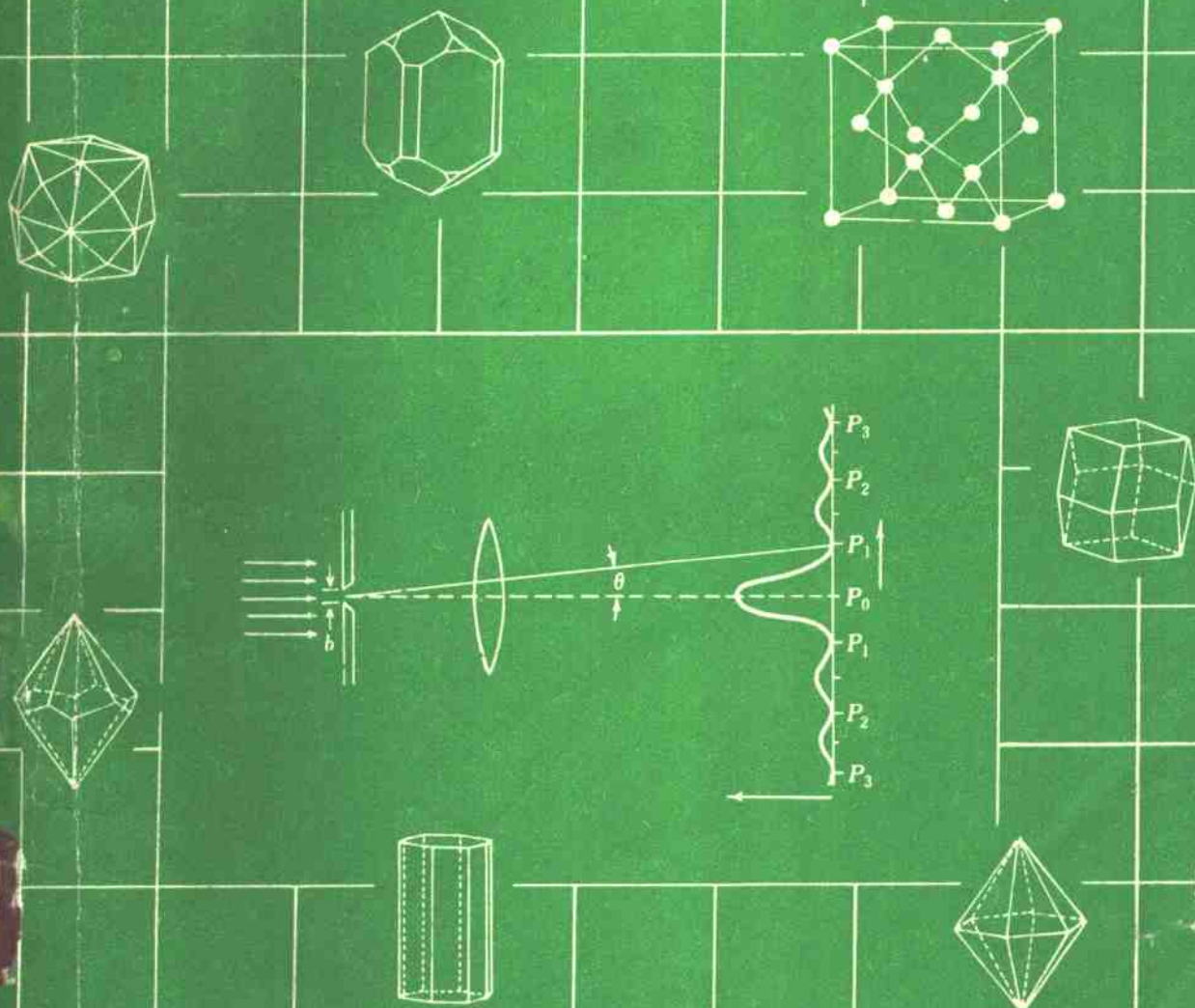


地质科技资料选编 (六十八)

国外岩矿鉴定现代 技术方法



地质部情报研究所

一九八一年十一月

目 录

1. 现代矿物学及其研究方法在国外的发 展概况.....	(1)
2. 现代光学分析方法的通用原理.....	(10)
3. 用热电法研究金属矿物的可能性及其发展前景.....	(40)
4. 阴极发光在沉积学中应用的现状.....	(47)
5. 矿物原料定量物相分析的现代方法.....	(92)
6. 电子显微镜术在矿物原料研究中的应用意义	(103)
7. 关于X射线衍射方法发展的概论	(120)
8. X射线衍射分析	(150)
9. 应用差热分析和热重测量研究非金属矿物原料的可能性	(182)
10. 热分析中的同步技术—评论	(190)
11. 定量矿物学原理和方法	(209)
12. 定量干涉显微镜在矿物学和岩石学研究中的应用	(220)
13. 反射率测量的现代技术	(239)
14. 在电子计算机上自动鉴定金属矿物的方法	(250)
15. 用色散染色法和油浸法测定薄片 中晶体的折光率	(256)
16. 矿物颗粒三个主折光率的快速测定法	(264)
17. 光度法测定折光率	(269)
18. 用YHIM—1型仪器测定矿物显微机械性质的新方法	(272)
19. 磁性流体中微晶的密度测定	(283)
20. 实验室矿物学研究技术的新进展	(288)
21. 从大量(~10公斤)样品称样中分离出少量(~0.1~0.001%)轻颗粒杂质的方法	(292)
22. 抛光岩石薄片的机械化系统	(297)

现代矿物学及其研究方法在 国外的发展概况

矿物学在地学领域内占有很重要的位置。“矿物学”这一术语是在 17 世纪前半叶提出来的,但作为自然科学的一个专门学科,直到 18 世纪才被确认下来,实际上,矿物学的历史还可以追溯到更为久远的年代。

据文献记载,在 20 世纪,特别是最近 20 年来,矿物学界作出了比过去许多世纪都多的贡献。现代矿物学,基本上包括了地壳矿物学、地幔矿物学和宇宙矿物学。近年来又发展起了海洋矿物学、生物矿物学和环境矿物学。地壳矿物学还可以划分为研究火成岩、变质岩、沉积岩、伟晶岩和氧化带五大方面。

根据方法特点,现代矿物学包括下列一些分支:

分类矿物学;

矿物结晶学;

构造矿物学;

矿物—物理学;

成因矿物学;

区域矿物学(标型矿物学);

普查矿物学;

应用矿物学;

工艺矿物学;

实验矿物学;

