

泗滨砭石的岩石矿物研究 II : 矿物组成 特征与红外发射功能的关系

谢先德¹, 孙振亚², 王辅亚¹, 劳沛良³, 谢楠柱⁴, 王 英¹

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 武汉理工大学, 武汉 430070,
3. 天沛诊疗中心, 香港; 4. 广州医学院, 广州 510182

摘要:为进一步查明泗滨砭石的矿物组成特征与砭石良好的红外发射功能间的关系,用激光喇曼光谱和高分辨透射电镜对砭石样品进行了研究。喇曼光谱研究除证实样品含有微米晶黄铁矿、石墨和锐钛矿外,还发现方解石、黄铁矿和锐钛矿的谱图上均有石墨的两个谱峰。TEM和HRTEM观察发现方解石全由纳米晶组成,并普遍有石墨纳米粒子产出。纳米晶石墨多分布于方解石晶界间。4种矿物中纳米晶方解石含量最高,热容也最大,是泗滨砭石具有良好热辐射性质最重要的矿物学背景条件。纳米晶石墨的普遍存在提高了岩石整体导热和储热性能,其优良的热红外发射性能也是造成泗滨砭石在远红外波段具有很高发射率的一个重要原因。黄铁矿具有良好的热电性,而锐钛矿的红外线吸收和反射能力都较强、光电转换效率也高,它们也是泗滨砭石具有良好的热发射性能的一个辅助原因。上述4种矿物良好物理性质的共同作用,使加热后的泗滨砭石具有疏通经络、活血化瘀、调理气血等重要的理疗功效,中医砭术在医疗保健上所利用的也正是砭石能辐射对人体有益的远红外线功能。

关键词:泗滨砭石;方解石;石墨;纳米矿物;热发射;疏通经络

中图分类号:P584 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2008)01-0006-07

Petrological and Mineralogical Study of The Sibin Bian-Stone II: Relations Between Its Mineral Constituent Features and IR Emission Ability

XIE Xian-de¹, SUN Zhen-ya², WANG Fu-ya¹, LAO Pei-liang³, XIE Nan-zhu⁴, WANG Ying¹

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070, China; 3. Tian-Pei Medical Center, Hong Kong,
China; 4. Guangzhou Medical College, Guangzhou 510180, China.

Abstract: In order to investigate the relations between mineral-constituent features and IR emission ability of the Sibin Bian-stone, a detailed study of the Sibin Bian-stone samples has been conducted by using the Raman spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The Raman spectroscopic study has not only confirmed the existence of fine-grained pyrite, anatase and graphite, but also revealed that two broad peaks of graphite are always presented in the spectra of calcite, pyrite and anatase respectively. The TEM and HRTEM studies show that the calcite grains of the Sibin Bian-stone is composed of numerous nanometer-sized crystals, with nanometer-sized graphite commonly in the interstices of calcite grains. The highest content and the largest thermal capacity of nanometer-sized calcite crystals are the most important mineralogical background for the good thermal radiation property of the Sibin Bian-stone. The common presence of nanometer-sized graphite in the Sibin Bian-stone not only enhanced the thermal conductivity and heat-storing capability of the Bian-stone, but also resulted in the high infrared emission rate because of its good infrared emission capability. The good pyroelectricity of pyrite, the good infrared absorption and reflection capability and high photoelectricity transformation rate of anatase subordinatedly enhanced the infrared emission capability of the Sibin Bian-stone. It is believed that the combination of good thermal properties of the above 4 minerals make the Sibin Bian-stone as a useful material with very good physiotherapical functions. Hence, the Sibin Bian-stone have widely been used to make acupression and acupuncture tools for stimulating the circulation of the blood in vessels and relaxing muscles and joints of human beings by utilizing its infrared thermal radiation property.

Key words: Sibin Bian-stones; calcite; graphite; nanominerals; thermal radiation; blood circulation

收稿日期: 2007-08-13 收到, 10-25 改回

第一作者简介: 谢先德(1934—), 男, 研究员, 俄罗斯科学院外籍院士, 近代矿物学专业. E-mail: xdxie@gzbg.ac.cn.

