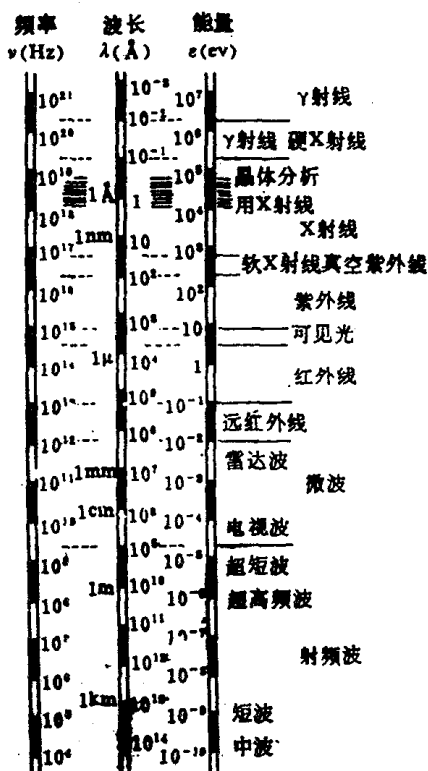


图 1-1 各种电磁辐射的波长范围

通过天然矿物晶体时，也会发生吸收、干涉、散射、衍射等现象；但通过一般物质时不发生反射、折射现象，通过普通光栅亦不引起衍射，因X射线波长较可见光短得多，能量较大，粒子性要比可见光显著得多，故这种射线沿直线进行，在电场与磁场中它并不偏转。

（四）对生物细胞有厉害的破坏作用

进行X射线的工作人员，必备防护设施，每人每天的X射线量不得超过0.05伦琴。

当时由于对X射线以上的性质不了解，故称为X射线，后来为了纪念这位科学家又称为伦琴射线。

§ 2. X射线分析法在地质上的主要应用

（一）区别晶质矿物与非晶质矿物

晶质矿物经X光粉晶照相可得明显的衍射线（如金刚石图1-2），因为属晶质矿物，其内部质点作三度空间格子状有规则的排列（如金刚石为等轴立方面心格子）故一定的面网，可得一定的衍射线（图1-3及表1-1）。反之，非晶质矿物其内部质点作不规则排列，缺乏空间格子状构造，故X光粉末照相时，无衍射线产生。例如水铝英石（Allophane） $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，因内部硅氧四面体片和铝氧八面体片作不规则的排列

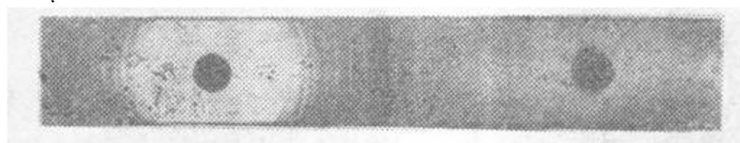


图 1-2 金刚石的粉晶德拜图

(格里姆)，属非晶质矿物，在电子显微镜下呈不规则的粒状或圆球状，透射电镜下无衍射斑点(单晶)或衍射环(集合体)(图1-4及1-5)。由此可以清楚的区别晶质矿物及非晶质矿物。

