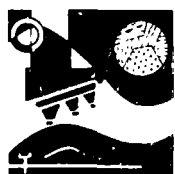


第 29 届国际地质大会 关于矿物物理化学性质研究的综述

张丽彦 王永恒

(北京矿冶研究总院)



1992年8月24日-9月3日在日本京都召开了第29届国际地质大会。大会期间,矿物学方面的内容占有很重要的位置。有关矿物学方面的论文计有293篇。所涉及矿物学方面的内容是极其丰富和深刻的,代表了90年代矿物学发展的新趋势。主要内容有矿物学基础研究,矿物方法学研究和矿物学应用的研究。作者所写论文归类在矿物基础学研究中的矿物物理化学性质之中,仅就这方面作一综述。

这次会议有关矿物物理化学性质的论文共69篇,日本占22篇,原苏联19篇,我国16篇,其它国家除捷克2篇外,德国、瑞士、印度、意大利、津巴布韦、葡萄牙、比利时、罗马尼亚、土耳其、斯里兰卡各一篇。

从微观入手,探索决定矿物物理化学性质的本质,依然是矿物学的主流研究方法。一些课题主要从确定晶体的结构和化学特征入手。另一些课题着重研究晶体场、电子云特征,从各种谱学方法入手。

Sasaki, Satoshi 等用同步衍射 X 射线异常散射法,研究晶格占位和局部结构,提出用两组不同波长 X 射线强度数据确定近核三元阳离子分布的方法,改进了异常散射法^[2]。Tabira, Yasunori 等则用同步辐射扩展 X 射线精细分析测定了硅酸盐(玻

璃)中过渡金属与氧原子间距离,推论按 Ni、Co、Mn 序,局部结构有从四面体向八面体转化的趋势,有利于晶体场稳定^[12]。同步辐射目前仍不是一种常规分析手段,其优异的 X 光品质将会吸引更多矿物学家的兴趣,可望会有更多新成果报道。高分辨透射电子显微镜用于矿物学研究有很多课题。Wang Yanguo 等用高分辨透射电子显微镜及实验室模拟的高温高压技术研究了3种类型顽火辉石的转变机制,指出硅氧四面体排列形式在3种顽火辉石中的差别^[9]。传统的 X 射线衍射仍然是研究晶体结构的有效方法。Hagiva, Kenji 等利用晶格的五维描述,用 REMOS 程序处理85个参数和3915条衍射线推断黄长石 Ca-O 距离调制结构, R、Rw 分别低至0.098, 0.065^[3]。弄清调制的根源纯系原子取代所至。结合电子探针, Zhang Liming 等四圆衍射仪分析了3种单斜辉石巨晶,发现 M₂ 分裂为 M₂ 和 M₂¹ 并分别被大小阳离子占位,进而产生 M₁ 次近核构形的复杂化,对出现反常的穆斯堡尔谱做了仔细研究^[4]。进一步推论辽宁宽甸新生代碱性玄武岩中的单斜辉石是在高压下与低活性硅一起结晶的。稀土矿的研究见[10]、[19]。Taniguchi, Taketoshi 等结合分子动力学模拟研究透辉石,以了解玄武岩浆的结晶过程,特别是碱土金属在 Si-O 四体中的影响^[13]。与晶体结构相关的研究还有空间群的非特征轨道

本文 1993 年 3 月收到,范若芬编辑。

(NCO)在判定萤石衍生物结构中的应用^[14]，对非晶质 CaSiO_3 型钙钛矿获得部分结晶的方法^[7]，As、Sb 在黄铁矿、白铁矿晶格中行为的差异及在金矿床成因研究上的意义^[22]，阳离子成分差异在 Mn、Fe 氢氧化物晶畴分割上的影响^[6]，区分铬尖晶石在冶金行为上的差异，找出两种类型铬尖晶石在结构上的差异^[11] 等等。

