

文章编号: 1000-4734(2001)01-0001-13

二十一世纪的矿物学

陈 丰

(中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要: 根据 20 世纪矿物学已取得的主要成果和已经意识到但尚未解决的问题, 预测 21 世纪矿物学基础理论研究将在分子轨道理论和分子模拟、三维矿物物质、矿物表面和界面等方面取得突破性进展。这些研究将借助更为快捷、准确、精细的测试手段和仪器。应用于地球科学领域, 21 世纪矿物学将对诸如造山带(高压变质、蛇绿岩等); 深部地质(组成、物理性质); 古生物和现代生物, 特别是微生物在地质过程中的作用; 全球变化(风化、沉积、纪年)等方面的研究作出特殊贡献。同时 21 世纪矿物学在矿物材料研究方面将为人类的生活带来广泛、深刻的变化。

关键词: 二十一世纪; 预测; 矿物学; 进展

中图分类号: P57

文献标识码: A

作者简介: 陈 丰, 男, 1933 年生, 研究员, 主要从事矿物学研究

预测 21 世纪的科学, 乃至某一学科的进展, 有相当大的困难。因为 20 世纪的重大科学发现都是科学界没有想到的。相对论和量子理论引发传统物理学的革命。与地质科学处境类似的以描述为主的生物学在近一百多年的发展过程中, 经历了孟德尔(1866)由豌豆研究得到生物遗传的规律, 沃森和克里克(1953)发现 DNA 双螺旋结构, 到今日的基因工程。其中在苏联遗传学和进化论以及一批科学家还遭到李森科等的严厉批判和迫害。显然, 在基础科学中, 不管是以突变还是以渐变方式完成的科学革命, 都难以预见。

1 概 论

20 世纪矿物学主要沿下列方向发展, 这可能也是 21 世纪矿物学的发展方向。

(1) 矿物学是地质科学的基础学科。19 世纪中叶显微镜的应用, 推动了矿物学的发展。20 世纪矿物学历经三次重大的变革: 矿物 X 射线结构分析和矿物结晶化学研究, 实验矿物学测定和矿物形成的物理化学条件研究, 以及矿物谱学测定和矿物物理学研究。当前矿物学已经从定性观察和光性测定, 发展成为定量的结构分析、成分测定、价态和原子占位确定。在地质科学中, 矿物学的特点是能够提供准确、可靠、单解的信息。同时,

矿物学研究开创了地质科学某些新方向, 如高压变质岩研究。

(2) 矿物学是地质科学中与数理化联系最密切的分支学科。这是矿物学最重要的特征, 也是矿物学快速发展的动力。在 20 世纪矿物学的三次变革中, 物理学和化学的引入起着决定性作用。特别是矿物物理学的形成, 把固体物理和量子化学的有关理论和技术应用于矿物研究。在 21 世纪中, 矿物学与生物学的结合也是十分重要的, 这将是一个新的方向。

(3) 发展新材料研究, 为经济建设服务。20 世纪的新工业, 极大地推动材料科学的发展。矿物以其复杂的结构和性能, 低廉的价格, 成为发展新型无机材料研究的重要出发点, 从而导致矿物材料科学的形成。矿物学与材料科学的紧密联系, 也是它的重要特征。

在 20 世纪中矿物学是地球科学中发展最快的学科之一, 它引入量子理论, 应用矿物谱学和微粒矿物分析手段, 成为地球科学中武器最为精良, 定量程度最高, 唯一能作到理论计算和实验测定相统一的学科。矿物学解决了地球科学中的微米级矿物的物质成分测定问题, 使今日许多非矿物学者都在课题中大量进行矿物研究。但是他们代替不了专业的矿物学家, 因为 21 世纪矿物学将会有更为快速和更为精深的发展。显然, 占领矿物学制高点的争夺, 将决定该国家在地球科学中的排位。

2 21 世纪矿物学的理论研究预测

2.1 分子轨道理论和分子模拟研究

计算机的迅速发展,使目前分子轨道(MO)理论已能用于矿物研究。其中从头算法中的密度函数法和有关软件将广泛应用于矿物研究。它与高压矿物研究相结合,在 21 世纪 20~30 年代之前将提供地幔和地核中的矿物结构、性能和相变完整知识。20 年代以前,结合核磁共振、X 射线扫描谱,对熔体研究会有突出成就,从而推进岩浆作用和玻璃功能材料研究。20 年代以后将大量开展矿物固-液界面的研究。这将促成又一次矿物学的重大变革,更新流体与固体的相互作用机制,从根本上改变地球化学,以至于地球科学的面貌。

20 世纪的化学和矿物学已经回答了原子如何形成分子的问题,但是,对于分子如何形成聚集体,仍然缺乏相应的理论。分子模拟(Molecular Modelling)可以回答这个问题。目前, Monte Carlo(MC)法和分子动力学(MD)研究已经出现于矿物学文献之中,21 世纪上半叶分子模拟将成为矿物学的常规方法。

分子模拟可以对分子或其聚集体进行模拟。分子模拟联系着键长和键角。其相关学科有量子化学、统计力学、理论力学、量子化学、计算化学、和分子模仿(Simulation)。Simulation 的含义与 Modeling 类似,暂译为模仿。

2.2 三维矿物物质研究

矿物是复杂的凝聚态三维物质。20 世纪上半叶矿物 X 射线结构分析证实“320 个空间群”的正确性。然而,20 世纪 80 年代以来,调制结构(包括云辉闪石等)、准晶态、 C_{60} 的研究,把矿物结构研究推向一个更为广阔的领域,320 个空间群已成为“昨日黄花”。新的能够统一晶态、准晶态、甚至玻璃态的数学描述,是 21 世纪 20 年代前的重要课题。

20 世纪 70 年代以来,矿物的调制结构(modulated Structure)逐步为人们所了解。1979 年美国物理研究所召开调制结构会议,涉及大量矿物。会议主席 Cowley^[1]提出了调制结构的工作定义:调制结构描述任何明显大于基本单胞尺寸重复距离的晶体结构中所存在的周期或部分周期的任何微扰。这是一个较宽松的定义。它包括了超晶

格,即包括了不可约和可约的基本准晶格周期。而在某些出版物中,调制结构仅限于对不可约的周期微扰的描述。调制是电子学的用语。调制的含义是:既能调节频率,又可以调节振幅这样一种双调节机制。用此译名以表示矿物中既有结构变化,又有组成变化的特征。与准晶体不同,矿物中相当普遍地存在调制结构。

准晶体(quasicyrystal)的发现是 20 世纪 80 年代的重要事件。过去,一般把固态物质分为晶体和玻璃。晶体的特征为:以周期间隔的单胞排成的长程平移有序,并具有长程定向有序,其对称对应于特定的点群。1984 年 Shechtman、Blech(以色列)、Gratias(美国)和 Cahn(法国)^[2]发表了“具有长程定向有序,但无平移周期的金属相”,报道他们发现了具有五次对称轴的 Al-Mn 合金相。几乎与此同时,我国叶恒强和郭可信^[3]报道了 Zr-Al 的 $m35$ 合金相的发现。随后,准晶体研究表明,过去结晶学理论从平移要求出发,认为不存在五次对称轴和六次以上的对称轴,这一思想是不完备的。在准晶体中,继发现五次对称轴之后,陆续发现了十次、十二次和八次对称轴。除三维准晶态外,还发现了在一维或二维方向具有准晶体特征的复杂准晶体物质。准晶体的出现与冷却速度有关。