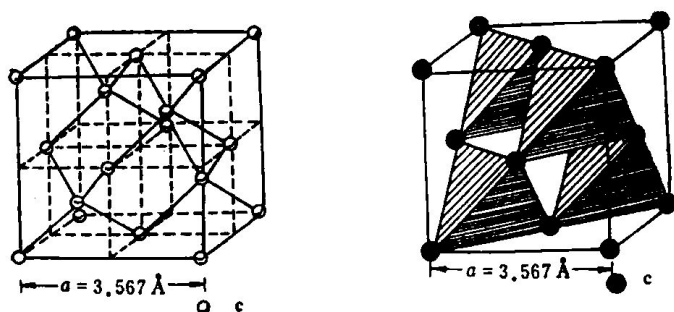


图 1-3 金刚石的晶体结构

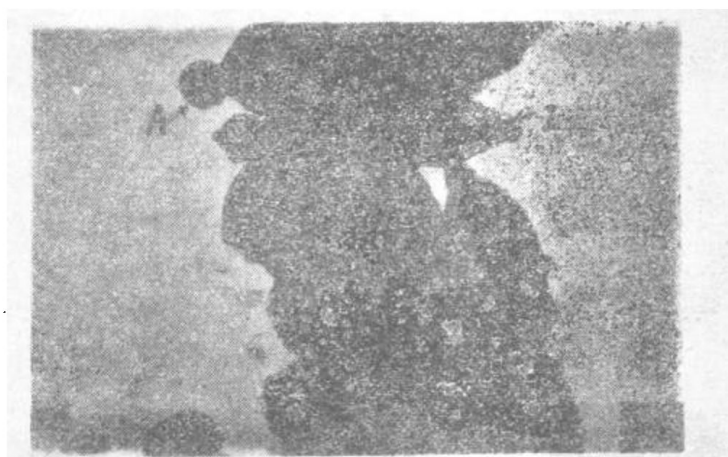


图 1-4 水铝英石(A)在电子显微镜下呈圆球状，常与伊利石(I)共生。透射电镜照片 $\times 10000$
湖南王家厂伊利石耐火粘土

表 1-1 金刚石X光粉晶衍射数据

d (埃)	I/I_0	$h\ k\ l$	d (埃)	I/I_0	$h\ k\ l$
(2.27)	4	(1 1 1)(β)	*1.261	8	(2 2 0)
*2.057	10	(1 1 1)	(1.186)	3	(3 1 1) (β)
(1.390)	3	(2 2 0)(β)	1.076	8	(3 1 1)

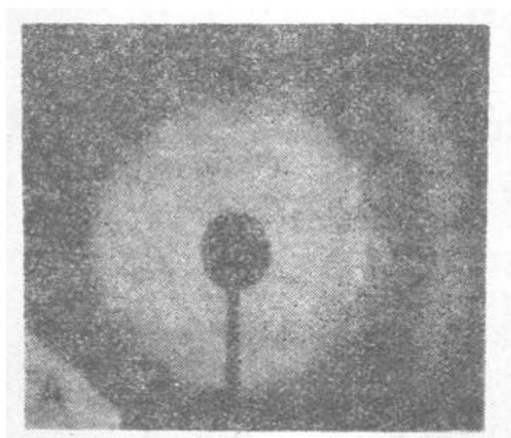


图 1-5 水铝英石 (A) 透射电镜下无电子衍射环 (属非结晶质)。湖南王家厂伊利石耐火粘土中的水铝英石

(二) 区别晶族和对称程度高低

通常晶质矿物衍射线条少而强，属高级晶族矿物，如金刚石、萤石、自然金等 (如图1-6及表1-2)。X光粉晶衍射线条

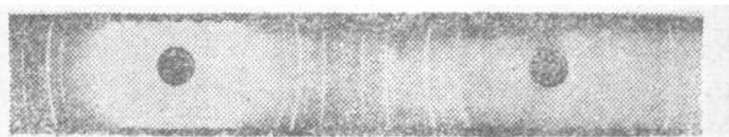


图 1-6 萤石 (等轴晶系) 的X光粉晶德拜图

表 1-2 萤石(CaF_2)的X光粉晶衍射数据

d (埃)	I/I_0	$h k l$	d (埃)	I/I_0	$h k l$
(3.48)	4	1 1 1 β	1.365	4	4 0 0
*3.15	10	1 1 1	1.253	4	3 3 1
(2.123)	4	2 2 0 β	*1.116	6	4 2 2
*1.929	10	2 2 0	1.052	5	5 1 1
(1.811)	2	3 1 1 β			
1.644	5	3 1 1			