砭石具有良好的热发射功能,加热后的砭石器具作用于人体时有加快血液流动与疏通经络等理疗效果^[1,2]。我们已详细介绍了山东古泗水之滨的泗滨砭石石灰岩的岩石学特征及其与远红外发射性能的关系^[3],说明了泗滨砭石在 8~14 μm 光谱区的法向发射率高达 0.923,阐述了纯石灰岩成分和致密微晶结构特征是砭石具有良好热发射性质和理疗效果的岩石学背景。砭石的初步矿物学研究发现,石墨、黄铁矿和锐钛矿等次要矿物也值得深入研究,因为它们的热学和电学性质都比较特殊。石墨的导热和导电性能很好,黄铁矿是一种具顺磁性、热电性能好的半导体矿物;锐钛矿也是一种半导体矿物,具锐钛矿结构的微晶 TiO_2 是目前最热门的纳米材料之一,对红外、微波有良好的吸收特性;占砭石体积含量高达 95% 以上的方解石,因有良好的热学性能,也有做进一步分析和研究的必要。

1 样品制备和研究方法

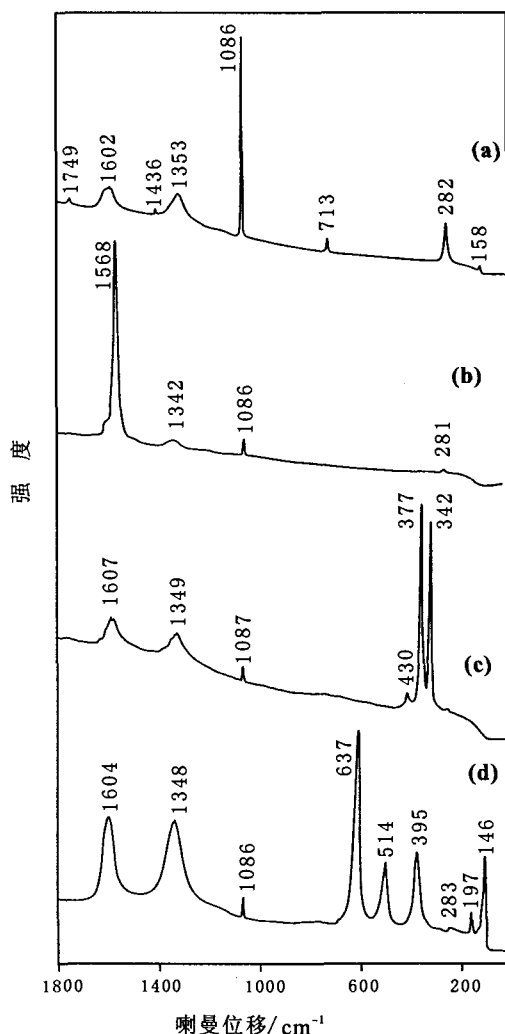
研究样品为泗滨砭石磨制而成的光片(BS-1)和光薄片(BS-2)各一块,供光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察和激光喇曼光谱分析用,同时用泗滨砭石切割了一批圆形切片,经磨抛和离子减薄后供透射电子显微镜观察和高分辨晶格像研究用。使用的仪器有日本 Hitachi S-3500N 型扫描电子显微镜(BSE-背散射电子模式)、英国 Renishaw-2000 型显微激光喇曼光谱仪(Ar^+ 离子激光,514 nm 光束)、日本 JEM 2100F 场发射高分辨透射电子显微镜和能谱仪(EDAX)。

2 喇曼光谱研究

光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察查明,泗滨砭石石灰岩的主要矿物组成为方解石,占体积分量的 96% 左右,次要矿物有微米晶黄铁矿、锐钛矿和石墨,均以 1~3 μm 的单个颗粒分散在方解石颗粒的晶间^[3]。