C_{60} 及其衍生物的发现极大地推动了分子聚集体的研究。Rohlfing 等^[4]从激光气化的石墨蒸气质谱图表明,存在 C_n 分子,在 $n=2\sim 30$ 范围内, n 为奇数稳定, $n=3, 7, 11, 15, 19, 23$;在 $n=40\sim 120$ 范围内, n 为偶数最为稳定。Kroto、Smalley 及其合作者^[5]得到 C_{60} 占优势 C_n 分布,并提出 C_{60} 类似足球形状,是由五元和六元环相间连接的空心笼状结构。比较稳定的碳原子簇存在在一个幻数序列, $n=24, 28, 32, 36, 50, 60, 70, 84$,总称为富勒烯(fullerene)。1990 年 Kratschmer 和 Huffman^[6]发现用电弧法可生产克级富勒烯。从而导致富勒烯研究热。

C_{60} 分子具二十面体对称。而具有二十面体对称的物质,十分稀少,仅有放射虫(radiolaria)和病毒(virus)。Hubert 等^[7]报道高温高压下合成的 B_6O 中的 B_{12} 呈二十面体(icosahedral)堆积。Parilla 等^[8]提出的一个无机的似富勒烯化合物,居然是 MoS_2 。这个用特殊工艺制备的 MoS_2 ,是一个笼状化合物,但它不具有富勒烯结构特征。

C_{60} 是除金刚石和石墨之外的第三个碳晶体

的主要形式。主要是以固相和气相存在^[9]。自然界的富勒烯产地极少。Buseck 等^[10]报道俄罗斯前寒武系次石墨岩中找到 C₆₀ 和 C₇₀。它们产于次石墨岩 (Shungite) 中充填裂隙物质的膜内。透射电镜研究显示膜内有某些含富勒烯的单分子和小区, 并被傅里叶转换质谱所证实^[10, 11]。之后, Ebbsen 等^[12]、Buseck 等^[13]、Parthasarathy 等^[14]继续研究该地的富勒烯。

Heymann 等^[15]在联系着 C-T 撞击事件的高度变质前寒武纪沉积物中发现富勒烯。Becker 等^[16]在 18.5 亿年前加拿大 Sudbury 撞击结构中发现 C₆₀ 和 C₇₀。而 Di Brozolo 等^[17]在 LDEF 空间飞行器被碳质球粒陨石撞击中, 撞击坑内发现 C₆₀ 和 C₇₀。与地表极少富勒烯产地的事实相反, 陨石中发现大量富勒烯^[18, 19]。

C₆₀ 及其衍生物有望用于材料科学的各个方面, 包括超导、铁磁性、半导性和生产金刚石膜。例如, 体心立方结构的 A₃C₆₀ 化合物 (A = K、Rb、Cs、Ba、Ca、Na、N 和 I 等) 的超导转变点 T₀ 超过 30 K, 已引起研究者的兴趣。

C₆₀ 的发现推动含碳材料的研究和发展。富勒烯能以多种方式迅速转变为金刚石, 甚至在室温下碾磨 C₆₀^[20] 即可。Iwasa 等^[21]在高压下用 C₆₀ 合成金刚石中发现一个新相。Wei^[22]讨论了碳纳米管在不同的过程中转变为金刚石的相变机制。Blank^[23]报道处理 C₆₀ 和 C₇₀ 得到的一个碳的新相, 介于石墨和金刚石之间。

从结构形式上看, 金刚石是三维结构, 石墨是二维结构, 富勒烯可以视为零维结构, 只缺少一维结构的元素碳。60 年代 Сладков 等^[24]发现具有线状结构的元素碳, 称为 carbyne。实验证实 carbyne 在无催化剂情况下, 在常温下加压到 8 GPa 即转化成金刚石^[25]。60 年代 Goresy 和 Donnay 在 14.7 百万年前的 Reis 陨石坑中发现线形碳, 命名为 Chaoite^[26]。继后在石墨^[27]、Allende 和 Muchison 碳质陨石中也发现 Chaoite^[28, 29]。Tanuma 和 Palmichenko^[30]用高温碳等离子体喷涂在保持室温的铜靶上, 得到“Carbolite”。它的特点是沿六方晶格的 c 轴方向有一个准一维的碳链。

C₆₀ 更为重要的意义是它进一步推动分子聚集体, 或者说团簇物理学的研究。团簇 (clusters) 或微团簇 (microclusters) 是由几个至上千个原子、分子或离子通过物理和化学结合力组成的相对稳

定的聚集体, 其物理和化学性质随所含的原子数目而变化。团簇的空间尺度是 1 nm 至几十纳米的范围。团簇的性质既不同于单个原子或分子, 也不同于固体或液体。人们把团簇看作是介于原子分子与宏观固体之间的物质结构的新层次, 是各种物质由原子向大块物质转变的过渡状态^[31]。下面是某些元素的分子聚集体的分子数, 括号内是理论预测的结果。

B: 12^[32], 50^[33];
N: 6(8, 10, 12, 20)^[34]
Al: 4, 12, 77^[35]
Si: 5(8 ~ 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ~ 26)^[36]
Ar: 13, 55, 147, 309...^[37]
Ga: 4^[35]
Au: 55^[38]

Brack^[39]讨论了金属团簇的幻数 (magic numbers) 问题。20 世纪 80 年代以来, 热的钠金属研究表明, 含 8, 20, 40, 58, 92, 138, 198, 264, 344, 422 和 554 个原子团簇最为稳定^[39]。Knickelbein^[40]也曾讨论过 Ni、Co 和 Fe 等过渡金属与其它元素的反应^[41, 42]。

团簇物理学研究为地质科学研究打开了一个新的天地。地质学家几乎没有考虑过元素或分子运移过程中的个数问题。在金矿的成矿溶液中地质学家仅考虑金的价态及其络合形式。从未注意是单个金原子运移, 还是多个金原子一齐运移, 或是两者兼有。团簇物理学研究的许多结果联系着地质作用。例如, 团簇物理学研究表明, 团簇物质的熔点与其分子数存在非线性关系。由此可以推论, 团簇物质的分子数或其粒径将控制该物质中的温度-原子扩散关系, 从而影响该物质的同位素封闭温度、水岩反应速率和变质过程。

可能有人觉得, 上述由 C₆₀ 引起的讨论与矿物学, 或地学研究还有一定距离。那么, 我们再讨论一个更接近的例子——水。要是没有水, 我们原本不会来到这个世界。但是, 我们对水的了解有多少呢?

水是一种奇怪的物质。水具有异常高的迁移性。在研究中, 人们发现了水合质子, 即 H₃O⁺ 与高的迁移性有关, 又发现 H₃O⁺ 与 H₂O 的聚集体: H₉O₄⁺ 和 H₅O₂⁺。Marx 等^[43]用量子化学的从头

算法讨论了这个问题。

300 年前, 已发现水不同于其它液体在降温时缩小, 水在结冰时膨胀。更奇怪的是水在 4°C 时密度最大。这时它是液态, 但比它结冰时密度更大。19 世纪发现 0°C 以下水具有许多异常特征, 例如, 等压比热在 -45°C 时会变为无穷大, 被称为超冷水(supercooled water)^[44]。

在超冷水的研究中, 发现有两种冰和水。20 世纪 30 年代发现玻璃态水, 即非晶态冰 (130 K, 10^{-5} Pa), 或称低密度非晶态冰 (LDA); Mishima 等^[45] 发现高密度非晶态冰 (HDA)。两者体积差大于 20%。LDA 和 HAD 可以分别熔融成低密度水 (LDL) 和高密度水 (HDL), 这称为两相熔融。继而, Poole^[46] 从分子动力学出发, 讨论 LDL 和 HDL 的液-液相变。在临界点 ($T=220$ K, $p=100$ MPa) 同时存在 LDL 和 HDL^[47]。