构成矿物原子的电子组态，特别是外层电子的价键特征是直接影响矿物物理化学性质的根本原因。穆斯堡尔谱、电子自旋共振谱、拉曼光谱、红外光谱等为矿物学家提供反映矿物成分结合特征的各种振动频率和强度信息。Pushcharovsky, Dmitry Yn. 等用拉曼光谱确认了 7 种新矿物和一种人造矿物，并分类为碱金属硅酸盐；Ba、Mn 硅酸盐和碱性岩中的碳酸盐 3 类^[1]。其中存在一些新的中断结构，Si-O 环等为解释硅酸盐和有关矿物晶体化学新数据提供依据。McCammon, Catherine A., 用高压下 X 射线衍射和穆斯堡尔谱研究了方黄铜矿，穆谱显示四面体共边的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 间存在快电子转移，并发现了在高压下 Cu-S 键可极度缩短，Fe-S 键则不能，因而导致了极低的体调制和可能的相转变^[5]。Kalchev, Vitalii P. 等依穆斯堡尔谱实验和晶体及电子结构知识，把晶体学数据与谱四极分裂联系起来，弄清了硅酸盐中由 F^{2+} 构成的 Sternhaimer 反屏蔽值，把理论值与实验值统一起来^[16]。Zha, Fubiao 等用拉曼和红外光谱研究了硼酸盐的振动性质，采用的方法涉及群论、自洽场(self-consistent-field)分子轨道理论，总结的 7 点结论有助于采用这种方法研究其它矿物时参考^[40]。Lutoev, V.P. 等是用电子自旋共振谱测定天然银星石中 V^{4+} 振动性质的例子^[42]。阴极发光、X 射线发光、激光发光是另一些探索某些矿物内部性质的简易方法。Wu Daqing 等把阴极发光用于稀土元素的研究^[36, 37]，详细介绍了

内蒙伟晶岩和花岗伟晶岩中独居石和磷钇矿阴极发光色与各稀土元素的关系以及氧化铁的影响^[36]；把人造稀土正磷灰石的阴极发光分为 4 种类型^[37]。认为阴极发光主要来自依赖基体离子类型内的一两种离子，与杂质含量关系不大。Glukhov, Yuriy V. 等测定了 Amehrma 矿床中萤石矿体 X 射线发光强度和色调在矿体的边部、中心部位的特征^[38]。进而用 X 射线阴极发光区分 Amderma 矿床的两种主要造岩矿物萤石和方解石，辨认热液交代，并半定量估计纯萤石含量^[39]。Plotnikova, S. 等比较了 X 射线发光和激光发光在金刚石选矿应用中的特点，选择了最佳排除方解石的条件^[48]。

矿物的表面性质特别为选矿工作者所关注，Kotova, Olga 讨论的矿物氢氧外膜即是关注的焦点之一^[45]。认为晶体表面的金属离子的游离键吸附水以后可趋向晶体内部结构，真空脱水可改变表面性质。Tokonami, Masayasu 等对电英石是否存在永久自发极化做了探讨，评述了该课题的重要实验结论^[18]。用同步辐射证实了 R. Barton 的结论。Deng Mengxiang 等研究了新疆吐克逊皂石中离子的电导性，测量了多种参数，认为层内阳离子电荷比离子半径对电导性有更强的影响^[21]。Xu Hong 等把矿物的热电性用于勘探，找出 Tuling-Shihu 金矿床黄铁矿 N.P 型导电在矿体与围岩中的差异及 V_{NP} 与深度的关系^[41]。方铅矿的热电性依成因而异。Naozhi 金矿的黄铜矿仅有负电性随深度而改变，钛铁矿在金伯利岩中为负性， II_6 型金刚石为 P 型导电。Dong Faqin 等完全从矿物材料应用角度详细测定了陕西黑木林超基性岩中纤维水镁石的电、热、磁特征^[29]。Morimoto, Koji 等以地质特征比较为目的，对日本、加拿大、玻利维亚热液矿床和沉积岩中的 120 种黄铁矿测定了晶格常数 Au、Ag 等 13 种痕量元素、热电