矿物学家们通过模拟矿物形成的自然过程,运用最新、最灵敏的物理和物理化学方法研究矿物结构和成分的不均匀性以及矿物中主要和次要元素的分布和赋存状态,更加深刻地认识到,矿物学与化学不能截然分开,说到底任何一种矿物都是化学元素存在的一种最稳定的形式,而同时又是一种特殊的形式,因此,近年国外加强了理论矿物学及其方法、矿物地球化学及地球化学矿物学的研究。理论矿物学,主要是研究导致一定成分的矿物产生的综合因素;预测新矿物的产生;研究矿物学中最复杂问题的新假说和新理论等。矿物地球化学,则研究各种矿物中化学元素的性状;某些最重要的元素在相同的天然系统内呈新矿物的出现,或者作为类质同像杂质元素及等构造的杂质元素进入其它矿物的可能性。至于地球化学矿物学,则主要研究共同构成晶体构造和成为共生元素的化学性状,共生元素和其同位素的变化等。

当前国外矿物学界所关注的主要问题,大体上可以归纳为如下几个方面:

一、矿物学研究与矿床开采及普查找矿 工作的结合日益密切

矿物学的发展与矿床开采及普查找矿有着密切的关系,近年来,随着生产的发展,赋予矿物学研究的任务为:

- (1) 保证对矿床进行最完全的综合开采,从矿床中最大限度地提取一切有用的组份;
- (2) 为工业提供各种新的原料;
- (3) 提高地质勘探工作的效率。

矿物学所面临的这些任务确定了它本身的基本发展方向,同时又在飞速发展的边缘学科影响下,矿物学还在不断地发生着深刻的变化。为了完成上述各项任务,在国外重点地开展了以下的研究工作,并取得了明显的进展。

1. 发展“普查矿物学”和研制矿床普查和评价的矿物学方法

金属矿化的伴生矿物一直被用作普查矿床的标志。过去,许多矿床都是根据这些伴生矿物发现的,而氧化带矿物则往往起到这种伴生矿物的作用。长期以来,随着研究手段的进步,矿物组合共生分析理论和矿物标型学说的提出,对于研究伴生矿物和广泛地利用它们作为找矿标志,矿物学家形成了新的观点。现代的普查矿物学在很大程度上,就是依据对伴生矿物的这种新认识而创立的。

每种矿物都是在一定的地质和物理-化学条件下产生的,它们各具特点,且含有一定数量的(有时可能会是微量的)混入元素、各种微观矿物相和气液或熔融包裹体、出现缺陷、无序性、复型等晶体结构上的破坏现象。实验证明,一种热力学条件可能控制着矿物共生及元素在矿物间的分布规律。因此,地质工作者可以把矿物看成为在其形成和改造过程中曾经存在过的物理-化学条件的标志,如地质温度计、地质压力计、pH 量度计、氧化-还原指示计等。

通常认为,对普查最具有指示意义的是矿物的化学成分特点(其中包括各种混入元素含量)。对它们利用光谱分析法很容易测定,而当某种矿物仅以极微量存在时,则多半采用了激光光谱分析法。

在许多情况下,最具有标志意义的并不是矿物中混入元素的绝对含量,而是其数量比值。

伴生矿物显示的一系列性质与其成分的微细变化有关,因而,在普查过程中往往强调利用这些特性,首先是矿物的颜色。此外,还有荧光光谱、导电类型和热电动势也都具有一定的指示意义,这些特征直接受矿物成分及结构瑕疵的影响。

矿物的结构特征,首先是结构有序度具有重要的普查意义,对它可以用X光衍射法或红外光谱法测定。钾长石的有序度起着特殊的作用,与矿石伴生的钾长石和与典型岩浆中的钾长石及变质岩中的钾长石三者之间,就铝离子在四面体中的位置来说,是截然不同的,因此,Al=Si在四面体中的位置被作为重要的含矿性标志加以利用了。

目前,在国外将标志矿物,按其指示意义之不同作了如下的划分:

根据重砂晕进行普查时利用的指示矿物；
不同侵入杂岩的含矿性的指示矿物；
岩石交代蚀变带含矿性的指示矿物；
用来对已知矿点进行评价的指示矿物；
盲矿床的指示矿物；
矿床侵蚀截面深度的指示矿物；
矿化规模的指示矿物。

2. 发展“成因矿物学”，解释矿物本身携带的成因信息

现代“成因矿物学”的主要任务，是在研究矿物本身和矿物共生组合的基础上取得矿物生成条件的客观信息。其中包括：矿物形成的热力学参数、介质成分、基性—酸性度、氧化电位、矿物析出顺序、晶体生长方式、物质来源、与变质作用有关的作用过程、晚期作用的叠加等。承认在一定的条件下生成的每种矿物都具有特定的成分、形态、性质、构造及矿物共生组合这类特点，和对这些特点根据标型理论加以说明，正是成因矿物学建立的理论基础。据报道，近十年来，成因矿物学主要在以下几方面获得进展：

1、在地质成因方面，认为矿物的生成过程与地质环境及其演化之间存在着有机的联系，总是把矿物的生成过程看作是以矿物为其组成单元的地质系统的发育结果。其研究方法是经验性的，多半以观察和对比为依据。

2、在物理—化学方面，认为矿物是地壳中物理化学条件变化的产物。有人认为，矿物的物理化学研究不仅是新的研究途径，而且可用共生分析方法武装矿物学。共生分析是一种按矿物存在的热力学条件和介质的化学成分来研究矿物群体的稳定性及其发育的综合方法。这一方面虽然早已由 Д.С. Коржинский 提出来了，但是，由于矿物谱学领域的形成，近年来在这方面的研究别具一格。

3、在演化方面，基本上建立了研究个体发育和系统发育两个分支。前者是研究矿物个体和集合体发育的学说，后者是研究矿物种类、共生矿物和矿物组合的成因与演化的学说。

随着对矿物形成作用认识的加深，成因矿物学的研究范围也在不断扩大。据报道，近年来增加了：（1）与地球和宇宙相互作用有关的“宇宙成因”的矿物形成作用；（2）在现代海底发生的矿物形成作用；（3）与现代成矿热液有关的矿物形成作用；（4）与现代陆地和海底火山活动有关的矿物形成作用；（5）在上地幔发生的矿物形成作用；（6）与生物活动有关的生物成因的矿物形成作用等。

3. 建立和发展应用矿物学及工艺矿物学

据统计，目前世界上已知的 2500 种矿物中，在工业上得到利用的不过 15%。利用新矿种和查明矿物在工业上的新用途，与发现一个大型矿床一样会带来巨大的经济效益。为了给工业部门提供更多的矿物原料新种类，以扩大原料基地和生产潜力，国外加强了应用矿物学的研究，特别是在这一基础上，开展了人造矿物的科学实验，目前，已经发展成为从事矿物合成的工业部门。