近年大洋中发现的天然气水化物 (gas hydrates) 由于涉及新能源需求和对环境的可能影响, 而倍受重视。

天然气水化物, 又称笼状 (clathrate) 水化物。20 世纪 70 年代在美国北卡罗来纳海岸外发现了海底甲烷水合物。继之, 80 年代以来, 在世界各陆缘海, 从日本到新泽西, 以及板块挤压另一板块形成的洋脊, 如美国俄勒冈岸外的水合物脊相继找到天然气水化物。与世界总储量的估计结果差异很大, 但大多数专家认为, 海洋气体水合物蕴藏的碳为地球上所有已知天然气、原油和煤的 2 倍^[48]。估算其总量在 10^{16} kg 以上^[49], 成为一个潜在的新能源。

从矿物学角度来看, 天然气水化物为白、浅黄和黄褐色的冰状固体, 是由水形成的团簇晶体, 天然气以旅居形式存在于晶体的空洞中。天然气以

甲烷为主, 可含乙烷、丙烷、异丁烷、二氧化碳和硫化氢。甲烷与水的分子比达 15.75, 相当于 1 m^3 储存标准状态下 164 m^3 的甲烷。甲烷占气体总量 99% 以上称甲烷水化物, 自然界最常见 (结构 I)。结构 I 又分为小洞和大洞两种 (表 1)。小洞外围由 20 个水分子组成, 它们占据五角十二面体的角顶, 记为 5^{12} 。大洞外围由 24 个水分子组成, 除 12 个五角形面外, 还有两个六角形面, 记为 $5^{12}6^2$ (图 1)。甲烷 (99%)–丙烷 (5%) 为结构 II, 也分为小洞和大洞两种 (表 1)。甲烷-甲基环戊烷为结构 H。结构 H 为六方结构。Udachin 和 Rimeester^[50] 报道存在两种旅居气体时水化物的结构变化。

表 1 天然气水化物的结构

Table 1. The textures of natural gas hydrates

性质	结构 I		结构 II		结构 H	
	小	大	小	大	小	大
空洞描述	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$
空洞/单位晶胞	2	6	16	8		
平均空洞半径/nm	3.95	4.33	3.91	4.73		
水分子/单位晶胞	46		136			

天然气水化物在自然界极不稳定, 温度和压力的微小变化将使其吸附或分解, 放出甲烷。天然气水化物的沉积物受挤压时, 产生的气体和液体羽状物沿断层逃逸, 称为冷泄漏。虽然它们不同于洋中脊热水喷流, 但它们热得足以使水合物失去稳定性。其下面部分被融掉, 新水合物在上部海底形成。释放出甲烷氧化产生碳酸氢盐, 再与海水中的钙离子化合形成石灰石, 形成水合物脊表面出现的石质柱状物。1998 年, 一支德俄联合考察队在鄂霍次克海利用探鱼声纳探测到了一个高达 500 m 的甲烷柱状物^[48, 51, 52]。

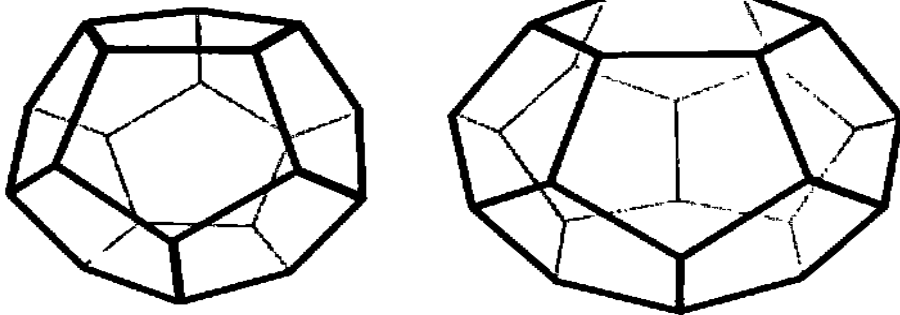


图 1 天然气水化物结构 I 小洞和大洞的结构图

Fig. 1. Diagrams showing the structure of natural gas hydrates.

2.3 矿物的表面和界面研究

表面(surface)习惯上用于描述固相-气相、固相-液相、液相-气相之间的交界区域。而两个固相物质的交界区域则称为界面(boundary)或分界面(interface)。

表面科学是 20 世纪 70 年代形成的一门新兴科学。表面原子的密度为 10^{15} 个原子/ cm^2 , 而体原子密度为 10^{23} 个原子/ cm^3 。早在 1877 年吉布斯(Gibbs)在研究物理化学时, 从理论角度提出了表面相; 塔姆(Tamm)和肖克莱(Shockley)在 1932 年和 1939 年分别提出了表面态的概念。20 世纪初, 人们在研究多相催化(heterogeneous catalysis)时意识到表面的重要性。到 60 年代随着半导体器件的发展, 元器件和电路的尺寸愈来愈小, 表面和界面的作用就愈来愈明显。人们从不重视表面到“避开”表面, 又发展到利用表面(如 MOS 器件)。同时, 60 年代中期研制出众多的表面分析仪器, 可以对表面及微区进行定性定量分析, 使表面科学成为一门学科。

矿物学是地学中首先开始表面研究的学科, 但目前尚处于开创阶段。矿物表面研究着重研究表面结构和表面组成, 以及表面的电子结构、表面能级、陷阱和复合中心等, 探讨矿物表面的吸附、反应、沉积、扩散、催化和污染等问题。涉及全球变化中的臭氧层、气溶胶等大气化学作用, 成岩成矿作用, 以及矿物表面改性和技术应用中的一系列课题。

表面结构着重研究表面区原子排列与体内的异同。例如, 晶胞、晶格常数、键长、键角、台阶和其它表面缺陷等。表面组分研究涉及原子和杂质、污染物的分布等。

表面分析是进行表面科学研究的基础。除了电子探针(EPMA)和离子探针(IMMA, SIMS)外, 有一系列谱学手段, 主要有低能电子衍射(LEED)、俄歇电子谱(AES)、电子能量损失谱(EELS)、低能电子能量损失谱(LEELS)、电离损失谱(ILS)和出现电势谱(APS), 以及扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等。通过这些手段可以了解表面几十个原子范围和微区($1\mu\text{m}$ 或更小)的成分和它们的化学态。

表面研究与三维物质研究不同, 三维物质研究是以前基本结构特征为其研究基础。而表面研究尚未形成统一的理论研究体系。表面物理研究

比较强调清洁表面研究作为出发点。而表面化学家更多地考虑诸如润湿接触角、双电层和表面功能基等因素。

矿物表面功能基是矿物参与表面化学过程的原子基团。它既控制着矿物表面化学反应的活性和反应能力, 同时也影响矿物表面电学性质和表面能等。在矿物-水界面地球化学过程中, 在固体材料表面物理化学特性研究中, 以及在矿物表面改性及技术应用中, 表面功能基都起着关键的作用。

矿物表面功能基的类型联系着矿物的结构和化学成分。一般说来, 氧化物和氢氧化物矿物表面仅含质子型功能基。硅酸盐矿物分两类: 含恒电荷与不含恒电荷。含恒电荷的矿物, 如云母、蒙脱石、沸石和大多数锰的氧化物, 除质子型功能基外, 还包括具有离子交换功能的恒电荷; 而不含恒电荷的, 仅含质子型功能基。盐类矿物和硫化物矿物是由盐基(或硫基)和金属离子组成; 除了质子型功能基外, 还有盐基或硫基。质子型功能基按照表面金属原子与氧原子配位状况, 又有单位(SOH)、双位(S_2OH)和三位(S_3OH)之分。此外, 矿物表面上还有“裸露”的金属位, 这就是 Lewis 酸位, 当它与一个水分子配位时表现出的质子施主型功能基特性, 即变成 Bronsted 酸位。质子型功能基、Lewis 酸位(或 Bronsted 酸位)、盐基(或硫基)和表面电荷构成了矿物表面四种最主要的表面功能基类型^[53, 54]。