BS-1 光片和 BS-2 光薄片上的方解石颗粒喇曼光谱检测表明,方解石的四个特征谱峰(1086~1087 cm^{-1} 的最强峰、281~282 cm^{-1} 的次强峰和 713 cm^{-1} 与 1436~1437 cm^{-1} 的两个弱峰)均很清晰(图 1a),与英国 Renishaw 公司喇曼光谱谱图库中方解石标准谱图(LIB# 306)上的 1088 cm^{-1} 、283 cm^{-1} 和 710 cm^{-1} 附近的相应谱峰一致^[4]。1086 cm^{-1} 、1436 cm^{-1} 和 713 cm^{-1} 三个谱峰分别归属于 CO_3^{2-} 基团的 ν_1 、 ν_3 和 ν_4 振动,而 282 cm^{-1} 谱峰则与 Ca—

O 的弯曲振动有关^[5]。应该指出的是,在所有粒径为 20~30 μm 方解石颗粒测试的喇曼谱图的高波数部位,无一例外地都出现石墨的 1602 cm^{-1} 和 1353 cm^{-1} 特征喇曼谱峰,两者强度大体相等,峰形较宽,说明其结晶度不高。这表明方解石颗粒内普遍含有粒径更为细小的石墨粒子,估计属于纳米颗粒范畴,镜下放大 500 倍尚无法识别。



注意:(a)、(c)和(d)三个谱图上出现有石墨的两条谱峰
Note the presence of two graphite peaks in the spectra of (a), (c) and (d)

图 1 泗滨砭石中方解石(a)、石墨(b)、黄铁矿(c)和锐钛矿(d)的喇曼谱图

Fig. 1 Raman spectra of calcite(a), graphite (b), pyrite (c) and anatase (d) in the Sibin Bian-stone

镜下已发现微米晶石墨,多以 1~3 μm 的分散状颗粒产于方解石晶界间。2~3 μm 的石墨颗粒喇曼光谱谱图上均可见到 1608 cm^{-1} 和 1351 cm^{-1} 的石墨特征谱峰,两谱峰的峰高大体相等,峰型较为弥散,说明石墨的结晶度不很高,但也可能是石墨颗粒极其细小的反映。谱图上还可见到石墨 1188 cm^{-1}

等小峰。此外,还观察到方解石的 1086 cm^{-1} 、 282 cm^{-1} 和 713 cm^{-1} 等特征峰,再次说明石墨与方解石密切的共生关系。一颗 $3\times 2\text{ }\mu\text{m}$ 石墨的喇曼光谱表明,两个谱峰峰高相差很悬殊, 1568 cm^{-1} 峰非常强,而 1342 cm^{-1} 峰则很弱(图 1b),说明该颗粒的结晶度相当高。谱图上同时可见到方解石的 1086 cm^{-1} 和 281 cm^{-1} 谱峰,估计两种粒度的石墨在砭石中的体积含量约占 2%。

黄铁矿也有粗细不同的两种,粗粒者粒径最大达 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上,细粒者粒度大多为 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 。两者的喇曼谱图相同,均可观察到三个特征的谱峰: $377\sim 379\text{ cm}^{-1}$ 、 $342\sim 349\text{ cm}^{-1}$ 两个最强峰和 $430\sim 438\text{ cm}^{-1}$ 的弱峰(图 1c)。有趣的是,细粒黄铁矿的所有谱图上都出现了石墨的 $1066\sim 1607\text{ cm}^{-1}$ 和 $1349\sim 1352\text{ cm}^{-1}$ 谱峰和很弱的方解石 1087 cm^{-1} 谱峰。这进一步说明石墨与方解石和黄铁矿共生关系密切。

锐钛矿以 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 大小的微米晶产出,反射光下淡灰色,反射率比黄铁矿高,多为不规则形。喇曼谱图上均显示有 4 个特征谱峰: 637 cm^{-1} 的最强峰、 $145\sim 147\text{ cm}^{-1}$ 、 $395\sim 396\text{ cm}^{-1}$ 和 $514\sim 516\text{ cm}^{-1}$ 的次强峰(图 1d)。还出现了两个较强石墨的 $1603\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ 和 $1348\sim 1349\text{ cm}^{-1}$ 谱峰,以及方解石的 1087 cm^{-1} 和 283 cm^{-1} 弱谱峰(图 1d)。