根据苏联文献，当前，应用矿物学的主要研究内容为：

1、深入研究自然界中矿物的分布规律。

一些矿物可以在不同的温度、压力、介质酸碱度和氧化—还原环境等条件下稳定地产出和

在不同类型矿床中广泛分布，但也有一些矿物只能产在极特殊的条件下，但是，一旦在自然界具备了这些条件，它们就变得不再是稀有的了。通过研究，一些久被视为稀有的矿物大量发现，进而成了最重要的工业矿石的实例，在国外不乏其数。

2、全面研究矿物的物理和物理—化学性质

将新矿物种类用于工业是一项十分重要的研究课题。例如：通过对矿物的硬度、色泽、折光率或特殊光学效应的研究，目前已有 100 种矿物或岩石被国外鉴定为宝石和玉石。此外，还不断采用现代方法有针对性地研究不同温度下的磁性、电性、半导性、铁电性、荧光性等一些物理的和物理—化学的性质，以便探索能供工业上应用的矿物的特性。

3、提取矿物中的珍贵混入元素

矿物原料的综合利用和从金属矿物中提取所有包含在其中的有价值的混入元素也是一项重要的国民经济问题。

4、发现新的金属矿物

据报道，每年世界上要发现 15—20 种新矿物及其变种，在这方面，电子探针起到了十分重要的作用。

不久前，苏联在矿物原料工艺学和矿物学之间，兴起了一门新学科——工艺矿物学。在研究内容上，它与应用矿物学具有某些类似之处，但是，二者之间还存在有一些明显的差别。如上所述，应用矿物学主要侧重于完成地质普查—勘探任务，而工艺矿物学，则侧重于在研究矿物的物理和物理化学性质的基础上，探索复杂矿石的有效选矿流程，如对金属矿物中显微包体研究，对矿石结构特征研究等等一些与矿物工艺性质有关的课题。从根本上来看，从事工艺矿物学研究的目的是充分地综合利用矿物原料，提高有用组分的提取率。这对保护和综合利用地下资源有十分重要的意义。

二、提高矿物学研究的效果，缩短时间、 降低成本和提高矿物测定的可靠性

当前，矿物学研究拥有先进的仪器手段，利用这些手段可以在一切物理研究水平上，从宏观到微观研究矿物，定量表征其各种物理和化学性质。除了一般的常规手段外，现代矿物学研究方法还包括 X 光结构分析、波谱分析、发光分析和各种光谱分析（带激光采样的微区分析，原子—吸收分析、X 光光谱分析、电子探针）以及电子显微镜（透射型、扫描型和分辨力为几埃的高能发射型）等等。综合使用这些方法，实际上绘出了现代矿物学的新面貌，并把岩矿鉴定程度提到了更高的水平。据国外文献记载，目前，矿物鉴定的可信度，总起来看，要在 70% 以上。

不言而喻，在普查勘探工作过程中经常要配合以大量的矿物学研究工作，如天然重砂、人工重砂、矿石、岩石及精矿的矿物定量分析，单矿物分离，光性鉴定，结构分析及其它研究等。但是，在过去进行这类工作往往是既繁重，又昂贵，时间长，效率低。因此，普遍认为，大有改进之必要。近年来，国外在这这方面的工作可以概括为：

1、提高矿物的几种常数的测定精度和灵敏度，首先是折光率、反射率、比重等。

(1) 在折射率测定方面

近年来出现了多种可以改变晶体方位的旋转针,一些新型号旋转针的特点是在测定过程中可以自动连续更换浸油,配备蔡斯显微折光仪,在不改变波长情况下快速测出三个主折光率以及 $2V$ 和光性等。如 Jean Louis Crovisier 1980 年的设计,精度达到了 0.001,可测的晶体大小为 0.005—1 毫米。

在普通偏光显微镜中引进干涉技术是近年的一项新成就。用干涉显微镜测定矿物折射率,主要依据干涉差法和干涉条纹法,这远较传统的贝克线法容易和精确,精度达到了 ± 0.0002 ,唯有定向问题尚待进一步解决。据报道,将光学显微镜配备一个干涉仪附件,有可能使地质人员描述多组份岩组中存在的显微突起,从而达到测定应力性质的目的,并作为一种理想的测试手段发展起来。估计,若将这种设备与X光衍射、电子探针、透射电子显微镜等结合,干涉显微镜在矿物学和岩石学研究中将会发挥重要的作用。

新的色散染色法是测定薄片选定颗粒折射率的快速技术方法。采用这种染色方法,主要是利用一种特制的 $10\times$ 色散染色物镜(伊利诺斯州芝加哥 W.C. McCrone 公司出产)作为辅助设备,进行有孔遮光和中心遮光。实验表明,色散染色法胜过其它标准法,测定精度通常可以达到 0.001,产生的颜色清晰,在常光下表现微弱的条纹,在这种显微镜下一般都能清楚可见。

(2) 在反射率测定方面:

近几年来,在实践的基础上人们发现,利用单色光测定反射率可能会发展为更加有利的手段。然而,研究这种技术,长期以来由于生产灵敏和可靠的显微光度计有困难和缺乏国际上能够接受的标定样品,而受到了阻碍。通用的晒光电池只适用于白光反射测量,而对单色光产生的较低的光强不够灵敏。光电倍增管的问世戏剧性地改变了这种情况,从而在过去的10年里,矿相工作者们越来越转向了用单色光进行测量。1970年国际矿相学委员会(COM)发表了采用4个标准波长测定的许多不透明矿物的反射数据和图册。1974年, Taikian 又发表了针对某一特定波长的反射率与显微压痕硬度关系的图表,用以鉴定常见的矿物。最近, Simpson 又针对COM所采用的每一波长,绘制了线性图。这样,便使反射率测量牢固地成为利用光片鉴定不透明矿物的第一个定量步骤。为此目的,研究适用于矿相显微镜的、既灵敏又稳定的、并具线性响应的光感受器(光电计),便成为从事矿相显微镜法的矿物学家们当前的迫切任务了。

西德奥普普通公司的 SMP—01 和 SMP—05 型,东德莱兹公司的 MPV—1 和 MPV—2 型,苏联的 $C\Phi H-10$ 、 $M\Phi\Pi-1$ 型,英国 McCrone 等公司的型号都属于这方面最新的先进仪器。它们的特点是:①改进了单色光系统,有的备有9个可互换的干涉滤光片,有的单色器为衍射光栅,靠数字传动装置控制;②双光束,有测定与对比两个系统,可以采用几个标度工作,故提高了准确性;③扩大了测定波段,可达 250—800 毫微米;④不仅可采用可见光波段,而且还可以采用紫外光和近红外光波段,可测微米为 0.5 微米,个别可达 0.2 微米;⑤带有扫描台和计算机系统。