3 矿物学研究方法的更新

20 世纪以来, 矿物学研究手段急剧更新。19 世纪的光学显微镜发展为偏光显微镜和反光显微镜; X 射线衍射技术的普遍使用, 电子衍射、中子衍射的出现; 不同压力和温度条件下的矿物合成和晶体生长技术; 最后, 谱学技术进入矿物学领域。

矿物学研究致力于解决两个基本问题: 矿物晶体结构和矿物成分。矿物结构研究可以采用 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射、布里渊散射、红外光谱和拉曼光谱。矿物成分研究则包括化学分析、等离子谱、电子探针、扫描电镜、离子探针和质子探针等。其中电子探针和扫描电镜最为常用。电子探针多使用波谱法测定, 而扫描电镜则采用能谱法测定。两者各有特点。一般波谱法精度高于能谱法。但波谱法对多种少量稀土元素, 因彼

此谱峰重叠, 结果较差。

当前, 矿物学研究正从毫米级进入微米级尺度。光学显微镜将让位给电子探针、显微红外光谱和显微拉曼光谱。表面分析技术迅速普及。之后, 分析电镜和电子衍射将打开纳米级矿物研究的大门。同时, 21 世纪矿物学将围绕加速器建立测试手段, 诸如, X 射线技术、电子技术、高压技术等。这将为矿物学研究提供更为快捷、准确的信息。

4 地球科学研究

矿物学研究是地球科学研究中最基本的一环。在重大问题上常常起到一锤定音的效果。但是, 当前国内矿物学者的弱点是对当前地球科学研究中的热点和前沿不甚清晰, 更难以把这些热点和前沿课题化为矿物学问题予以解决。而广大地学学者又常感到矿物学过于深奥, 与关键课题似乎联系不大。相当多的地学工作者已经意识到当前地球科学的领域极宽, 必须使用宏观思维与微观技术相结合的方法, 但又在基金课题选择和组织攻关项目上忽视矿物学者的作用, 或者只把矿物研究等同于岩矿鉴定。对于我国而言, 已经造成目前矿物学者青黄不接的状况。实际上当前地学的许多关键课题, 都需要矿物学者大展鸿图。例如, 造山带(高压变质, 蛇绿岩等); 深部地质(组成, 物理性质等); 古生物和现代生物, 特别是微生物; 全球变化(风化, 沉积, 纪年)等。

除了人所共知的从柯石英和金刚石等高压矿物的发现, 引发高压变质岩研究外, 下面让我们了解“雪球说”的形成中矿物研究的作用。雪球说的事实来自新元古代地层研究, 其中充满着难解之谜。

第一个矛盾是冰川残留物出现在靠近热带海平面的地方。Harland^[55]指出, 冰川沉积物遍布每块大陆的新元古代岩层之间。根据古地磁测定, Harland 推想新元古代各大陆板块均聚集在赤道附近。然而, 今天赤道附近的冰川只在高于海平面 5 000 m 或者更高出现, 最后一个冰期的冰川也不会低于 4 000 m。

其次, 冰川残留物中混有非同寻常的富铁岩石。人所共知, 大量含铁矿物晶出仅出现在 18 亿年之前, 这在海洋和大气几乎不含氧或无氧的情况下才能形成, 然而新元古代大气已经与今日几乎相同, 含氧很高。

第三, 在冰川刚消失之后就出现热带沉积的岩石。“帽状”碳酸盐沉积岩恰好盖在冰川残留物的上方, “帽状”碳酸盐沉积岩中主要发育有文石, 文石呈扇状结构, 并长成非常罕见的一人高聚积体。研究表明, 这样的文石只能是在温暖的海洋浅滩中, 并具有碳酸钙高度过饱和的海水中迅速沉淀的结果。这是继冰川之后的出现酷热环境的矿物证据。如果地球曾经寒冷得足以全部结冰, 那么它又是如何突然变成酷热呢?

Kirschvink^[56]认为, 这是一个全球冰川时期, 可以称为“雪球”(snow ball)地球。这样恶劣的气候仅见于金星^[57]。新元古代强烈的冰反射率反馈使地球气候失控, 整个地球都被冰雪所复盖。Kirschvink^[56]推断, 数百万年的冰覆盖使海洋中没有氧, 从海底热水中排出的溶解铁在海水中积聚。一旦冰块融化, 氧就再次和海水混合, 迫使铁与曾被海洋冰块和冰川搬运的岩块一道沉淀析出。

最初的气候模拟认为, 冰冻状态将是永久性的。Kirschvink^[56]指出, 在雪球事件中, 火山将继续排放 CO₂。他推测, 大气中 CO₂ 将聚集达到很高的浓度, 足以加热地球, 使之解冻。通常情况下火山排出的 CO₂ 转化为碳酸氢盐, 被冲洗入海洋; 再被硅酸盐岩石的分解物质中和和沉淀。而在冰期条件下, 寒冷阻止硅酸盐岩石风化, 大气湿度降低又妨碍 CO₂ 转化和被冲洗入海洋。从而, 冰期中 CO₂ 不断积累。估计, 解除失控冰冻状态所需要的 CO₂ 大约是目前大气 CO₂ 浓度的 350 倍左右。假定新元古代火山喷出 CO₂ 的速率和现代相同, 地球将保持冰冻状态达数千万年之后, 才达到这一水平。CO₂ 使地球迅速变暖, 冰川融化、解冻仅用了几百年。

一旦冰融开始, 低反射率的海水就取代了高反射率的冰, 失控的冰冻状态开始转变。根据计算, 高 CO₂ 和 H₂O 的大气将使地表温度升高到近 50 °C。高温加大水循环, 把大气中的 CO₂ 大量转变为海洋中的 HCO₃⁻。这使文石, 或者说“帽状”碳酸盐快速析出, 可能只要几千年。文石中的碳同位素研究也证实“雪球说”^[58]。雪球说的重要意义还在于“雪球”恰好发生在真核生物迅速多样化之前, 雪球地球的长期隔离和极端环境极有可能促使真核生物基因改变, 造成寒武纪生物的大爆发。

5 矿物材料研究

矿物材料是根据天然矿物(包括某些岩石)的物理和化学性质, 经过选矿、加工、合成或晶体生长, 研制出的不同用途的新材料。矿物材料主要涉及非金属矿物, 但也包括某些金属矿物。与主

要矿产不同, 矿物材料不是提取矿石中的有用元素, 而是利用它的物理和化学性质。矿物材料不仅用于民用部门, 例如, 建材、化工、耐火、电子、造纸、陶瓷、玻璃、石油钻探、农业等领域, 也为宇航、航空、原子能等军工部门提供尖端材料^[59~61]。

表 2 重要的矿物功能材料

Table 2. The important mineral materials

	光	热	电	磁	声	力
电	摄像管靶面用光电导材料(红锑矿、辉锑矿)	红外探测材料(方铅矿)	介电材料(刚玉、金红石), 半导体材料(碳硅石、金刚石), 电池材料(黄铁矿、蒙脱石)		声电材料(电气石)	压电材料(石英)
光	晶体激光发射材料(红宝石、氟磷灰石), 色心激光发射材料(萤石、钾盐), 非线性光学材料(淡红银矿), 光偏转材料(方解石、金红石), 光色材料(方钠石、萤石)	红外透射材料(萤石、氟镁石、石盐)	光电材料(辰砂), 荧光材料(钷钷矿、闪锌矿、硫镉矿、硅锌矿、氟磷灰石), 太阳能电池材料(金红石)	磁光材料(钇铝石榴子石)	声光材料(石英、彩钼铅矿)	应力光学材料(萤石)
磁			反雷达材料(磁铁矿)	磁记录材料(γ - Fe_2O_3)		
声			电声材料(电气石、钛酸钡)			
热		热沉材料(金刚石)				