上述表明,一是方解石、黄铁矿和锐钛矿等三种矿物虽颗粒细小,但喇曼谱峰都很尖锐,说明结晶度很好;纳米晶石墨的两个峰的强度相近,谱形较宽,说明结晶度较差,微米晶石墨的结晶程度则较高;二是三种矿物中任何一种单矿物颗粒的喇曼谱图都同时出现石墨谱线,说明石墨与方解石、黄铁矿和锐钛矿关系十分密切,很难完全分开。我们认为,这种共生组合特征对增强砭石的致密度和热物理性质起着非常重要的作用。

3 透射电镜观察

3.1 纳米晶方解石

透射电镜观察发现方解石微晶颗粒是由许多纳米晶方解石组成的多晶体,图 2 是在高倍放大时纳米晶方解石的一个多晶区域明场像,清晰显示出由衍射效应引起的暗色颗粒为 $5\sim 10\text{ nm}$ 的纳米方解石晶粒,晶粒之间结合得十分紧密。图 2 上部的一个近圆形矿物颗粒(粒径约 80 nm)EDS 分析时出现 Al、Si、K 等元素,推测为粘土矿物。由该图中部纳米晶方解石的高分辨晶格像(图 3)可见清晰的方解石晶格条纹像,但在图中 $40\times 40\text{ nm}^2$ 面积上的晶格条纹并非为同一取向,而是相当紊乱,说明并非单晶

体,而是由很多纳米晶粒子组成的多晶体,纳米晶粒子的粒径大多在 5 nm 左右,最大也不超过 10 nm 。根据条纹像测定的面间距分别为 0.24 nm 和 0.28 nm ,与方解石的(006)面和(110)面吻合。图 4 和图 5 是另外两个不同部位纳米晶方解石的高分辨晶格像,图 4 也证实方解石的纳米晶构成: 0.304 nm 和 0.309 nm 的面间距与方解石的(104)面吻合。图 5 可见粒径为 $5\sim 15\text{ nm}$ 的几个纳米晶方解石颗粒,右部一个纳米晶颗粒的面间距为 0.25 nm ,标记为方解石的(006)面。



右上角圆形颗粒可能为粘土

The upper-right round grain is possibly a clay mineral

图 2 纳米晶方解石多晶区域透射电镜图像

Fig. 2 TEM image of a nanometer-polycrystalline area of calcite

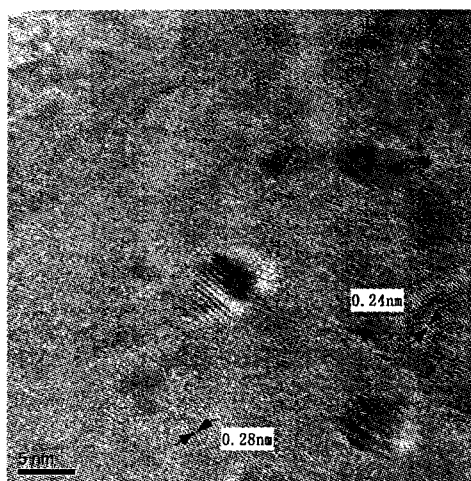


图 3 示图 2 中纳米晶方解石的高分辨晶格像

Fig. 3 High-resolution lattice image of a local nanometer-crystalline calcite in Fig. 2

综上所述,高分辨率透射电镜揭示了所有方解石颗粒都不是单晶体,而是由纳米方解石组成的多

晶体。泗滨砭石中高达 96% 的纳米晶方解石无疑是优质非金属纳米材料的决定因素。

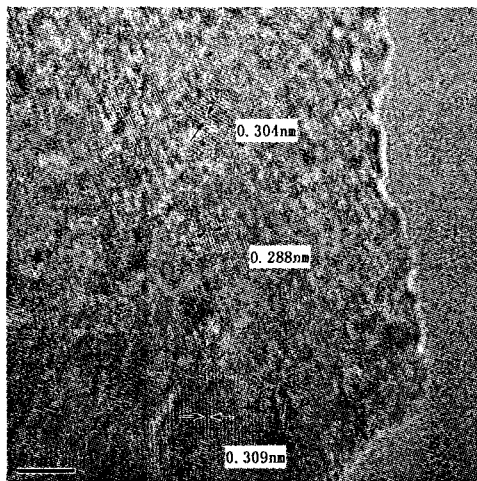


图 4 示图 2 中另一区域纳米级多晶方解石的高分辨晶格像

Fig. 4 High-resolution lattice image of another local nanometer-crystalline calcite in Fig. 2