(3) 在硬度测定方面:

在矿物学工作中。摩氏硬度计并未失去其意义,但对解决现代较为复杂的矿物学问题其精度已嫌不足。随着精密仪器的发展,60年代以来,各国采用了显微硬度仪,按负荷(KF

C) 与压痕面积 (MM^2) 之比, 确定显微硬度值。实验证明, 很多矿物由于弹性复原及机械性质的异向性而改变了压痕形状和大小, 或由于脆性破裂而得不到清楚的压痕, 故测定带有主观性。在这方面, 国外报导了一种采用连续记录压头压入动力学参数的方法, 它是在负荷条件下根据未变形的压痕来测量硬度的。负荷可加到 0—500 Γc , 深度为 0—50 微米、并能自动记录显微硬度的实验过程, 一共可以测出 10 种以上的显微机械数值。可见, 测定矿物的显微硬度已开始走向新阶段。

(4) 在比重测定方面:

随着电子探针和单晶 X 光 Gandolfi 照像机的问世, 虽然在鉴定微晶的矿物学特征方面取得了良好的效果, 但由于晶体微小, 使一些物理性质的测定产生困难, 因而, 研制能测定各种微晶物理性质的方法成为矿物学家们当务之急。例如, 微晶比重测定的传统方法, 要求样品重量大于 0.05 毫克, 而且要在有限的几种有毒的重液中进行, 因此在使用上受到了限制。现在提出了一种在磁性液体中测定微晶比重的方法。样品可小到 0.004 毫克, 可测的比重界限至少可达 21.4 克/毫米³, 大大超过了原有重液法的可能范围。

(5) 在野外快速测定方面:

近几年, 野外测试手段基本沿着轻便、准确和快速的方向改进的。例如, 最近, 加拿大巴林杰研究公司向市场提供了一种轻便的鉴定矿物和岩石的仪器, 称为手提式求比辐射仪, 重仅 6 磅, 在野外只要把它对准岩石面即可进行鉴定。该仪器主要是根据矿物的光谱反射特征鉴定矿物。该仪器备有双光学系统, 各有一套滤波器, 测定过程可提供连续的数字读数。如需要, 每一光学系统还可单独使用。仪器的标准组件包括: 求比辐射仪、蓄电池组、标准反射靶和一套窄带滤光片。仪器使用简便, 在野外只需用目测或借助日光或人工光源偶而进行标定。

2、固体物理学与矿物学结合, 产生一套快速、微量和灵敏的矿物物理学测试技术

随着宇宙飞行的开端, 分析研究从月球上带回来的标本, 促进了月球矿物学的形成, 而且也有力地促进了整个矿物学的发展, 特别是对研究方法和手段产生了深远的影响, 因而, 近 20 年来, 矿物物理学取得了惊人的进展。矿物物理学是近代晶体场论、分子轨道论、晶带论与先进的谱学技术结合而被应用于研究矿物的产物。又被称为是量子物理学和量子化学与矿物学结合的产物。这方面的主要成就表现为用固体光谱测试矿物的电性、磁性、光性、热性, 借以鉴定矿物的晶体结构与化学成分的细微变化, 计算晶体中原子的波函数和电子的分布密度, 发现电子孔穴中心, 并对其作出解释。总之, 矿物谱学的出现使整个矿物学产生了一次新的飞跃。

矿物谱学技术目前主要包括: 穆斯堡尔谱 (核 γ -共振谱)、X 射线谱、电子能谱、红外光谱、近红外光谱、电子顺磁共振、核磁共振、核四极矩共振等。主要是晶格中某些分子团、离子、原子、自由基、缺陷以及某些原子核对不同波段电磁波的共振吸收, 结果产生振动、转动、能级变化或跃迁等现象。

此外, 利用电子束、离子束以及激光等新技术的发展成果, 如电探针、电子显微镜、扫描电子显微镜、离子探针、激光光谱等新技术进行元素的定量分析和样品表面观察。有关这方面的详细资料, 已在《地质科技动态》1972, No 2 期发表了, 不多赘述。但是, 必须指出的是, 近年来, 随着矿物谱学技术的发展, 而扩大了成因矿物学研究的对象, 并为这项研

究的深入发展提供了巨大的可能。过去,属于成因矿物学研究对象主要是矿物个体、集合体、共生组合和更大的地质体(矿床、岩体等)。实验证明,携带成因信息的远不止于这些,其中还包括了组成矿物个体的分子和原子(电子和原子核)。所谓矿物的成因信息,按现代概念应是矿物组成和杂质元素中的原子和分子种类、带电状态和电子壳层结构以及核能级结构和电子能级的化学迁移等等。而这些正是矿物谱学所研究的内容。因此,成因矿物学借助矿物谱学技术步入了研究由原子(电子和原子核)和分子所指示的成因信息的崭新阶段。至于矿物谱学资料在成因矿物学中的应用,大体上可归纳为以下四个方面:

(1) 查明标型矿物和矿物的标型特征。矿物的谱学资料(图谱、谱学参数及其归属解释)目前被看作为矿物的标型特征之一。在这方面,主要应用电子顺磁共振,红外光谱和核 γ —共振效应。

(2) 测定矿物的有序—无序度。它与矿物的形成温度有关,故可作为一种地质温度计。有序—无序度是通过测定矿物中阳离子的位置确定的。在这方面,主要采用电子顺磁共振、红外光谱和核 γ —共振效应。