矿物材料研究可以分为工业矿物材料研究(从天然矿物或经处理的天然矿物出发所开发的矿物材料)、矿物合成(包括晶体生长和多晶合成)、矿物功能材料(例如, 石英作为压电材料)和新型材料。目前国内矿物材料研究多属于工业矿物材料研究。少数人进行矿物合成。当前, 值得注意的新型材料有: 纳米材料、金刚石膜和微孔结构材料。最后, 环境治理材料应引起更大的重视。

功能材料常用来与结构材料相对照。结构材料致力于研制具更高力学性能的材料。而功能材料是指对光、电、磁、热、声、力、放射、温度、气氛等外界能量或物质具有感知、转换、传输、显示、存储、过滤、分选等功能材料(表 2)。许多无机功能材料源于矿物物理研究, 之后通过合成和晶体生长来生产。

新材料研究是国际上激烈竞争的领域, 进展极快。

5.1 纳米材料

纳米材料是由至少在一维尺度小于 100 nm 的基本单元, 在二维和三维空间无序堆积, 或有序排列所组成新型材料。它可以是金属、陶瓷、半导

体或复合材料。其纳米级的相可为晶体、准晶体、胶体或非晶体^[62, 63]。

纳米材料被誉为 21 世纪的新材料。1959 年诺贝尔物理学奖获得者费曼(Feynman)在美国物理学会年会上预言: 如果人们可以在更小尺度上制备并控制材料的性质, 将会打开一个崭新的世界。这被视为纳米材料萌芽的标志。20 世纪 80 年代初德国 Gleiter 等利用惰性气体凝集的方法制备出纳米颗粒^[64], 提出了纳米晶材料的概念, 成为纳米材料的创始者。纳米物质开辟了人们认识自然的新层次。总的说来, 纳米材料的特殊结构使它具有三大特征: 表面效应、小尺寸效应和量子效应(宏观量子隧道效应)。

(1) 表面效应: 球形颗粒的比表面积(表面积/体积)与直径成反比。随着颗粒直径变小, 比表面积将会显著地增加。当尺寸小于 10 nm 时, 其表面原子数急剧增长, 甚至 1 g 纳米颗粒的表面积之和可高达 100 m²。金属纳米颗粒(直径为 2 nm)没有固定形态, 随时间流逝会自动变成各种形状(如立方八面体, 十面体, 二十面体等)。非常大的表面, 使原子在外力变形时很容易迁移, 表现出很好的韧性与一定的延展性。例如, 人的牙齿。

(2)小尺寸效应:尺寸变小,比表面积显著增加,从而产生一系列新奇的物理性质。例如,金的常规熔点为 $1\ 064\ ^\circ\text{C}$, $10\ \text{nm}$ 的颗粒熔点降低 $27\ ^\circ\text{C}$, $2\ \text{nm}$ 的熔点仅为 $327\ ^\circ\text{C}$ 。

(3)量子效应:一般材料的能带是连续的,而纳米材料的能带将分裂为分立的能级;通常能级间的间距随颗粒尺寸减小而增大,当热能、电场能或者磁场能比平均的能级间距还小时,就会呈现出一系列与宏观物体截然不同的特性,称之为量子效应。例如,导电的金属在纳米颗粒时可以变为绝缘体。

2000 年美国总统一克林顿宣布,从 10 月 1 日开始实施一项国家的科技研究与开发的新计划——国家纳米技术计划(NNI)。2001 年预算经费从 2 亿美元增加到 4.95 亿美元。他说:“我们将在原子和分子水平上操纵物质。想象一下这样的可能性:材料具有 10 倍于钢的强度而只有其几分之一的重量;把国会图书馆的所有信息压缩进一个只有一块方糖大小的器件中;在肿瘤只有几个细胞大小时就能检测出来。我们的研究目标有的可能要花费 20 年或者更久的时间才能实现,但这正是联邦政府所应起到重要作用的所在。”

NNI 计划初期关注以下五个重要方面:

第一个方面是瞄准若干重大的、长期的、可能取得突破而又具有挑战性的目标:

- 制造强度和硬度更大、重量更轻、安全性更好,并能自行修复的纳米材料;开发比目前强度大 3 倍,熔点高于 $100\ ^\circ\text{C}$ 的聚合材料;开发多功能的灵巧材料。

- 从原子和分子开始制造材料和产品。这种所谓从小到大的(bottom-up)制造方式需要的材料较少,造成的污染程度也较低。

- 将单位表面的存储量增加 1 千倍,使海量存储器的存储量提高到几兆比特(1 兆=1 兆兆)。

- 在晶体管和存储芯片中采用纳米结构,使计算机的速度和效率得到几百万倍的提高。

- 把通信带宽增加 100 倍。

- 将基因或药物输送到癌细胞和器官以达到直接的治理效果;使用体外和体内诊断与治疗器件;使用生物传感器实现疾病的早期检测;使人造器官的排斥率降低一半;使用极微小的医疗器件,使得对人体组织的损害降到最低程度。

- 清除水和空气中最细微的污染物,使环境和饮用水更加清洁;使海水的淡化和净化所需的

能量比目前至少小 10 倍。

- 提高能源转换和存储的效率;使太阳能电池的效率提高一倍。

- 使进入太阳系以外空间的微型航天器只需要很少的能量。

- 生物纳米器件用于检测和减轻对人类的威胁,例如在化学生物战的现场进行迅速和有效的检测;微型化的电-机-化学器件将修复损害的人体细胞和组织,辅助人体的行动。

另外四方面问题包括关注基础性研究、组建研究中心和网络,建设研究基础设施、研究伦理、法律和社会的影响^[65]。

当前,纳米材料合成和制备方面进展较快,但在纳米材料加工上困难较多。纳米颗粒型材料已用于催化剂、电池中的电极、微孔过滤器、药剂的载体等。在信息领域已开发出纳米结构的三极管、高存储密度的量子磁盘、高效纳米阵列激光器等新器件。

5.2 金刚石和金刚石膜合成

天然金刚石具有最高硬度、最高弹性模数、最低压缩率、最高室温热导、紫外到红外高透过率、以及比锗和硅更高的带隙,可用于更高的温度。

20 世纪 50 年代中期曾报道在 $5.5\ \text{GPa}$ 高压和 $1\ 600\ \text{K}$ 高温合成热力学稳定的金刚石。70 年代中期前苏联 Derjaguin 教授采用化学气相沉积(CVD),即碳氢化物等以电激活热解法合成金刚石膜^[66]。80 年代日本 Setaka 等人研究出几种方法,并获得商业上有利的生长速率^[67],从而导致世界性的合成金刚石膜热^[68 69]。

金刚石和类金刚石膜生长方法分为 CVD 和 PVD 法。PVD 是物理气相沉积。CVD 法为化学气相沉积。Gruen^[70]总结了用不同原料、不同方法合成的纳米金刚石膜的特征。类金刚石的术语为 Aisenberg 和 Chabot^[71]用来描述以低能碳离子束直接沉积制成的硬碳膜。随后用于多种非晶的硬碳膜。

金刚石和类金刚石膜的一般应用主要是切削工具、抗磨部件、热沉、声响应系统、惰性光学膜、电子和电光元件。目前,金刚石膜已开始进入市场。Collins^[72]报道 De Beers 公司的 CVD 生长的金刚石膜产品。共有七个系列:OP(光透过元件)、RF(射频介电材料)、TM(热控制材料)、PC(精确多刃切割和消耗材料)、CDM(按常规刃生