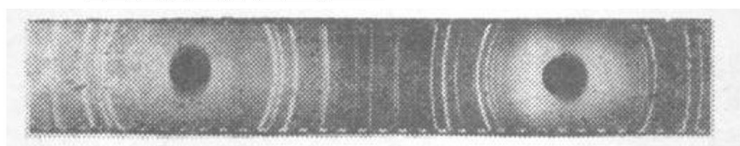


图 1-7 红砷镍矿 (六方晶系) 的X光粉晶德拜图

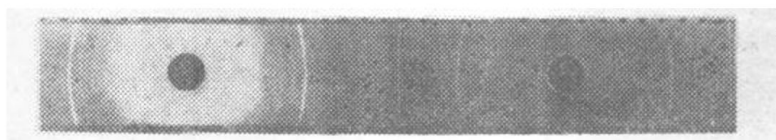


图 1-8 冰长石 (单斜晶系) X光粉晶德拜图

表 1-3 红砷镍矿(NiAs)的X光粉晶衍射数据

d (埃)	I/I_0	$h k l$	d (埃)	I/I_0	$h k l$
(3.46)	1	(1 0 0) β	1.499	4	(2 0 1)
3.12	3	(1 0 0)	1.479	4	(1 0 3)
(2.929)	4	(1 0 1) β	1.330	5	(2 0 2)
*2.659	10	(1 0 1)	1.260	3	(0 0 4)
(2.161)	3	(1 0 2) β	1.155	5	(2 1 1)
(1.995)	2	(1 1 0) β	1.073	6	(2 1 2)
*1.961	10	(1 0 2)	1.047	4	(3 0 0)
*1.813	8	(1 1 0)	1.034	7	(1 1 4)

注 (*为特征衍射线)。

较多，为中级晶族矿物，如刚玉、石墨、方解石、红砷镍矿（图1-7及表1-3）等。X光粉晶衍射线条更多，而弱，为低级晶族矿物，如孔雀石、冰长石（图1-8及表1-4）等。因为前者对称程度高，相似的面网机率多，故衍射线条少；后者因对称程度低，相似的面网机率少，故衍射线条多。

表 1-4 冰长石 $K[AlSi_3O_8]$ 的X光粉晶衍射数据

d (埃)	I/I_0	$h\ k\ l$	d (埃)	I/I_0	$h\ k\ l$
9.7	6	★	3.23	9	(0 0 2)
6.48	3	(020), (001)	3.00	5	(1 3 1)
5.90	1	(1 1 1)	2.91	4	(022), (041)
4.95	3	★	2.76	3	(1 3 $\bar{2}$)
4.43	3		2.58	8	(2 4 $\bar{1}$)
4.21	5	(2 0 1)	2.39	4	(331), (203)
3.94	1	(1 1 1)	2.33	1	(1 1 $\bar{3}$)
3.77	4	(1 3 0)	2.17	4	(0 6 0)
3.61	3	(1 3 $\bar{1}$)	2.12	4	(2 4 1)
3.46	3	(1 1 $\bar{2}$)	2.06	1	(3 1 1)
3.32	10	(2 2 0)	1.98	5	

注：(★为杂质线条)

(三) 查定矿物的物相及赋存状态

湖北阳新县鸡笼山金、铜矿床中的含金方铅矿（含Au=46.65克每吨，进行X光粉晶物相分析，获得了自然金及方铅矿两相的独立衍射线条（图1-9及表1-5、1-6），由此说明金在方铅矿中是呈独立的自然金矿物存在。



图 1-9 自然金(1)及方铅矿、自然金(2)的X光粉晶聚焦相机照相结果

表 1-5 自然金(Au)的X光粉晶衍射数据

d (埃)	I/I_0	$h k l$	d (埃)	I/I_0	$h k l$
2.36	10	(1 1 1)	1.229	8	(1 1 3)
2.04	7	(0 0 2)	1.177	5	(2 2 2)
1.441	7	(0 2 2)			

表 1-6 方铅矿(pbs)的X光粉晶衍射数据

d (埃)	I/I_0	$h k l$	d (埃)	I/I_0	$h k l$
3.40	9	(1 1 1)	1.478	4	(0 0 4)
2.940	10	(2 0 0)	1.358	5	(1 3 3)
2.087	10	(0 2 2)	1.322	9	(0 2 4)
1.778	8	(1 1 3)	1.209	8	(2 2 4)
1.697	6	(2 2 2)	1.140	7	(115), (333)

(四) 区别同质异象及类质同象

金刚石(C)及石墨(C)，化学成分均属碳，因此用化学分析的方法就无法区别，但用X射线粉晶法就很容易区别，前者属等轴晶系立方面心格子，X光粉晶衍射数据见前表1-1；后者属六方晶系六方底心格子，X光粉晶衍射数据见表1-7，故二者X光粉晶衍射数据有明显的差别，易于区分。例如自然金