图 5 几个纳米晶方解石颗粒的高分辨晶格像

Fig. 5 High-resolution lattice image of a few nanometer-crystalline calcite grains

3.2 纳米晶石墨

微米级石墨的粒径为 1~3 μm, 形态不规则^[3], 透射电镜下可见纳米级石墨, 均产于微晶方解石的晶间, 少数颗粒为圆球, 多数为不规则状。图 6 是微晶方解石晶间一个纳米晶石墨颗粒的高倍透射电镜图像, 左侧深色者为方解石, 中间偏右浅色者为石墨颗粒, 大小为 80 nm×40 nm。图 7 为图 6 的局部高分辨晶格像, 可见较为清晰的石墨晶格条纹像, 条纹间距为 0.38 nm 和 0.34 nm, 归属为石墨的(002)面。选区电子衍射图上的环状衍射点说明为一多晶石墨; 清晰的晶格条纹像表明其石墨化程度较高。石墨颗粒的右下和右上部位可见十分清晰的 0.30

nm 和 0.20 nm 晶格条纹, 我们认为被包裹在石墨中的两个纳米方解石晶核, 标记 C 处晶核的面间距为 0.30 nm, 与方解石的(006)面吻合。

图 8 为圆形纳米晶石墨不太完整的石墨(002)面晶格条纹。图 9 是图 8 右半部的放大像。由图可见面间距为 0.33 nm 的石墨晶格条纹。靠近方解石一侧可见更宽的条纹(约 0.42 nm), 反映该颗粒不同的石墨化程度。石墨晶粒的右上边缘可见一个纳米晶方解石颗粒, 条纹宽为 0.20 nm, 粒径约 5 nm(图 9 标记 C 处)。

上述研究说明, 纳米晶石墨的普遍存在, 不仅使泗滨砭石显示较深的灰黑色, 而且明显地增强了砭石的导热性能。



图 6 方解石(深色者)晶界间一个石墨颗粒(浅色者)的高倍图像

Fig. 6 High magnification image of a graphite grain (light gray) in the interstices of calcite crystals (dark gray)

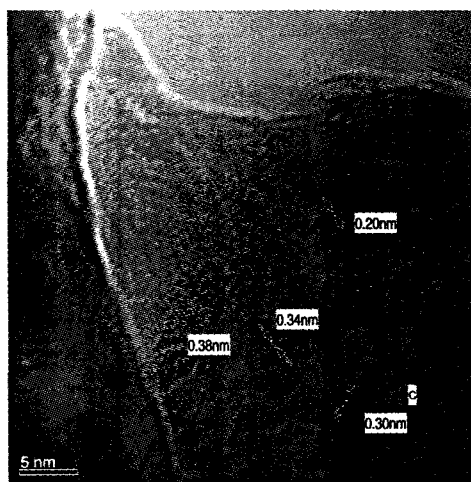


图 7 示图 6 上部的高分辨石墨晶格条纹像

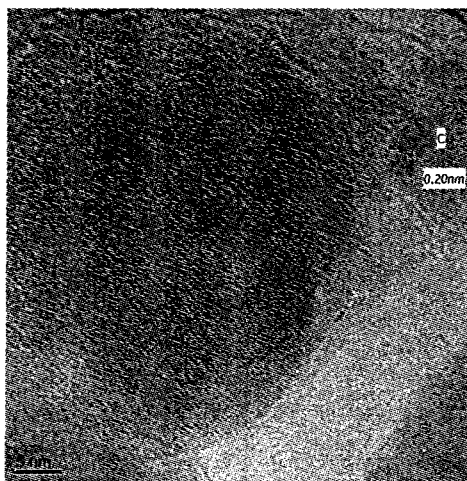
Fig. 7 High-resolution lattice image showing the clear lattice fringes of graphite (upper part in Fig. 6)