产的有限刃切割工具)、CDE(按 EDM 或常规刃生产的有限刃切割工具)和 CDD(修饰工具)。

金刚石是最主要的宝石,占宝石市场的份额最大。金刚石的鉴定一向以美国宝石研究所(GIA)的鉴定证书最为著称。近年,钻石市场有两件大事。第一,美国 Gemis Corporation 宣布,2000 年 1 月在泰国出售合成钻石的饰品,价位在天然钻石与碳硅石(SiC)之间^[73]。第二,1999 年 3 月前通用电力公司(General Electric Company, GE)宣称,经高温高压处理技术(HPHT)改色的 POL(Pegasus Overseas limited)黄绿色钻石进入市场^[74]。上市前曾将部分钻石送交 GIA 和其他知名鉴定机构鉴定,但未被测出改色问题。为此,3 月 GIA 与 GE 达成协议:在钻石腰部刻(GE·POL);将改色的 858 颗钻石送回 GIA 检测等。之后, GIA 不断发表有关 GE·POL 研究报告^[75~78],但并未得出有效的鉴定方法。

5.3 微孔结构材料

沸石,或者被称为分子筛,是一种微孔结构材料,一般用于催化和气体分离。传统上,无论天然或合成沸石,都是铝硅酸盐。近年,研究出铝磷酸盐^[79,80]、置换铝磷酸盐、Zn(或 Be、Co)磷酸盐^[81,82]、Zn(或 Be)砷酸盐^[81]等类沸石化合物。Gier 等^[83]更合成和组织了具有三维螺旋状孔洞的类沸石化合物。

最近,合成沸石的战略思想有所提高,采用高水平的组织化方法。在沸石宿主上形成两个或多个活化组分(施主、受主、或灵敏介质分子),它们按空间或反应性排列,以增强催化反应^[84]。根据这一构思, Sykora 和 Kincald^[85]研制出基于光氧化还原体系的立体组织的沸石光化学能量存贮材料。另外,为了加快研制速度,1998 年许多学者开始采用组合化学方法进行沸石产物研究,用特氟隆制造多样品的专用高压釜,并与 X 射线衍射仪或扫描电镜衔接,进行自动鉴定^[86]。

粘土或层状硅酸盐矿物属于层状固体材料。层状固体材料包括粘土插入材料、层状钙钛矿和层状二硫化物^[87]。十年来层状固体材料中最突出的进展是柱撑粘土研究。这是多孔材料的一个新家族。其特点比沸石孔径大,正好弥补沸石孔径不足的缺陷。

柱撑(pillared)粘土,也称层柱粘土(PILC),是从粘土插入材料发展而来。这是由可膨胀层状

硅酸盐,在极性溶液中用无机、有机阳离子和中性分子的基团(“柱子”)全部或部分交换层间羟基和阳离子。由“柱子”撑开的层具有二维通道,其层间距最大已达 5.2 nm,结焦后也不易引起孔道堵塞,抗硫氮、重金属污染强。

柱撑粘土所使用的层状硅酸盐,主要是蒙脱石-皂石族,也包括蛭石、水滑石等。这些粘土矿物和柱化剂的选择和合理配置,可制备出所需酸度、孔结构、机械强度和耐热稳定性的柱撑粘土,以满足各种分子,特别是大分子反应的要求。这是国际上活跃的新型催化材料前缘领域之一。它们在催化、水污染控制、导电材料、贮藏材料和纳米级复合材料制备等领域中得到广泛应用。

与之相似,有 70 年研究历史的石墨插入(intercalation)材料也有很大发展。石墨插入材料分为施主(donor)型和受主(acceptor)型。施主是指给出电子的物质;而受主则得到电子。石墨插入材料以石墨作为宿主材料,使用碱金属时,插入材料为 H₂、N₂、Ar 和 CH₄,在宿主材料与插入材料之间存在电荷转移。新的有机施主(donor)型石墨用化学和电化学方法合成。电子施主有重碱金属、碱土金属、碱的氢氧化物和铁^[88~90]。

随着沸石、粘土等多孔材料的发展,其它无机多孔材料也有许多进展。例如, Yang 等^[91]合成在云母上介孔 SiO₂ 定向薄膜。而 TiO₂,作为非化学计量化合物,原来主要是用于催化、气体探测器和核废料处理等方面。Bach 等^[92]又开发了具有高效光电转化效率的介孔 TiO₂ 太阳能电池。其效率高达 33%。

随着生物工程的快速发展,多孔材料开始用于生物工程。SiO₂ 及其与表面活性剂结合形成多孔材料开始用作生物模板^[93,94]。显然,这联系着生物矿化的问题。

5.4 环境治理材料

人类在工农业生产中导致大量的环境污染。例如,石棉、磷酸盐(洗涤剂)、汞、铅、铜、萤石、硅藻土、以及土地沉降、水土流失、放射性污染、汽车废气、金属粉尘、水污染、等。就目前情况来说,矿物材料中的粘土矿物,特别是蒙脱石、以及沸石、滑石、水镁石等矿物可以用来帮助解决环境污染问题,应当加强研究。

6 小 结

21 世纪将是一个矿物学急剧发展的时期。

矿物学除了沿上述三大方向迅速取得突破性成果,以促进地球科学中的有关学科的定量化之外;矿物学将逐步摆脱仅仅作为基础学科的地位,进行跨学科的合作。

21 世纪上半叶,矿物学将与大地构造、地球物理密切合作,通过高压矿物物理实验、地球物理探测,改善 PREM 模式,建立全球各圈层的物质组成,得到地球各圈层的状态方程,以及圈层界面的耦合方程,进而给出全球的静态固体方程。这样,与天文学建立的恒星气体方程类似,静态固体方程将成为地球和类地行星研究的基础。进而,

通过流体-固体界面研究,建立与地球内部流体相结合的流体-固体方程。从而把深部地质、地壳地质和全球变化研究联成一体,从根本上改变人类对地球环境的认知。

随着生物科学的发展,与生物有关的矿物和有关物质的研究将会迅速发展,从生物体内矿物、到生物与矿物的相互作用,有着广阔的研究空间。

更重要的是,21 世纪在三维物质、表面研究、地球圈层状态方程和生物矿物学领域上都将达到诺贝尔奖的学术水平,这可能是地球科学获得诺贝尔奖的稀有机遇。

参 考 文 献

- [1] Cowley J M. Retrospective introduction: what are modulated structure? [A]. Cowley J W, Cohen J B, Salamon M B and Wuensch B J. *Modulated Structure-1979* [R], New York: Amer. Inst. Phys., 1979. 3~9.
- [2] Shechtman D, Blech I, Gratias D and Cahn J W. Metallic phase with long-range orientational order and no-translational symmetry [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53(20): 1951~1953.
- [3] Ye H Q, Wang D N and Kuo K H. Fivefold symmetry in real and reciprocal space [J]. *Ultramicroscopy*, 1985, 16(2): 273~277.
- [4] Rohlfling E A, Cox D M and Kaldor A. Production and characterization of supersonic carbon cluster beam [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81: 3322~3330.
- [5] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curi R F and Smalley R E. C₆₀: Buckminster fullerene [J]. *Nature*, 1985, 318: 162~168.
- [6] Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K and Huffman D R. Solid C₆₀: A new form of carbon [J]. *Nature*, 1990, 347: 354~358.
- [7] Hubert H, Devouard B, Garvie L A J, O'Keeffe M, Buseck P R, Petuskey W T and McMillan P F. Icosahedral packing of B12 icosahedra in boron suboxide (B₆O) [J]. *Nature*, 1998, 391(6665): 376~378.
- [8] Parilla P A, Dillon A C, Jones K M, Riker G, Schulz D I, Ginley D S and Heben M J. The first true inorganic fullerenes? [J]. *Nature*, 1999, 397(6715): 114.
- [9] Hagen M H J, Meijer E J, Mooij G C A M, Frenkel D and Lekkerkerker H N W. Does C₆₀ have a liquid phase? [J]. *Nature*, 1993, 365(6445): 425~426.
- [10] Buseck P R, Tsipursky S J and Hettich R. Fullerenes from the geological environment [J]. *Science*, 1992, 257: 215~217.
- [11] Daly T K, Buseck P R, Williams P and Lewis C F. Fullerenes from a fulgurite [J]. *Science*, 1993, 259(5101): 1599~1601.
- [12] Ebbsen T, Hira H, Hendenquist J W, De Ronde C E J, Andersen A, Often M and Melezhik V A. Origin of fullerenes in rocks [J]. *Science*, 1995, 268: 1634~1635.
- [13] Buseck P R, Galobina L P, Kovalevki V V, Rozhkova N N, Valley J W and Zaidenberg A Z. Shungite: The Carbon-rich rocks of Karelia, Russia [J]. *Canadian Miner.*, 1997, 35: 1363~1378.
- [14] Parthasarathy G, Srinivasan R, Vairamani M, Ravikumar and Kunwar A C. Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62(21-22): 3541~3544.
- [15] Heymann D, Chihante L P F, Brooks P R, Wolbach W S and Smalley R E. Fullerenes in the Cretaceous-Tertiary boundary layer [J]. *Science*, 1994, 265(5172): 645~647.
- [16] Becker L, Bada J L, Winans R E, Hunt J E, Bunch T E and French B M. Fullerenes in the 1.85-billion-year-old Sudbury impact structure [J]. *Science*, 1994, 265(5172): 642~645.
- [17] Di Brozolo F R, Bunch T E, Fleming R H and Macklin J. Fullerenes in an impact crater on the LDEF spacecraft [J]. *Nature*, 1994, 369: 37~40.
- [18] Becker L. Application of laser desorption mass spectrometry (LDMS) to cosmochemistry: direct analysis of organic compounds in meteorite [J]. *Astrophys. Space Sci. Libr.*, 1993, 236: 377~398.
- [19] Becker L, Bunch T E and Allamandola L J. Higher fullerenes in the Allende meteorite [J]. *Nature*, 1999, 400: 227~228.
- [20] Regueiro M N, Monceau P and Hodeau J L. Crushing C₆₀ to diamond at room temperature [J]. *Nature*, 1992, 355: 237~239.
- [21] Iwasa Y, Arima T, Fleming R M, Siegrist T, Zhou D, Haddon R C, Tycko R R, Dabagh G, Krajewski J J, Thomas G A and Yagi T.

- New phases of C_{60} synthesized at high pressure [J]. *Science*, 1994, 264(5165): 1570 ~ 1572.
- [22] Wei B, Zhang J, Liang J and Wu D. The mechanism of phase transformation from carbon nanotube to diamond [J]. *Carbon*, 1998, 36 (7 ~ 8): 997 ~ 1001.
- [23] Blank V D, Kulnitskiy B A, Tatyaniin Ye V, Zhigalina O M. A new phase of carbon [J]. *Carbon*, 1999, 37: 549 ~ 554.
- [24] Сладков А М, Касаточкин В И, Кудрявцев Ю П и Коржав В В. Синтез и свойства цепных полимеров углерода [J]. Изв. Акад. Наук СССР, Серия Хим., 1968, (12): 2697 ~ 2704.
- [25] Kudryavtsev Y P, Heimann R B and Evsyukov S E. Carbynes: advance in the field of linear carbon chain compounds [J]. *J. Mater. Sci.*, 1996, 31: 5557 ~ 5571.
- [26] Embrey P G and Fuller J P. *A Manual of New Mineral Names 1892—1978* [M]. Oxford Univ. Press 1980, 66.
- [27] Whittaker A G. Carbon: occurrence of carbyne forms of carbon in natural graphite [J]. *Carbon*, 1979, 17(1): 21 ~ 24.
- [28] Whittaker A G, Watts E J, Lewis R S and Anders E. Carbynes: carriers of primordial noble gases in meteorites [J]. *Science*, 1980, 209 (4464): 1512 ~ 1514.
- [29] Hayatsu R, Scott R G, Studier M H, Lewis R S and Anders E. Carbynes in meteorites—detection, low-temperature origin and implications for interstellar molecules [J]. *Science*, 1980, 209, (4464): 1515 ~ 1518.
- [30] Tanuma S and Palmichenko A V. Synthesis of low density carbon crystal names as Carbolite [J]. *J. Mater. Res.*, 1995, 10: 1120.
- [31] 王广厚. 团簇物理学, 物理, 1995, 24(1): 13 ~ 19.
- [32] Lee S, Bylander D M and Kleinman L. Elastic moduli of B12 and its compounds [J]. *Phys. Rev.*, 1992, 45(7): 3245 ~ 3247.
- [33] Lee S, Bylander D M, Kim S W and Kleinman L. Computational search for the real tetragonal B50 [J]. *Phys. Rev.*, 1992, 45(7): 3248 ~ 3251.
- [34] 曲红, 李前树, 朱鹤孙. 氮笼 N_{12} 分子的量子化学研究 [J]. 科学通报, 1997, 42(2): 160 ~ 163.
- [35] Ecker A, Weckert E and Schmöckel H. Synthesis and structural characterization of an Al77 cluster [J]. *Nature* 1997, 387(6631): 379 ~ 381.
- [36] Ho K-M, Shvartsburg A A, Lu Z-Y, Wang C-Z, Wacker J G, Fye J L and Jarrold M F. Structures of medium-sized silicon clusters [J]. *Nature* 1998, 392(6676): 582 ~ 585.
- [37] Schmidt M, Kusche R, von Issendorff B and Haberland H. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters [J]. *Nature* 1998, 393(6681): 238 ~ 240.
- [38] Marcus M A, Andrews M P and Zegenhagen J. Structure and vibrations of chemically produced Au55 clusters [J]. *Phys. Rev.*, 1990, 42(6): 3312 ~ 3316.
- [39] Brack M. Metal clusters and magic numbers [J]. *Sci. Amer.*, 1997, (12): 51 ~ 55.
- [40] Knickelbein M B. Reactions of transition metal clusters with small molecules [J]. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1999, 50: 79 ~ 115.
- [41] Bartell L S. Nucleation rates in freezing and solid-state transitions: molecular clusters as model systems [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99 (4): 1080 ~ 1089.
- [42] Bartell L S. Structure and Transformation: large molecular clusters as models of condensed matter [J]. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1998, 49: 43 ~ 72.
- [43] Marx D, Tuckerman M E, Hutter J and Parrinello M. The nature of the hydrated excess proton in water [J]. *Nature*, 1999, 397 (6720): 601 ~ 604.
- [44] Angell C A. Supercooling water [J]. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1983, 34: 593 ~ 630.
- [45] Mishima O, Calvert L D and Whalley E. 'Melting' ice I at 77 K and 10 Kbar: a new method of making amorphous solids [J]. *Nature*, 1984, 310: 393 ~ 395.
- [46] Pook P H, Sciortino F, Essmann U and Stanley H E. Phase behaviour of metastable water [J]. *Nature*, 1992, 360(6402): 324 ~ 328.
- [47] Mishima O and Stanley H E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water [J]. *Nature*, 1998, 396: 329 ~ 335.
- [48] Suess E, Bohrmann G, Greinert J and Lausch E. 易燃之冰, 科学, 2000, (2): 7 ~ 12.
- [49] Buffett B A. Clathrate hydrates [J]. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 2000, 477 ~ 507.
- [50] Udachin K A and Rimeester J A. A complex clathrate hydrate structure showing bimodal guest hydration [J]. *Nature*, 1999, 397 (6718): 420 ~ 423.
- [51] Bohrmann G, Greinert J, Suess E and Torres H. Authigenic carbonates from Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability [J]. *Geology*, 1998, 26(7): 647 ~ 650.
- [52] Suess E, Bohrmann G, von Huene R, Lnk P, Wallmann K, Lammers S and Sahling H. Fluid venting in the Eastern Aleutian subduction zone [J]. *J. Geophys. Res.*, 1998, 103 (B2): 2597 ~ 2614.
- [53] Davis J A and Kent D B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry [A]. Hachlek Jr F M and White A F. *Mineral-Water Interface Geochemistry* [C]. Washington D C: Miner. Soc. Am., 1990, 177 ~ 259.
- [54] Adamson A W. *Physical Chemistry of Surface* [M]. New York: John Wiley and Sons Inc., 1990, 560 ~ 590.