表 1-7 石墨(C)的X光粉晶衍射数据

d (埃)	I/I_0	$h k l$	d (埃)	I/I_0	$h k l$
(3.69)	4	(0 0 2) β	* 1.680	4	0 0 4
* 3.36	10	0 0 2	* 1.229	4	1 1 0
2.112	2	1 0 0	1.154	2	1 1 2
2.017	3	1 0 1	1.119	2	0 0 6
1.851	1	(0 0 4) β			

(Au)与自然银(Ag),因金、银的原子半径很近似,前者 $Au = 1.439$ 埃,后者 $Ag = 1.44$ 埃,结晶构造类型相同,都属等大球的最紧密堆积(立方心格子),晶胞参数又相近(金 $a_0 = 4.078$ 埃,银 $a_0 = 4.082$ 埃),金、银在周期表上处于同一副族,并有相似的物理化学性质,故金、银常成类质同象形成银金矿(Electrum)(Au、Ag),其X光粉晶衍射数据(d 值)是介于自然金(Au)和自然银(Ag)之间(详见表1-8),故三者易于区别。

表 1-8 自然金、银金矿和自然银
的X光粉晶衍射数据对比

晶面符号	自然金 (Au)	银金矿 (Au, Ag)	自然银 (Ag)
(222)	1.177(埃)	1.178(埃)	1.180(埃)
(400)	1.018(埃)	1.021(埃)	1.024(埃)
(220)	1.441(埃)	1.441(埃)	1.445(埃)
(200)	2.04(埃)	2.034(埃)	2.043(埃)
(111)	2.36(埃)	2.35(埃)	2.354(埃)

(五) 确定岩浆岩的成因

利用X光粉晶衍射仪方法,可测定钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ 的三斜度(Δ),来确定岩浆岩的成因。所谓钾长石的三斜度(Δ),就是指钾长石偏离单斜的对称程度。测量钾长石三斜度的方法有多种,最常用的方法是利用X光粉晶衍射数据中 d_{131} 和 $d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ 的差值,依下列公式计算:

$$\Delta = 12.5 \times (d_{131} - d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}})。$$

如果钾长石属单斜晶系,其对称特点必然使粉晶衍射数据的

d_{131} 和 $d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ 衍射线重合,其结果三斜度(Δ)必为零。当钾长石向三斜晶系过渡,则其对称特点必然使 d_{131} 和 $d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ 两衍射线不相重合而分离,如果是最大微斜长石,则 $(d_{131} - d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}})$ 为最大,达0.08埃, $\Delta = 1$,从 Δ 值的测定,可以推知该微斜长石有序度高低,因为钾长石有序度的增高,说明形成温度逐渐降低,由此测定钾长石的三斜度,可帮助解决岩浆岩的成因问题。据一般资料所知,当钾长石的三斜度 $\Delta = 0.2 - 0.4$,属火山成因的花岗岩; $\Delta = 0.4 - 0.8$,属正常成因的花岗岩; $\Delta = 0.8 - 1$,为钾交代成因的花岗岩。最近我们对湖南溆浦黄茅园花岗岩中的钾微斜长石的三斜度,利用单矿物粉晶X光衍射仪法进行了测定,发现 d_{131} 与 $d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}$ 有明显的分开现象,故其三斜度为 $\Delta = 12.5 \times (d_{131} - d_{\bar{1}\bar{3}\bar{1}}) = 12.5 \times (3.01 - 2.95) = 0.75$ 。(图1-10)。

故该地区的花岗岩成因,应属正常岩浆冷却凝固的花岗岩,其结论与野外地质观察结果相一致。但值得注意的是该法只适用于钾长石中钠长石含量低于20%,而超过此数者要加0.007

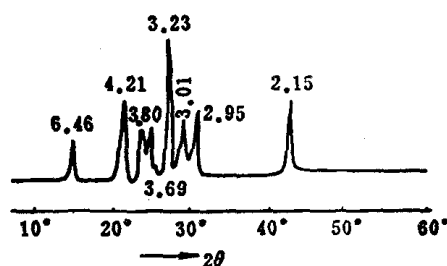


图1-10 湖南溆浦黄茅园花岗岩的钾微斜长石的三斜度(Δ)测定