右下边缘(白色者)为离子束减薄时轰击破坏所致
The low-right part (white color) is the area damaged by the ion beam during ion thinning

图 8 圆形纳米晶石墨颗粒的高倍图像

Fig. 8 High magnification image of a round nanometer-sized graphite grain



可见石墨的晶格条纹和一个方解石的纳米晶(标记 c 处)
Showing the lattice fringes of graphite and a nano-crystal of calcite (c)

图 9 示图 8 的局部放大像

Fig. 9 Enlarged image of the right part of the round graphite grain in Fig 8

3.3 纳米级粘土矿物

粘土矿物在样品中含量极少,仅见于透射电子显微镜下,偶在方解石晶间见到个别的细小颗粒粘土矿物。图 2 的上部的圆形粘土矿物颗粒粒径为 80 nm。

低放大倍率下见到一个椭球形粘土矿物颗粒,大小为 280×200 nm,也嵌在方解石的晶间(图 10)。该粘土颗粒表面可见长条形条纹,纹宽约 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。放大后,可见其面覆盖有石墨薄层(图 11)。



方解石粒径为 $200 \sim 300$ nm

图 10 方解石晶界区内一个粘土颗粒的低倍率图像

Fig. 10 Low magnification image of a clay grain in the interstices of calcite crystals



颗粒表面有石墨层

Showing the graphite layer on the grain surface

图 11 示图 10 中粘土颗粒的放大像

Fig. 11 Enlarged image of the clay grain in Fig 10

4 讨 论

前文我们介绍了泗滨砭石具有良好的热发射性

能,加热后有加快人体血液流动与疏通经络等疗效。综合前人的研究^[1,2],我们认为,一、泗滨砭石最主要的功效是提高人的整体气血运行功能,促进和改善毛细血管和小血管的微循环,从而具有疏通经络、活血化瘀、调理气血的作用,气血通畅后就能有效缓解软组织的疼痛。二、尽管砭石疗法有多种方式,砭具也是多种多样,但砭术所利用的主要是砭石能发射对人体有益的远红外线功能,即利用热水浸泡、烘烤、日晒、电等手段加热砭石,再由砭石缓慢发射出

强度适当的远红外线进行理疗。我们认为,泗滨砭石的纯石灰岩成分和致密微晶结构特征,是其具良好热发射性质和理疗效果的岩石学背景,而特殊的

矿物组成和矿物共生组合特征则是其具良好热发射性质的矿物学背景。

(1)方解石:方解石的热容参数(C_p)较高,400 K 时为 $86.73 \text{ J/K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。泗滨砭石含 96% 的方解石,加热时所吸收的热量和热储量也应很高^[3]。此外,方解石被加热后,一般能产生弹性变形和热发光^[6]。前者表现为平行于 c 轴方向的延展和垂直于 c 轴方向的收缩,热延展系数分别为 24×10^{-6} 和 -5×10^{-6} 。实验表明,方解石加热到 400℃ 的过程中,往往在 180~220℃ 和 280~360℃ 时出现热发光峰。方解石热发光的激发因素是地质历史时期受放射性的影响、晶体内有微量杂质元素的存在和晶体受地应力的作用产生的形变^[7]。可见方解石在加热后的高热容量和热发光性能应是泗滨砭石具有良好的热辐射性质的因素之一。

已知纳米量级(1~100 nm)的微细粒子具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应^[8]。纳米材料在光吸收、催化、敏感特性方面都表现出明显不同于同类传统材料的特征,而砭石中纳米晶方解石的普遍存在,必定对热辐射性能起进一步的增强作用。

(2)石墨:石墨是一种结晶型碳,具金属光泽,色灰黑,化学性质不活泼,很难与氧化合,导电导热性能很好,导电性是一般非金属矿物的 100 倍,导热性则超过了铜、铁、镍等金属材料^[9,10];能耐高温,熔点达 3850℃,在 7000℃ 超高温电弧下加热 10s,重量损失仅 0.8%;热膨胀系数小,在 20~100℃ 时为仅 $1.2 \times 10^{-6}/\text{℃}$,故具有良好的热稳定性和突出的抗震性能,在温度急剧变化时不致产生裂纹^[7]。所以石墨既有非金属矿物的一般特征,又兼有金属矿物和有机塑性材料的某些特性^[9]。

石墨受辐照产生的缺陷会引起热焓的增加,辐照温度越低,潜能积累越快,总潜能也越大。如石墨在 30℃ 和 $5 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ 条件下辐照后,总潜能达 $2.633 \times 10^6 \text{ J/kg}$,相当于未辐照石墨在 100~155℃ 间的总热容量。辐照过的石墨加热到辐照温度 50~100℃ 时,潜能就以热的形式释放出来^[7]。

泗滨砭石中石墨基本上呈纳米级微细颗粒分散在方解石微晶颗粒的晶间。纳米晶石墨的广泛存在,对方解石的导热和储热性能起明显的增强作用。

(3)黄铁矿:黄铁矿是一种顺磁性半导体矿物,由于不等价杂质组分如 Co^{3+} 、 Ni^{3+} 代替 Fe^{2+} ,或 $[\text{As}]^{3+}$ 、 $[\text{AsS}]^{3+}$ 代替 $[\text{S}_2]^{2-}$ 时,产生电子心(n 型)或空穴心(p 型)而具导电性。在热的作用下,所捕获的电子易于流动,并具方向性,形成电子流,产生

热电动势而具热电性^[11]。从样品中黄铁矿多呈微米至亚纳米级的微细颗粒,分散在方解石微晶粒间,这也对方解石的热电性能起明显的增强作用。

天然黄铁矿性味辛、平,无毒^[2]。《开宝本草》载,黄铁矿主治折伤,散血止痛,破积聚;《日华诸家本草》载消淤血,排脓,续筋骨,治产后血邪,安心,止惊悸,以酒磨服。我们认为黄铁矿的热电性是砭石有良好热学性能和活血化淤的一个辅助原因。

(4)锐钛矿:锐钛矿是 TiO_2 在自然界三种变体之一,也是一种半导体矿物,微晶结构的 TiO_2 是最热门的纳米材料之一。氧化物纳米材料对红外、微波有良好的吸收特性。添加有 TiO_2 纳米微粒的纤维,对人体红外线有强吸收作用,能增加衣服的保暖性能;用纳米 TiO_2 微粒制成的膜材料衬在灯泡罩内壁,不但透光性好,而且有很强的红外反射能力;纳米半导体 TiO_2 有较好的光电转换效率,可以用作光电转换材料,其光电转换效率大致 10%~15%;纳米 TiO_2 中也观察到常规材料没有的发光现象; TiO_2 纳米粒子不仅有很高的光催化活性,而且具耐酸、硷和化学腐蚀、成本低、无毒的特性,是当前最有应用潜力的一种光催化剂^[8]。

泗滨砭石中锐钛矿的粒度为 1~3 μm ,估计会有少量更细小的锐钛矿微粒,它们大多分散在方解石微晶粒隙间,起到增强红外吸收和反射能力,提高光电转换效率,这也是泗滨砭石具有良好热红外性质和热辐射性能的原因之一。

5 结 论

(1)泗滨砭石的主要矿物组成为纳米晶方解石,占体积分量的 96% 左右,其次有微米晶黄铁矿、锐钛矿和石墨,它们都以 1~3 μm 大小的单个颗粒分散在方解石颗粒晶间。此外,砭石中还含有极多的均匀、分散状的纳米晶石墨。

(2)以上 4 种矿物中方解石的热容最大,加热时储热性能最好,冷却时散热缓慢,加上天然方解石所具的热发光性质,使泗滨砭石有良好的储热和热辐射性能。石墨有优良的导热和热稳定性,并以热的形式释放其潜能,故微晶和纳米晶的石墨,不仅提高了砭的导热性,而且优良的热红外辐射性能使砭石在远红外波段具有很强的辐射。黄铁矿具有良好的热电性,锐钛矿的红外线吸收和反射能力强、光电转换效率高,是砭石具有良好热辐射性能的原因之一。