(3) 测定矿物中的变价元素和电子空穴中心。它与矿物生成时的氧化—还原环境有密切关系,主要采用电子顺磁共振。

(4) 测定过渡金属与镧系化合物的高压吸收谱,以研究压力对矿物的影响。实验表明,吸收带随着压力的增大而移向短波方向。

近年来,随着X光显微光谱分析的出现,已经可以测定小于0.1毫米微晶中的主要组分和混入元素,然而,显微X光光谱分析的样品制备要求很高,况且电子探针价值昂贵,在一般情况下尚不能广泛应用。为了测定透明矿物和弱吸收性矿物的定性化学成分,国外研制了光量子发生器,进行激光发射显微光谱分析。同时可在显微镜下观察矿物光性和形态特征。对稀有一稀土矿物的鉴定尤为有效。据报道,目前国外已有多种型号仪器出产: LMA—1、LMA—10(东德)、Jarrel—Ash II(美国)、UV120L(法国)、MCJI—1和MCJI—2(苏联)等。苏联文献指出,在分析乌拉尔和阿尔泰某些黄铁矿型多金属矿床矿石中所含的辉石时,利用JXA—5型电子探针,除了测出硫和铁以外,仅在个别情况下测出了万分之几到千分之几的铜、锌和铅。但是,改用LMA—1型激光显微光谱仪以后,在同样的标本内,除上述元素以外,还测出了钴、镍、钛、银、镁、铝、硅、经常还测出了钙和锰,甚至有时还出现了铈、砷和铋。最近在这种纯激光法的基础上,又研制成功一种激光—电激发分析法。这种激发是给激光辐射补加放电激发。在这时,激发是用“值班”电压的原理实现的。实验证明,这种带补充电激发的激光发生器的灵敏度比电子探针高1—2个数量级,因而在测定主要的杂质元素方面较纯激光法有更高的灵敏度。

3、使测试仪器一机多能化

随着科学技术的发展,近年来国外实施了一机多能的设计方案,例如电子探针、透射电子显微镜和扫描电子显微镜组合在一起。又如,现在生产的许多透射电子显微镜和扫描电子显微镜大都配有电子探针附件。同样,扫描电子显微镜组装上多道分光装置便变成了电子探针,组装上能谱装置便成了X射线能谱仪,组装上衍射装置便成了X射线衍射仪。近几年还有人把X射线电子谱仪组装在扫描电子显微镜上,如此等等,使研究人员既能在原子水平上观察物质形态,又可进行成分、结构和化学价态方面的综合分析,对解决地质—矿物学、地球

化学和工艺学问题是一举多得的。

4、岩矿鉴定仪器与计算机结合是不可忽视的发展趋势

目前,国外生产的各种现代化的鉴定仪器,几乎大部分都配备有电子计算机,构成快速的鉴定系统。特别是最近发明的大规模集成电路,导致了微型电子计算机或微处理机的引入,使仪器操作达到了完全自动化。据报道,过去分析30个辉石样品,包括分离在内一般需用一年的时间,用电子探针最多要两个星期,但采用电子计算机运算和处理以后,只要2—3天就完成了。在结构分析方面,由于X光单晶衍射仪的自动化和电子计算机的应用,操作时间大大缩短。过去完成一个晶体结构分析大约要花一年的时间,如今通过计算机选样、拍照和运算,仅需不到半天时间就够了。

测定不透明矿物通常采用的是光片,而这种方法对许多不透明矿物相来说,在颜色定量方面,相互之间无法区分。即便对样品采集的地质位置有较好的了解也无济于事。各种金属矿物都有其独特的反射色。过去认为,很难用有限的辞汇来描述无限的颜色,而近年提出了用对比矿物的反射色曲线的办法可以对比矿物的反射色,因而出现了客观地鉴定矿物颜色和以简单数字表征它们的可能性。从W.霍特伊(1973)和H. Piller (1974)的著作可见,在国外已经开始了这项工作,特别是,用数字表示颜色特征这一自动鉴定金属矿物的远景,已经引起国外矿相学家普遍重视。在这方面,引人注目的是不久前出产的英国诺丁汉不透明矿物鉴定的人机对话系统(Nisomi)。它是由一套通用的计算机程序和有关的数据库组成的。该系统能简单地接收这种数据,进行转换和与标准的数据库对比以及搜索。其搜索计算方法是把在四个标准波长(470、546、589、650毫微米)上内插的反射率测量和色度以及显微硬度作为基础。波长间隔是固定的。从而可以得到反射谱曲线,它表征了波长与反射率的关系。根据曲线对比可以求出一些参数和四个波长上的反射率。在CIE色度图上求出样品的X、Y座标,利用这些座标可表示样品色度。然后还可以求出目测亮度Y,通常以R%表示。它与 $\lambda = 546$ 毫微米时的R%近似。程序是用Basic语言写出的,适用于小型计算机。据报道,目前,西德、美国、苏联、奥地利等国家出产的新型显微光度仪都配备有小型计算机系统,其中包括四位数字机和自动收录与输出部件,有的在光电组件中直接装有数字显示器,与穿孔机一起连接在显微光度仪上。扫描过程将测定结果可存入计算机内,并按编好的程序处理。

为了测定岩石中两种以上矿物所占的比例,国外还提出了图像分析法。图像分析仪主要是依据立体学原理测定样品中各种矿物的含量、粒度分布、矿物间组合方式、形态参数,并进行粒级分类。该分析仪配有专门的物镜、滤光片、调节系统和电子校正系统。还有Plumbican和Vidican两种照像机。将一维或二维的图像作立体复原同样也是经计算机程序实现的。总之,各种矿物分析手段的自动化和利用电子计算机整理资料,首先是在矿物的光性研究、X射线鉴定、矿石X射线定量分析、矿物分离等方面,已经受到了普遍的重视。

5、重视开展方法研究

为了提高地质普查和勘探工作的效率,在国外十分强调开展方法研究,其中包括:

(1) 研制用微量样品(毫克)获取矿物的精确特征,改进微量化学分析法,研究核物理法、比重测定法和热性分析以及发光分析法。

(2) 研制提高矿物常数测定方法的准确性和精确度,首先是晶胞参数、折光率、比重和介电系数等方法。

(3) 研制和改进鉴定光片和薄片中任何一点的单个矿物颗粒的微区成分、构造和物理性质的方法。为此, 必须进一步发展激光光谱分析、电子探针分析和X射线分析方法。

(4) 研制新的高效率的单矿物分离方法, 其中包括分离细粒分散矿物的方法。

(5) 研制对复杂的多组分矿石的物相分析方法, 其方法基础是采用自动计算薄片各种矿物颗粒的光学仪器, 发展差热分析, 采用X射线衍射、穆斯鲍尔光谱、红外光谱、测定放射性矿物和含钾矿物的伽玛能谱分析方法。

(6) 改进和研制能够测定一系列物理性质的轻便仪器。

(7) 建立配备有新式装备的流动实验室, 以提高矿物鉴定效率与野外地质工作紧密结合。

(8) 在研究矿物的物理和物理—化学性质的基础上, 探索复杂矿石的有效选矿流程。

三、矿物学发展的今后趋势

矿物学既是一门最古老的基础科学, 同时它又是一门最重要的应用科学。在历史上, 矿物学不仅曾以其本身的一些概念促进了岩石学、矿床学、地球化学和沉积岩石学的发展。而且对国民经济的发展亦起着重要的作用。当前, 值得注意的是, 国外有越来越多的人认为, 近年来矿物学似乎没有真正地占据着首要的基础地位, 而成了其它学科的辅助科学, 因此指出, 在采用现代的研究方法对各种矿物及其组合进行研究的同时, 矿物学家必须注意研究有关整个矿物学共同性的重大问题。从国外资料来看, 这些问题是:

首先, 应当在矿物学本身成就的基础上, 提出一套普查勘探矿床的矿物学方法。迄今, 所谓矿物学普查的概念仍然有很大的局限性, 比如, 在普查勘探教科书中, 有关矿物学方法一章多半限于重砂法, 而这种方法在很早以前就为人们所熟知了。相反, 地球化学在这方面却远远地超出了矿物学, 并且仍在不断地发展。实际上, 矿物学在这方面应当是大有可为的, 比如当前发展起来的有关矿物信息的研究就是其重要的内容之一。对矿物的性质, 物理和化学的微细变化进行系统和深入的研究和确定能够鉴别地质作用的客观准则都是当前最重要的任务, 不解决这方面的问题, 则不能掌握地壳中矿物界的一般规律, 亦即不能了解地壳中发生的作用, 因此, 也就无法有科学依据地开展矿产普查工作。

另一重要问题是需要大力开展实验矿物学和矿物人工合成研究。事实上, 无论天然矿物原料保证程度有多么高, 矿物的人工合成会同时发展下去。应当提倡把有关天然矿物的物理和化学性质的资料直接运用到人工合成矿物的工艺中去。实验矿物学和人工合成矿物是科学中最有意义和最重要的课题之一。

必须提出一项关于在现代物理学和化学成就的基础上用新方法对各区域和矿区的重要矿石建造和矿石类型的成因进行研究的课题。

需要吸收矿物学工作者参与解决前寒武纪沉积岩石学、沉积—变质地质学和成矿规律等一些重大而迫切的问题的研究。据认为, 这不仅仅是一项研究前寒武纪及其矿物组成的问题, 也是研究整个地史期矿物界的演化问题。

鉴于目前对地壳内有机物质及其在地质过程中的作用的研究还很不够, 今后还要开展生物矿物学研究。近年来, 国外有许多资料指出, 只有当生物矿物学得到了发展, 才有可能进

一步探讨生物成矿作用和发展生物地层学。

在本文编写过程，顾承启和马秀兰等同志提供了许多资料，蒋蓉、陈正和秦淑英同志提出过宝贵的意见，在此表示谢意。

王贵安编写

现代光学分析方法的通用原理

E · D · Olsen

本文提出了各种光学分析方法的定义和分类以及所有光学方法中固有的基本原理。

1、光学分析方法的定义和分类

对本文来说，凡需要测定由物质发射的或与物质相互作用的电磁辐射的那些方法，都被定义为光学分析方法。整个电磁波谱的各个领域，从 γ 射线到无线电波，全部包括在内。同时，还讨论了可由物质发射的或与物质相互作用的电磁辐射的各种方式，包括发射、吸收、散射、折射、反射、色散、干涉、衍射和偏振等。对以这些机制为基础的方法将一一加以叙述。

把所有光学分析方法划分为光谱学的和非光谱学的两种基本类型是有益的。**光谱学方法**以测定辐射能的强度和波长为基础。所有光谱学方法共同具有的一点是，要测定光谱，而且所有光谱都是由于特性能态之间的跃迁造成的。另一方面，**非光谱学方法**并不测定光谱，也不需要能态之间的跃迁，相反，它们以电磁辐射与物质之间的相互作用为基础，这种作用只引起电磁辐射在**方向**上的改变或者在**物理性质**上的改变。非光谱学方法中所需要的特殊机制为折射、反射、色散、散射、干涉、衍射、偏振等。非光谱学技术的例子有折射测定法、浊度测定法、密度测定法、干涉测定法、 x -射线衍射、偏振测定法等。

最常用的光学方法是**光谱学方法**，其中大多数都是以吸收或发射作为作用机制为基础的。光谱学方法不难按其名称的前缀 Spectro-(**光谱**)判别出来，要列出这类方法的一览表，可以查阅目录和索引。拉曼**光谱法**和光谱偏振测定法是主要作用机制既不是吸收又不是发射的两种例外的光谱学方法，前法以特殊类型的散射干扰为基础，后法则测定随波长而变化的偏振。

2、电磁辐射的性质

简单地说，电磁辐射是通过空间传播的能，无任何物质相伴。经典的说法是，辐射的情

况可以归因于其**波状**的性质，但是，有些现象，特别是光电效应，是不能根据一种波动理论来解释的，这些现象要求辐射应当具有**一小束能或粒子（称为光子）**的性质。还有其它一些现象，包括光的直线传播、反射、折射、瑞利散射等，既可以用波动理论来解释，又可以用光子理论来解释。

2A 波状性质

根据古典物理学，电磁辐射基本上就是空间中具有特征频率、速度和强度的一种力的场。当具有电场和（或）磁场的粒子一旦被加速时，随时就发生了辐射。这个场于是产生出一种扰动，在真空中以光速传播，在其它介质中则以较低速度传播。图1描绘出一种类型最

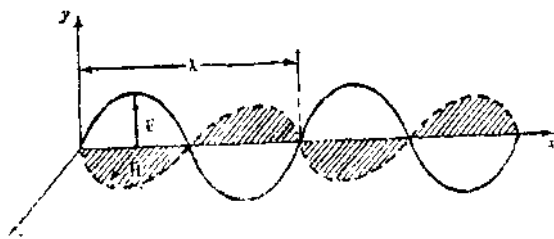


图1 频率单一的、平面偏振的电磁波；
E=电矢量； H=磁矢量。

简单的电磁波列，即频率单一的**平面偏振波**。平面偏振的意思就是电场矢量E在单独一个平面上振动，而磁场矢量H则在垂直于电场的另一个平面上振动。实际上，大多数电磁辐射都是非偏振的，就是说，在垂直于传播方向的所有方位上都具有电矢量和磁矢量。传播穿过物质时，辐射就可能立即与任何具有电荷或磁矩的粒子相互作用，从而引起辐射和物质之间能量的转换。虽然不论是辐射的电分量还是磁分量都可以用来说明辐射与物质的相互作用，但是，电分量好象更容易想象，因此，本文将着重对它加以叙述。