位^[15]。Sakaguchi, Isao 等用扩散特征研究 MgO 的物理化学性质, 用二次离子质谱测量了 17 种元素在 MgO 中的扩散系数, 统一了不同技术测量值的差异^[17]。

关于相变方面的研究, Linada, Takeo 等调查了 MgO-SiO₂-H₂O 3 元素加 Al₂O₃ 前后蛇纹石形成机制的差异^[32]。Ueno, Teiichi 等讨论 (Zn, Fe, Ga)_{1-xS} 固溶体闪锌矿—纤维锌矿转变温度与化学成分的关系, 指出纤维锌矿在低硫逸散下稳定, 闪锌矿则相反^[33]。Khomyakov, Alexander P. 对科拉半岛超碱硅酸盐、锆的水解提出新的解释, 可把水解产物理解为原型矿物的假象, 可被用作重构古矿物的基础^[47]。Shima, Hiromi 用合成法形成各种 Cu、Fe、(Sb、As) 含量的黝铜矿, 并找出被其它元素取代的极限和相关性, 还与所报道的天然矿物结果作了对比^[31]。

与矿物的聚集特征有关的研究。Filimonova, L.G. 研究了太平洋火山岩洞穴中矿物聚集体的位置、形貌、化学及同位素成分, 并把它们分成 3 组, 指示流动机制^[35]。白钛石选矿, Ostashchenko, Boris A. 等发现白钛石粒度越细, 含量越高, 经超声波及筛分后, +50 μ m 用螺旋流槽, -50 μ m 用热静电选, 钛矿品位达 92%, 为一种无污染而又经济的选矿流程^[43]。Kotova, Olga B. 等利用白钛石经光照后表面电性的变化, 不改变设备可加强分选能力^[44]。Voitekhovsky, Yuri L. 根据熵的几率分布定理, 借助矩阵代数, 把矿物的实际聚集用一些可由超位元胞 (Superpositional elementary cell) 严格覆盖的理想聚集无限近似, 目前关于聚集还没有通用的概念和测量方法^[46]。

矿物的成分是最受关注的信息。Kulkarni, P.S. 等用电子探针分析了印度马哈拉什塔玄武岩斑晶的成分^[8]。即便玄武岩流中斜长石和辉石斑晶的成分变化也很大。Li Jiuling 等提供了大量有关大厂硫盐

矿物成分和共生关系的新数据^[23]。Minato, Hideo 研究了日本中新世和上新世火山碎屑岩中的斜发沸石^[24]。根据 Na、K、Ca 主阳离子键分 3 组。在 100℃ 时用 NaCl、KCl、CaCl₂ 离子交换产物示于三角相图。Zhang Liyan 以几个老矿山为例, 用电子探针发现了数种 Au、Ag 矿物, 为濒于采尽的矿山找到了新资源^[25]。Zhang Rubo 给出在四川发现的富镁磷钙铁锰矿的各种数据^[26], 并在河南桐柏县发现了自然锡^[27]。Neiva, A.M.R. 介绍 3 种白云母成分的差异, 反映了它们形成时热液流体的差异和本质^[28]。Ivanovskaya, Tatyana A. 对前苏联 Riphean 球型硅酸盐的分析指出, 球二八面体 2:1 层硅酸盐中 3 种同形行 (isomorphicrows), 不同于几处采得的海下沉积物^[30]。修正了前人的结论, 认为球型硅酸盐中 Fe-Al-Fe-, Al 成分依赖于某地质时期主沉积建造的特征条件。Udubasa, Gheorghe 等研究了罗马尼亚 Oas 山上新世成分特异、不混合、高反应性的微体, 认为硫化物与磁铁矿的互生是安山岩岩浆结晶时二者不能混熔的结果^[34]。这样岩浆混合时, 熔物活性很高, 其中磁黄铁矿在氧逸散度增加时被黑柱石取代。微量元素在石英晶体中是参与结构还是呈包裹体? Kano, Shimpei 等用等离子谱和原子吸收光谱所测数据经处理表明, 根据浊度, Na、K、Ca 为包裹体, Li、Al 则散于晶格^[20]。