(3)泗滨砭石实际上是由微米—纳米晶矿物构成的一种天然矿物复合材料,具有疏通经络、活血化淤、调理气血的疗效。

致 谢: 感谢武汉理工大学测试中心的范端在砭石透射电镜研究中提供的帮助。

参考文献 (References):

- [1] 秦秋. 泗滨浮石的发现使古老的砭石新生[J]. 中国中医研究院院报, 2002, 18: 4.
Qin Qiu. Discovery of the Sibir Bian-stone makes the rebirth of the ancient Bian-stone[J]. J. China Academy of Chinese Medicine, 2002, 18: 4. (in Chinese)
- [2] 耿乃光. 新砭石疗法(修订本)[M]. 北京: 学苑出版社, 2006: 13-33.
Geng Naiguang. New Bian-stone therapy (Revised Edition) [M]. Beijing, Xueyuan Press, 2006: 13-33. (in Chinese)
- [3] 谢先德, 王辅亚, 谢楠柱, 王英, 劳沛良, 江洁慈. 泗滨砭石的岩石矿物研究 I: 岩石化学和岩石结构特征与红外发射功能的关系[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1): 1-5.
Xie Xiande, Wang Fuya, Xie Nanzhu, Wang Ying, Lao Peiliang, Jiang Jieci. Petrological and mineralogical study of Sibir Bian-stone I: Relations between its petrochemical and petrotectural features and its IR emission ability [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2008, 27(1): 1-5. (in Chinese with English abstract)
- [4] Renishaw Limited. Library of minerals and inorganic materials and polymer (Database) [ID]. r02-S/N H13621, INORGAN. 2002, Spectra numbers: LIB 306, LIB 83, LIB 395, LIB 279.
- [5] 徐培苍, 李如璧, 王永强, 王志海, 李月琴. 地学中的喇曼光谱[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996: 43-45.
Xu Peicang, Li Rubi, Wang Yongqiang, Wang Zhihai, Li Yueqin. Raman spectroscopy in geosciences [M]. Xi'an: Shaanxi Science & Technology Press, 1996: 43-45.
- [6] 王濮, 潘兆麟, 翁玲宝. 系统矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1987, 上册: 191-192, 342-345, 516-518; 下册: 354-360.
Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao. Systematic mineralogy [M]. Beijing: Geology Publishing House, 1987, (1): 191-192, 342-345, 516-518; (2): 354-360. (in Chinese)
- [7] 师昌绪. 材料大辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 205, 383, 818, 855.
Shi Changxu. Dictionary of materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 205, 383, 818, 855. (in Chinese)
- [8] 张立德, 牟秀美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 525.
Zhang Lide, Mou Xiumei. Nanomaterials and Nanostructures [M]. Beijing: Science Press, 2001: 525. (in Chinese)
- [9] 于兵, 涂年玺. 非金属材料手册[M]. 北京: 中国物资出版社, 1993: 636-652.
Yu Bing, Tu Nianxi. Handbook of nonmetallic materials [M]. Beijing: China Goods and Materials Press, 1993: 636-652. (in Chinese)
- [10] 非金属矿工业手册编委会. 非金属矿工业手册[Z]. 北京: 冶金工业出版社, 1992, 上册: 84-89; 下册: 729.
Editorial Board of Handbook for Nonmetallic Ore Industry. Handbook for nonmetallic ore industry [Z]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1992, (1): 84-89; (2): 729. (in Chinese)
- [11] 马鸿文. 工业矿物与岩石[M]. 北京: 地质出版社, 2002: 479.
Ma Hongwen. Industrial rocks and minerals [M]. Beijing: Geology Publishing House, 2002: 479 (in Chinese)
- [12] 李时珍. 本草纲目[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 2006: 42.
Li Shizhen. Compendium of materia medica [M]. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 2006: 42. (in Chinese)