种类不同的电磁辐射通常不是用波长 λ 来说明，就是用频率 ν 来说明。如图1中所示，波长被规定为等于一个周波的长度，或等于连续两个波峰或波谷之间的距离。频率是每秒出现的周波数，波长和频率的关系为：

$$\lambda = \frac{v}{\nu} \quad (1)$$

式中 v 是传播速度。所有电磁辐射在真空中都以同样的速度 C 传播， C 等于 2.9979×10^{10} 厘米/秒。因此，对于在真空中或近似真空中传播的辐射来说，方程式（1）可以写成大家熟知的形式：

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (2)$$

必须强调指出的是，只有频率才是某一特定辐射的真正的特征。速度 v 和波长 λ 两项都决定于传播波的介质的性质。图2说明了具有固定频率 ν 的辐射穿过两种不同介质（介质A和介质B，A、B可能分别是——比方说——空气和玻璃）的同样距离的这种情况。频率在这两种介质中保持相同，但波长不同，因为光在比较致密的介质B中的速度比在介质A中速度低。（正是这些从一种介质进入到另一种介质时速度的差异引起了4节中所讨论的折

射)。可以下结论说,频率是电磁辐射的比波长更基本的特征,但是在实际工作中两者无论哪一种都可以用来表示辐射特性,特别是在电磁波谱的紫外波段、可见光波段和红外波段。幸运的是,在这些波段里,空气中的辐射速度不超过真空中辐射速度的百分之0.1,因而使得用方程式(2)来表示波长和频率之间的关系就够了,不必用更精确的方程式(1)。

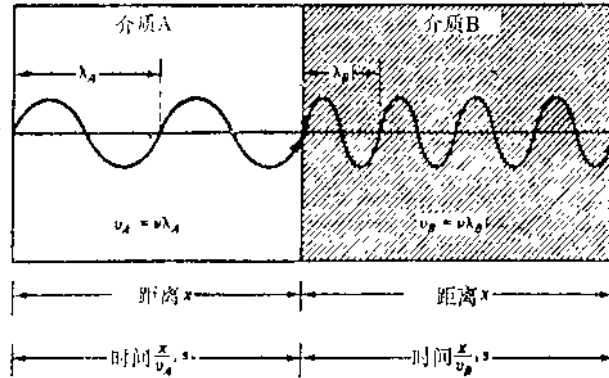


图2 物质密度对频率为 ν 的平面偏振光的波长和速度的影响。
介质A的密度低,介质B的密度高。

有时不用 S^{-1} 作单位来表示频率(与周波/秒或赫兹相同),而用波数 $\bar{\nu}$ 来表示,计算方法如下。

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

式中 λ 以厘米表示*,所以 $\bar{\nu}$ 的单位为 cm^{-1} 。波数表示每一厘米中出现的波的数目,所以波数与频率成正比,从联立方程式(2)和(3)就可以看出来:

*在紫外线波段和可见光波段,波长经常用等于 $10^{-9}m$ 的nanometer (nm) (毫微米)作单位来表示。Nanometer这个术语是1962年由国际重量和度量委员会采用的,以取代millimicron (μm) (毫微米)。由于在较老的文献中还会看到 $m\mu$ 的字样,所以读者对这两种单位名称都应当知晓,参见附表,如下。

公(米)制 前 缀							
数值	前 缀		简写	数值	前 缀		简写
10^{12}	tera	兆兆	T	10^{-2}	centi	厘	c
10^9	giga	千兆	G	10^{-3}	milli	毫	m
10^6	mega	兆	M	10^{-6}	micro	微	μ
10^3	kilo	千	k	10^{-9}	nano	毫微	n
10^2	hecto	百	h	10^{-12}	pico	微微	p
10	deka	十	da	10^{-15}	femto	毫微微	f
10^{-1}	deci	分	d	10^{-18}	atto	微微微	a

$$\nu = C\bar{\nu} \quad (4)$$

2B 辐射的波粒二重性

以上着重叙述了电磁辐射的波动性质。虽然这种叙述是真确的，但是某些光学现象，例如**光电效应**、**康普顿效应**、**黑体辐射中光谱强度**的分布等都要求把辐射看作粒子流或微粒流。**微粒说**最初是牛顿提出的，而波动说和微粒说拥护者之间的争论一直延续到了二十世纪初期。

1900年，M. Planck 通过把两个独立的辐射理论统一起来，解决了进退两难的窘境。Planck 持一种前所未有的见解，认为热致激发的振荡粒子的能，是**量子化**的，就是说，他认为只容许某些不连续的能量。他进一步认为，当振子从一个容许的高能级向一个容许的低能级运动时，就会发射出能的**量子**；他并且还认为，这种能量与发射的辐射频率有如下的关系：

$$\Delta E = h\nu \quad (5)$$

式中

ΔE = 辐射量子的能量

ν = 辐射频率

h = 普朗克常数 = 6.624×10^{-27} 尔格/秒

利用方程式 (5)，Planck 得以就热体正确地预测了能量分布。普朗克方程式的统一的特色在于它把辐射量子的**能量**（一种微粒的概念）与辐射的**频率**（一种波动的概念）联系了起来。这样一来，就不存在两种理论之间的冲突了。对辐射的性状有时用这种理论可以描述得最恰当，有时用那种理论可以描述得最恰当；只有当人们教条地规定辐射仅仅是一种波动，或者仅仅是一种粒子流的时候，矛盾才肯定会出现。

必须指出，尽管频率和波数与能量是成正比的，但是波长与能量却成反比。这种情况在图 3 中显示出来了，图中，将波长和波数对照与之对应的能量（以千卡为单位）标绘出来。能量和频率（或波数）之间的线性关系是个有力的原因，使许多光谱工作者在说明光谱的特征时使用频率，而不使用波长，虽然如此，使用波长的习惯依然是根深蒂固的，所以，在这个领域里工作的人应当能够自如地把一种单位系统换算为另一种单位系统。

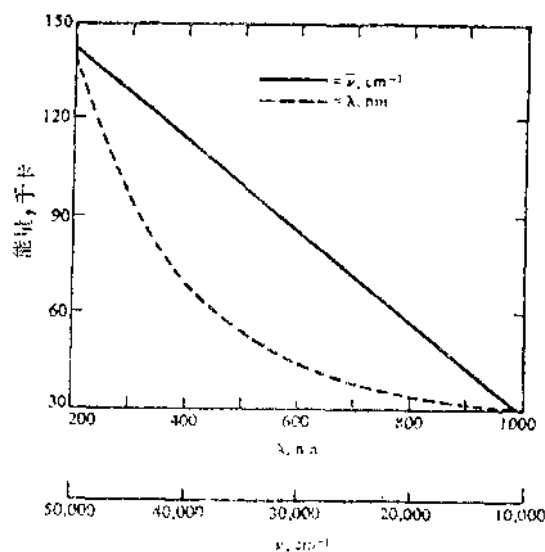


图 3 辐射的频率、波长和能量间的相互关系。
(据 H. H. Jaffe 和 N. Orchin, 1962)