- [55] Harland W B. Critical evidence for a great Infra-Cambrian glaciation [J]. *Geol. Rundsch.*, 1964, 54: 45~61.
- [56] Kirschvink J L. *The Proterozoic Biosphere* [C]. New York: Cambridge Univ. Press 1992, 51~52.
- [57] Bulbeck M A and Grinspoon D H. Global climate change on Venus [J]. *Sci. Amer.*, 1999, 280(3): 50~57.
- [58] Hoffman P F, Kaufman A J, Halverson G P and Schrag D P. A Neoproterozoic snowball [J]. *Earth, Sci.*, 1998, 81: 1342~1346.
- [59] 陈 丰. 矿物材料的应用研究与进展[A]. 欧阳自远, 章振根. 80 年代地质地球化学进展[C]. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1990. 164~172.
- [60] 陈 丰. 矿物材料研究[A]. 肖庆辉等. 当代地质科学前沿——我国今后值得重视的前沿研究领域[C]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1993. 279~281.
- [61] 陈丰. 矿物材料[A]. 陈述彭. 地球系统科学[C]. 北京: 中国科学技术出版社, 1998. 515~517.
- [62] 格莱特 H. 纳米材料[M]. 北京: 原子能出版社, 1993. 1~183.
- [63] 张立德, 牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994. 1~330.
- [64] Siegel R W. Cluster-assembled nanophase materials [J]. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1991, 21: 559~578.
- [65] 曹学军. 克林顿要实施 NNI 计划[N]. 科学时报, 2000, 5: 29.
- [66] Derjaguin B V and Fedoseev D V. Low pressure diamond growth, Indust [J]. *Diamond Res.*, 1990, (3): 155~160.
- [67] Matsumoto S, Sato Y, Kamo M and Setaka N. Vapor deposition of diamond particles from methane [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* (part 2), 1982, 21(4): L182~185.
- [68] Augus J C, Wang Y-X and Sunkara M. Metastable growth of diamond and diamond-like phase [J]. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1991, 21: 221~248.
- [69] Cell F G and Butler J E. Diamond chemical vapor deposition [J]. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1991, 42: 643~684.
- [70] Guen D M. Nanocrystalline diamond films [J]. *Ann. Rec. Mater. Sci.*, 1999, 29: 211~259.
- [71] Aisenberg S and Chabot R. Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon [J]. *J. Voc. Sci. Tech.*, 1971, 8(1): 112.
- [72] Collins Dr J L. New CVD diamond products [J]. *Indus. Diamond Res.*, 2000, (3): 212~213.
- [73] 吴秀姿. 千禧年初合成钻石上市 [J]. 宝石矿物, 2000, Jan: 22.
- [74] 黄静萱. GIA 的新挑战 GE⁺POL 钻石 [J]. 宝石矿物, 2000, Jan: 24.
- [75] Moses T M, Shigley J E, McClure S F, Koiwala J I and Daele M V. Observations on Ge-Processed diamonds; a photographic record [J]. *Gems and Gemology*, 1999, 14~22.
- [76] Schmetzer K. Clues to the process used by General Electric to enhance the GE POL diamond [J]. *Gems and Gemology*, 1999, 35 (4): 186~190.
- [77] Fisher D and Spite R A. Spectroscopic evidence of GE POL HPHT-treated natural type IIa diamond [J]. *Gems and Gemology*, 2000, 36 (1): 42~49.
- [78] Smith C P, Bosshaart G, Porahlo J, Hammer V M F, Kopper H and Schmetzer K. GE POL diamond; Before and after [J]. *Gems and Gemology*, 2000, 36, (3): 192~215.
- [79] Wilson S T, Lok B M, Messina C A, Cannan T R and Flanigan E M. Aluminophosphate molecular sieves; a new class of microporous crystalline inorganic solids [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104: 1146~1147.
- [80] Barrett P A, Sankar G, Catlow C R and Thomas J M. Investigation of the structural stability of cobalt-containing AlPO-44 microporous materials [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1993, 56(10): 1395~1405.
- [81] Gier T E and Stucky G D. Low temperature synthesis of hydrated zinc (beryllo)-phosphate and arsenate molecular sieves [J]. *Nature*, 1991, 349: 508~510.
- [82] Feng P-Y, Bu X-H and Stucky G D. Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analogue compounds based on cobalt phosphate [J]. *Nature*, 1997, 388: 735~741.
- [83] Gier T E, Bu X-H, Feng P-Y and Stucky G D. Synthesis and organization of zeolite-like materials with three dimensional helical pores [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 154~157.
- [84] Sykora M, Maruszewski K, Trefert-Ziemelis S M and Kincaid J R. A synthetic strategy for the construction of zeolite-entrapped organized molecular assemblies preparation and photophysical characterization of interacting adjacent cage dyads comprised of two polypyridine complexes of Ru(II) [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1998, 120(4): 3490~3498.
- [85] Sykora S and Kincaid J R. Photochemical energy storage in a spatially organized zeolite-based photoredox system [J]. *Nature*, 1997, 387 (6629): 162~164.
- [86] 白路娜. 组合化学——新材料研究的快速途径 [J]. 世界科学, 2000, (2): 13~14.
- [87] Solin S A. Clay and Clay intercalation compounds; properties and physical phenomena [J]. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1997, 27: 89~115.
- [88] Herold H, Herold A and Lagrange P. New synthesis routes donor-type graphite intercalation compounds [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, 57(6~8): 655~662.

- [89] Enoki T. Novel forms of light element guests in micropores of graphitic systems: structures, electronic states and magnetism [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, 57(6~8): 663~669.
- [90] Herei D, Braun T and Schlogl R. On the nature of the so-called iron-graphite [J]. *Carbon*, 1997, 35(1): 17~29.
- [91] Yang H, Kuperman A, Coombs N, Mamiche Afara S and Ozin G A. Synthesis of oriented film of mesoporous silica on mica [J]. *Nature*, 1996, 379: 703~705.
- [92] Bach U, Lupo D, Compe T, Moser J E, Weissortel F, Salbeck J, Spreitzer H and Gratzel M. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photo-to-electron conversion efficiencies [J]. *Nature*, 1998, 395(6702): 583~585.
- [93] Tanev P T and Pinnavaia T J. Biomimetic templating of porous lamellar silicas by vesicular surfactant assemblies [J]. *Science*, 1996, 271(5253): 1267~1269.
- [94] Dais S A, Burkett S L, Mendelson N H and Mann S. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases [J]. *Nature*, 1997, 385(6615): 420~423.

MINERALOGY IN THE 21ST CENTURY

Chen Feng

(*Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002*)

Abstract: According to the main achievements made in the 20th century and the problems which have been realized but not yet dissolved, it is predicted that in theoretical research on mineralogy in the 21st century some breakthroughs will be made in the following aspects: molecular orbit theory and molecule modeling, dimensional mineral composition, and mineral surface and interface. Research in these aspects will depend on the sophistication of fast, accurate and precise testing approaches and instruments. The 21st century's mineralogy will make great contributions to scientific researches in the following aspects: orogenic belts (high-pressure metamorphism, ophiolites, etc.), geology of the deep interior of the Earth (composition, physical properties), ancient and modern organisms, especially the roles of microorganisms in geological processes, and global change (weathering, sedimentation, dating). Meanwhile, the 21st century's mineralogy will bring about extensive and long-term influence on the life of mankind.

Key words: the 21st century; prediction; mineralogy; progress