以上综述并未覆盖矿物的物理化学性质研究的全部论文, 如同位素特征、主论地质成因方面的论文并非不重要, 因涉及这一主题的面很广, 有很多相关技术和论题都很有意义。此处仅就矿物的物理及化学性质为主线的论文做一简要介绍。

参考文献

- [1] Pushcharovsky, Dmitry Yu., et al., Structural mineralogy of new silicates and carbonates (760).
- [2] Sasaki Satoshi, et al., Site occupancy and local struc-

ture of Co-Ni-Zn orthopyroxene and olivine by synchrotron X-ray anomalous scattering (5055).

[3] Hagiya, Kenji, et al., Modulation and variation of Ca-O distances in Coakermanite(5061).

[4] Zhang Liming and Yu Kaibei Crystal Structure and crystal chemistry of clinopyroxene megacrysts(784).

[5] McCammon, Catherine A., A high pressure study of CuFe_2S_3 using Mossbauer spectroscopy and energy dispersive X-ray diffraction(2804).

[6] Drits, V. A., et al., Domain isomorphism in iron and manganese oxyhydroxides (5036).

[7] Kudoh, Yasuhiro and Kanzaki, Masami, X-ray study on the CaSiO_3 perovskite quenched from 15 GPa and 1500°C (5052).

[8] Kulkarni, P.S. and Wark, David, Microprobe studies of phenocrysts in basalt flows of eastern part of Maharashtra (India)(6336).

[9] Wang Yanguo and Huang Wankang, High resolution transmission electron microscopic study of polytypes in enstatite(2772).

[10] Yang Zhuming and Zhang Peishan, Recent development in crystal chemistry of barium rare-earths fluorocarbonate minerals(805).

[11] Fernandes, T. R. C., Structural characterization of two types of chromium spinels from the Great Dyke, Zimbabwe(763).

[12] Tabira, Yasunori and Marumo, Fumiyuki, Local structures around transition-metal atoms in silicate glasses (2830).

[13] Taniguchi, Taketoshi, et al., X-ray diffraction and molecular dynamics studies of alkaline earth silicate glasses (5045).

[14] Matsumoto, Takeo, The crystallographic orbirs of space groups and their application to the derivation of fluorite type structure (2819).

[15] Morimoto, Koji and Ohmoto, Hiroshi, Semiconductivity, lattice parameter, optical anisotropy and trace element geochemistry of natural pyrite crystal (5054).

[16] Kal'chev, Vitalii P., et al., Sternhaimer antishielding

for Fe^{2+} in silicates (6335).

[17] Sakaguchi, Isao, et al., Cation diffusion along dislocations in MgO (2828).

[18] Tokonami, Masayasu, et al., Structure and physical properties of tourmaline (2823).

[19] Fu, Pingqiu, Studies on non-ideal crystal structures of minerals and their mineralogical implications (2797).

[20] Kano, Shunpei and Shinohara, Armando H, Address of minor elements in natural quartz crystals (5060).

[21] Deng Mengxiang and Lin Zuxiang, A study of the electrical conductivity of ions in saponite (6329).

[22] Li Jiuling The substitution of Sb, As for S in pyrite and marcasite and its affects in crystall structure (6593).

[23] Li Jiuling, et al., Some paragenesis related to sulfosalts from Dqchang, China and their genetic signification (6592).

[24] Minato, Hideo, Clinoptilolite, its mineral chemistry (1365).

[25] Zhang Liyan, Electron-probe detective technique for micro-grained minerals revived old ore districts in China examples of Tianbaoshan, Lijiawang and Jilunshan ore districts (2764).

[26] Zhang Rubo, A rich-Mg new variety of sarcopside (6339).

[27] Zhang Rubo, The discovery of native tin in China (6338).

[28] Neiva, A.M.R., Chemical distinction among different types of white mica from altered granites of Jales and Penamactor-Monsanto, Portugal (2760).

[29] Dong Faqin, et al., On properties and application fibrous brucite (802).

[30] Lvanovskaya, Tatyana A., Composition of globular layer silicates, Riphean. USSR (762).

[31] Shima, Hiromi, The limit of solid solution and the mode of substitution of several elements in tetrahedrite group minerals (2810).

[32] Imada, Takeo, et al., Phase relations in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ in the temperature range between 300 and 400°C and in the pressure between 200 and 500 atm

(2793).

[33] Ueno, Teiichi and Scott, Steven, Phase relations in the system Zn-Fe-Ga-S (2791).

[34] Udubasa, Gheorghe, et al., Sulfide-magnetite-ilvaite microbodies in pyroxene andesites from Romania (783).

[35] Filimonova, L. G., Mineral associations of volcanic rocks cavities polymetallic ore belts as indicator of fluid regime (793).

[36] Wu Daqing, et al., The cathodoluminescence color and spectra of monazite and xenotime (787).

[37] Wu Daqing, et al., The study on cathodoluminescence of synthetic rare earth orthophosphates (781).

[38] Glukhov, Yuriy V., et al., Distribution X-ray luminescence intensity and color tints in fluorite bodies deposit (809).

[39] Glukhov, Yuriy V., et al., Application of mineral and rock X-ray luminescence for exploration of Amderma fluorite deposit (810).

[40] Zha, Fubiao and Xie, Xiande Vibrational spectral

analysis and molecular orbital study of borates (2751).

[41] Xu Hong and Li Gnoshan, The application of minerals' pyroelectricity to ore prospecting and other fields (2776).

[42] Lutoev, V. P. and Nazarova, G. S., Substitutional V^{4+} ions in natural wavellite (811).

[43] Ostashchenko, Boris A., et al., The perspectives in the concentration of finesized titanium minerals (765).

[44] Kotova, Olga B. and Ostashchenko, B. A., The modification of the mineral surface properties during the separation processes (796).

[45] Kotova, Olga, The structure of the mineral hydroxylic coat (797).

[46] Voitekhovsky, Yuri L., On general concept of mineral aggregate (1189).

[47] Khomyakov, Alexander P., Superfast hydrolysis of peralkaline titanate and zirconosilicates (794).

[48] Plotnikova, S., et al., Application of laser luminescence for beneficiation of diamonds (6343).

敬告读者

尊敬的读者：

长期以来，本刊一直得到广大读者、特别是从事矿产勘查的野外地质工作者的支持和爱护。在1992年国家科委、中共中央宣传部、新闻出版署组织的全国优秀科技期刊评比中，《地质与勘探》杂志荣获二等奖，这是和各界朋友的大力支持分不开的。在此我们向广大读者、作者表示深切的谢意！

党的十四大明确指出，我国经济体制改革的目标是建立社会主义市场经济体制，以进一步解放和发展生产力。这对地质工作来说，无疑是一场新的革命，同时也提供了一个十分难得的机遇。地勘行业正处在由过去传统的计划地质经济向着现代市场地质经济的转变。许多地勘单位正在加速企业化的进程和整体进入市场的步伐。在新的形势下，《地质与勘探》怎么办？

首先，我们要树立“大地质”、“大科技”的观念，不断开拓地质工作及其延伸产业的新领域，充分发挥广大地质勘查及相关领域工程技术人员的作用，利用地质资料和仪器设备的优势，将地质技术推向市场需求的各个领域，争取有更多更大的作为。我们迫切希望广大读者能在这方面“大作文章”，本刊将优先予以发表。

其次，为适应地质市场的变化，本刊在继续报道金属矿产矿床地质、成矿规律和勘查技术方法最新成果的同时，拟加大工业矿物开发利用、矿产品开发、工程勘察、超硬材料和地质市场信息方面的报道量。视稿源情况，我们还准备逐步增加环境评价，农业、灾害地质调查，以及国土规划等方面的内容。

您对本刊的办刊宗旨、报道内容和编排质量有什么建议和要求，请随时函告我们，以便不断改进工作，使办刊工作在新的历史时期再上新台阶。

《地质与勘探》编辑部