3. 电磁波谱各波段的光谱学方法

图 4 鉴定了电磁波谱的各个波段并举出了各个波段所使用的某些光谱方法的名称。各波

段之间的界线不是严格划定的。除去波谱两端在光学上不重要的波段被略去之外，图4中所显示的波谱是完全的。在**高能**的一端，宇宙射线（来自星际空间，具有甚至比 γ 射线更大的能量）被略去。在**低能**的一端，低频辐射（相当于普通无线电发射台和频率低到50—60 Hz的发电机）被略去。

能量 公用单位	100 MeV	1 MeV	100 keV	1 keV	10^4 cm^{-1}	$25,000 \text{ cm}^{-1}$	33 cm^{-1}	1 cm^{-1}			
频率, Hz					10^{14}	10^{12}	10^{10}	10^8			
波长 公用单位	0.1 Å	1 Å	200 nm	400 nm	800 nm	2.5 μm	10 μm	25 μm	500 μm	1 cm	1 m
光谱区	γ射线	X射线	紫外线	可见光	红外线	微波	无线电波				
光学方法	γ射线光谱学 穆斯堡尔光谱学	X射线光谱学	真空紫外 近紫外 紫外光谱光度测定	可见光光谱学	近红外 中红外 远红外 红外光谱光度测定	微波光谱学 电子 自旋共振光谱学	核磁共振光谱学				
发生跃迁	核子反应	内层电子跃迁	外层电子跃迁	分子振动	分子转动 电子自旋 核子自旋						
光源	原子反应堆 粒子加速器	α射线·显像管	氘或者Xe弧	日光	碳弧灯, 氙灯, 氦灯	速调电子管	电子振荡器				
单色仪	脉冲 低通滤波器	晶体光栅	石英棱镜光栅	石英棱镜 LiF, NaCl KBr, CaBr	单色光源						
探测器	盖革·计数管 闪烁计数器 光电倍增管	光电管 光电倍增管	光电管 光电倍增管	热电偶, 辐射热测量计	晶体·极化	二极管, 极化 晶体管					

图4 电磁波谱和各波段的一些光学方法。
(注：图中X射线—显像管应为X射线—发射管)

虽然本文叙述的是利用整个电磁波谱的光学方法，但重点放在波谱中央从约200nm到25 μm 左右的一条很窄的谱带，它包括近紫外波段，可见光区波段、近红外波段和中红外波段（近和远这两个形容词，当用于修饰紫外线和红外线时，是相对于作为参考波段的可见光区而言的）从历史上看，可见光波段的应用时间最长，从1729年Bouguer对光传播的定量测定开始直到现在。红外线波段是1800年Herschel发现的，但是，直到1892年Julius的探索工作以后，才被用于分析的目的，而系统的应用则直到20世纪20年代才开始。紫外线波段是1801年由Ritter发现的，但是，到20世纪20年代之前，一直没有在分析上得到什么特殊的利用。只是从1940年以来才得到广泛发展和日常应用。其它波段也是在最近几年才进入分析应用领域的，而且一般地说，都还不如200nm到大约25 μm 的这个波段应用得广泛。无线电波段的核磁共振光谱学是个明显的例外，这个方法自1945年初次实验以来，已经取得异常进展，而且已经成为阐明有机结构的主要分析方法之一。

3A 光谱类型及有关的相互作用机制

所有光谱都可分为三种基本类型：吸收光谱、发射光谱和拉曼光谱。表1按照这三种类型把各种各样的光谱学方法作了划分。现将每种类型的基本原理和机制特点描述如下。

吸收光谱

如表1所示，吸收是从 γ 射线波段（穆斯堡尔光谱学）到无线电波段（核磁共振和电子自旋共振光谱学）的整个电磁波领域的光谱学方法的基础。吸收过程可用下列反应式很简单

地表示出来。



方程式 (6) 表示最重要的吸收步骤, 而方程式 (7) 表示被吸收能量随后的耗散, 通常是通过与其他原子或分子碰撞。在考虑吸收过程时, 一般都忽略了耗散这个步骤 [公式 (7)], 因为所释放出来的热量是微不足道的, 但是, 虽然这样, 对于了解吸收光谱仍然是重要的, 因为它可以把吸收光谱同荧光光谱以及其它光谱区分开来, 这一点很快就可以在下面看到。

表 1 按光谱类型对各种光谱学方法的分类

吸 收 光 谱	发 射 光 谱	拉曼光谱
紫外和可见光分光光度测定法	发射光谱法	拉曼光谱法
红外分光光度测定法	火焰分光光度测定法	
原子吸收	荧光光谱测定法	
微波光谱法	磷光光谱测定法	
同振 = 向色性光谱测定法	χ 射线发射光谱法	
χ 射线吸收光谱法	γ 射线光谱法	
核磁共振 (nmr) 光谱法		
电子自旋共振光谱法 (esr)		
穆斯堡尔光谱法		

为了使电磁辐射被物质所吸收, 必须满足两点一般的要求: (1) 很明显, 在辐射电磁同物质实体内的某些电荷之间必须存在一种相互作用 (实际上, 如上所述, 在解释同物质的相互作用时, 同样也能引用辐射的磁分量, 而且磁分量对于了解核磁共振和电子自旋共振的光谱学特别有用。然而, 对于所有其它光谱学方法来说, 则在概念上更倾向于强调电分量);

(2) 入射辐射的能量必须完全满足物质实体对量子化能量的需要。每个元素系统, 不论是核子, 是原子, 还是分子, 都有一些不连续的量子化能态, 并且, 如果入射的辐射具有过少或过多的能量, 以致无法满足一种容许的能级跃迁时, 那么, 这个能量就会被透射, 而无吸收。入射光子必须被吸收的能量或频率可由玻尔 (Bohr) 方程式得出:

$$h\nu = E_f - E_i \quad (8)$$

式中, E_f 和 E_i 分别为物体的最后能态和开始能态。参照方程式 (6), E_i 表示处于基态的物体 X 的能量, E_f 表示一种容许的较高级的能态, 以受激的产物 X^* 来表示。一个未被扰动的受激的原子或分子, 其平均寿命估计约为 10^{-8} 秒, 但是, 在通常的系统中 (在常压下或凝聚相的气体), 则预期寿命甚至更短。

发射光谱

发射光谱是由于同吸收完全相反的一种过程:

