

红外反射光谱方法的矿物学应用

郭立鹤 韩景仪

(中国地质科学院 矿产资源研究所 北京 100037)

摘要: 反射光谱法是一种古老的实验方法,具有快速简便、无损伤等特点。但是,这种实验技术至今还未得到充分的开发应用。本文介绍矿物的红外反射光谱的实验方法、光谱特征及应用前景。

关键词: 反射光谱方法 红外光谱 矿物学应用

中图分类号: P575.4 P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)03-0250-07

The mineralogical application of IR reflectance spectrometry

GUO Li-he and HAN Jing-yi

(Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Infrared reflectance spectrometry is an old and traditional experimental method characterized by rapid, simple, convenient and nondestructive operation. Nevertheless, this method has not yet been fully developed and applied. The experimental means, reflectance spectra characteristics and application prospects of this method are given in this paper.

Key words: reflectance spectrometry; infrared spectrum; mineralogical application

红外光谱测量有吸收光谱、反射光谱和发射光谱 3 种方法。发射光谱及反射光谱测量在遥感领域(地质调查及资源评价等)中已经是成熟的重要技术。虽然早在上世纪 50 年代就有使用反射光谱技术进行矿物学研究的报道(Famer, 1974),但是在红外光谱实验室,绝大多数有关矿物的红外光谱学研究至今仍采用吸收光谱测量方法,较少使用反射光谱方法。笔者在多年的红外光谱测试分析实践中,遇到一些用透过光谱方法难以解决的问题,使用反射光谱方法却很容易解决。例如,图 1 上是汉诺坝玄武岩中的单斜辉石巨晶所含 OH 的 3 629、3 518 cm^{-1} 伸缩振动谱带。由于显示矿物特征的基频振动红外光谱在 2 000~400 cm^{-1} 范围,该范围的红外辐射被矿物晶体强吸收而得不到有用的光谱信号。如果在透过测量前,先测量一个反射光谱,根据 1 099、974、638、519、480 cm^{-1} 谱带,立刻就可以确定所测

的晶体是单斜辉石(图 1 下)。红外反射光谱法是无损伤测量,不消耗样品,特别适合测量单晶体,可以直接在岩石光片上实现原地原位测量,为深入研究矿物结构开辟了新的途径。本文简要介绍有关红外反射光谱的实验方法、光谱特征以及红外反射光谱的可能应用范围。

1 红外反射光谱实验方法

常规红外光谱鉴定采用溴化钾压片法,需要将样品与溴化钾混合磨成粉末,压制成薄片,再上机用透过方式测量。反射光谱不需要特别制样,最好样品有平滑的表面。

由于红外反射光谱测量获得的是相对较弱的信号,红外光谱仪的信噪比指标越高,获得的光谱信息越多,质量越好。对红外光谱仪的其他技术指标没有

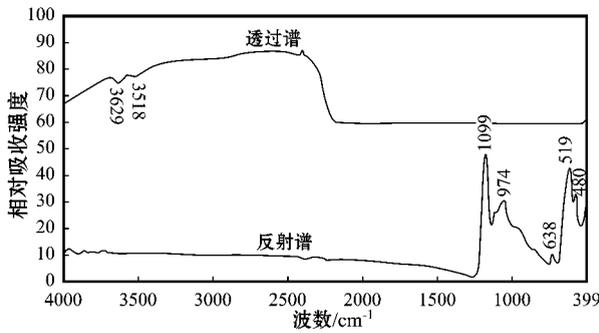


图 1 辉石巨晶的红外透过光谱及反射光谱

Fig. 1 IR transmission spectrum and reflectance spectrum of pyroxene megacryst

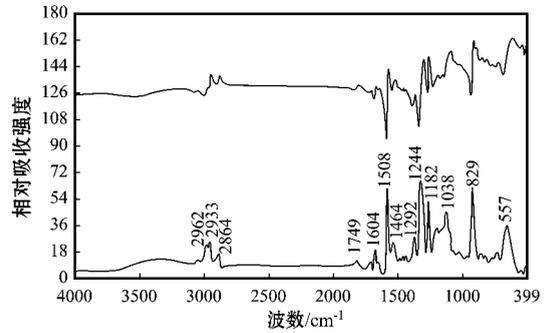


图 2 树脂的红外反射光谱(上)和 K-K 校正光谱(下)

Fig. 2 IR reflectance spectra of resin(upper part) and after K-K transformation(lower part)

特别要求。

红外反射光谱需要在反射附件上进行测量(已配有红外显微镜的可不必购反射附件,但显微镜的测量范围窄,一般只能测量 $>650\text{ cm}^{-1}$ 的光谱)。反射光谱有漫反射(diffuse reflectance)、镜反射(specular reflectance)和内反射(internal reflectance)3种测量方式,使用的反射附件各不相同。本文介绍镜反射测量方式,其附件的价格相对便宜。镜反射附件适合测量具有平滑表面的样品,不损耗样品。

2 红外反射光谱特征

众所周知,透过测量得到的红外光谱,用透过记录方式显示时,光谱的吸收谱带都是向下的,用吸收记录方式显示光谱的吸收谱带都是向上的。而使用反射测量得到的红外光谱形态比较复杂。反射光谱测量是在反射光的入射角大于全反射临界角的情况下进行的,除了部分入射光被物质表面反射到检测器外,还有部分红外光透过样品表面,再被物质内部反射回来,进入到检测器,实际测到的并不是纯的反射谱,还叠加有透过谱,物质的反射光谱还受到折光率的影响,在强吸收带附近产生折光率异常色散,光谱发生畸变,使得反射光谱的谱带位置与吸收光谱有差异,引起读谱困难。应用 K-K 转换(Kramers-Kronig transformation)可以消除异常色散引起的光谱变异。图 2 上是树脂的红外反射光谱,设定为透过光谱记录方式,其光谱形态与常规的透过光谱差异较大,需要进行 K-K 转换。图 2 下是 K-K 转换后的光谱形态,读谱方便了。但是,虽然设定为透过记录方式,却要以最大值来读谱带位置,如同设定为吸

收记录方式收集的透过光谱一样。

进行 K-K 转换处理的反射光谱必须是均匀的纯物质的反射光谱,混合物、薄膜及粉末状物质的反射光谱不适于进行 K-K 转换处理。图 3 是聚苯乙烯薄膜的红外反射光谱,同样选择了透过记录方式,测量该样品时,在其背后加了一个反射镜面。可以看出,与图 2 相反,图 3 所有谱带都是向下的,与设定为透过记录方式收集的聚苯乙烯薄膜透过光谱完全一样,无需进行 K-K 转换。多数矿物的反射光谱畸变程度不大,与吸收光谱或粉末 KBr 压片透过光谱对比,谱带位置显然有变化,但同一物质反射光谱的改变程度是一定的,不必进行 K-K 转换。

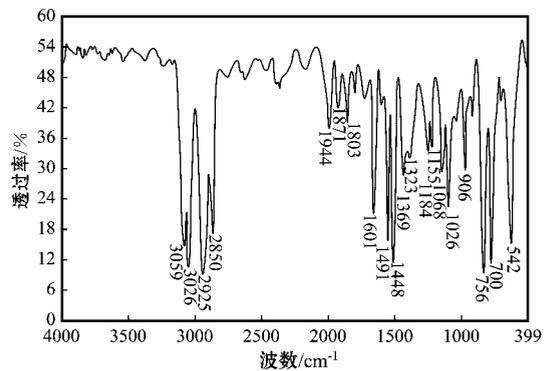


图 3 聚苯乙烯薄膜的红外反射光谱

Fig. 3 IR reflectance spectrum of polystyrene film

还应注意的,不同波长的红外辐射对物质的穿透能力也是不同的,短波红外辐射的穿透能力要比长波强。对大多数矿物而言,在短波段记录到的红外吸收光谱是谱带向下的透过谱,在长波段记录到的光谱是谱带向上的吸收谱。从透过形式过渡为吸收形式的转折点位置大致在 2000 cm^{-1} 附近,有

时还会更低。反之,如果用吸收方式记录, $>2\,000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收谱带则是向上的, $<2\,000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收谱带是向下的。图 4 是刚玉单晶体采用透过方式记录的红外反射光谱,与图 1 和图 2 都不相同,位于 $3\,309\text{ cm}^{-1}$ 的刚玉晶格缺陷中的 OH 吸收谱带和 $2\,924$ 、 $2\,854\text{ cm}^{-1}$ 的 C—H 吸收谱带都是向下的(透过形式),而在属于刚玉的 Al—O 基频振动谱带 737 、 621 、 463 cm^{-1} 则是向上的(吸收形式)。

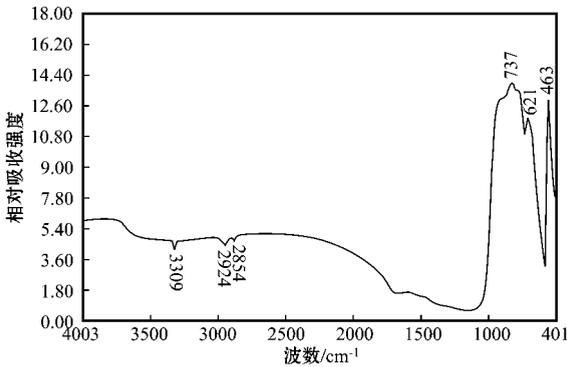


图 4 刚玉的红外反射光谱

Fig. 4 IR reflectance spectrum of corundum

上述物质红外反射光谱形式的差异与被测物质的结构有关,物质间的结构差异导致红外辐射对它的穿透能力不同。在反射测量时,穿透能力强的物质显示为透过谱(图 2),穿透能力弱的物质显示为吸收谱(图 1)。集体样品中矿物的粒度及排列方式也会影响红外辐射对样品的穿透能力,引起红外反射光谱形态的变化。这些在使用红外反射光谱技术时需特别留意。

单晶体的红外反射光谱与它的粉末红外透过光谱会有一定差别,这与矿物晶体结构的各向异性有关。单晶体测量获得的是单晶特定方位的光谱信息,而粉末光谱则是多晶体的全方位测量,获得的是所有方位的平均光谱信息。晶体的各向异性引起红外反射光谱间的差异,一方面给光谱的识别带来困难,另一方面又为深入研究晶体结构开辟了新的途径。

目前各红外光谱仪厂家还没有解决如何来表征用红外反射光谱方法测量的吸收谱带强度(纵坐标)。笔者认为,除图 3 是透过率外,反射光谱的纵坐标可以用“相对吸收强度”来表示,向下的吸收峰用基线强度减吸收峰强度,取绝对值。

3 红外反射光谱的矿物学应用

3.1 近红外反射光谱在遥感测量中的应用

通常将波长在 $0.8\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 范围内的光谱定义为近红外光谱。近红外光谱可以提供与紫外-可见光光谱有更多相关性的矿物晶体场谱信息(Burns, 1970, 1993)及属于分子(振动)光谱学研究范畴的有关矿物分子振动的合频、倍频光谱信息(Farmer, 1974)。近红外光谱分析具有信号容易获取及信息量丰富等优点,同时光谱本身又有谱带重叠、吸收强度低、需要依靠化学计量学方法提取信息的特点,是一种新型的分析技术。

遥感测量中部分信息是由近红外反射光谱提供的,这是一种成熟的应用技术,已有 30 多年历史,在该领域里占有十分重要的位置,其应用范围仍在不断扩展(Adams, 1974; Burns, 1989)。遥感近红外测量包括天体表面物质组成、结构及成因等问题,主要通过卫星或地面望远镜来实现。

利用近红外遥感技术进行环境监测也很有成效。如澳大利亚的物资运输港 Hedland 港,年吞吐量大于 7 000 万吨,相当部分是铁矿石。使用 $500\sim 2\,500\text{ nm}$ 波长的遥感光谱对沿港湾生长的红树林测量证实,树叶表面尘土附着物的反射光谱位于 860 nm 的吸收正是富含赤铁矿的铁氧化物粉尘所致,表明可以使用遥感技术来监测矿石粉尘引起对沿港湾周围环境的污染程度(Ong *et al.*, 1999)。

近 20 年来,许多利用近红外遥感技术进行地球资源调查方面的应用,是以含水的蚀变矿物结构中的 H_2O 、OH 的倍频、合频谱带的变化为基础,来确定它们与矿化作用、地质环境变化的关系。基于 20 多年前问世的便携近红外光谱仪,使得红外反射光谱技术能够在野外现场(地质露头、岩心等)进行测量(Yang *et al.*, 1999, 2000),其应用领域有如下 3 个方面:① 配合航空遥感,解释和验证遥感数据;② 配合地球物理及地球化学调查,决定化探采样深度,解释和验证物、化探异常;③ 进行与水热交代作用有关的矿产资源调查和评价。

3.2 近红外反射光谱在矿物组成定量分析中的应用

近红外反射光谱定量分析技术已经成功地用于农产品、药物、食品、石油化学等领域,是一种快速、

无污染的分析鉴定技术,特别适用于质量监控。笔者尝试用反射近红外光谱定量测定土壤的矿物组成、总水及有机碳。土壤中总水及有机碳含量定量分析测试使用了 16 个国家级标准样。目前还没有土壤矿物组成的定量标准样品,使用了采自四川省成都地区、湖北省武汉地区、广东省珠江地区的 6 个土壤剖面的 60 个样品,经室温自然干燥,研磨过 180 目筛处理。用 X 射线衍射方法测出每个土壤样品中高岭石、水云母、三水铝石、蒙脱石、石英、长石等主

要组成矿物的含量,获得的矿物组成定量分析数据作为近红外定量分析的标准。土壤的反射近红外光谱用积分球测量,运用化学计量学方法,建立光谱特征与每一种矿物含量之间的数学关系(通常称为数学模型)。图 5 给出了红外反射光谱定量分析数据同标样数据的相关性。初步实验表明,使用反射近红外光谱方法快速定量测定矿物组成、总水及有机碳是可行的。有的数据相关性较差,与标样数据质量差有关。

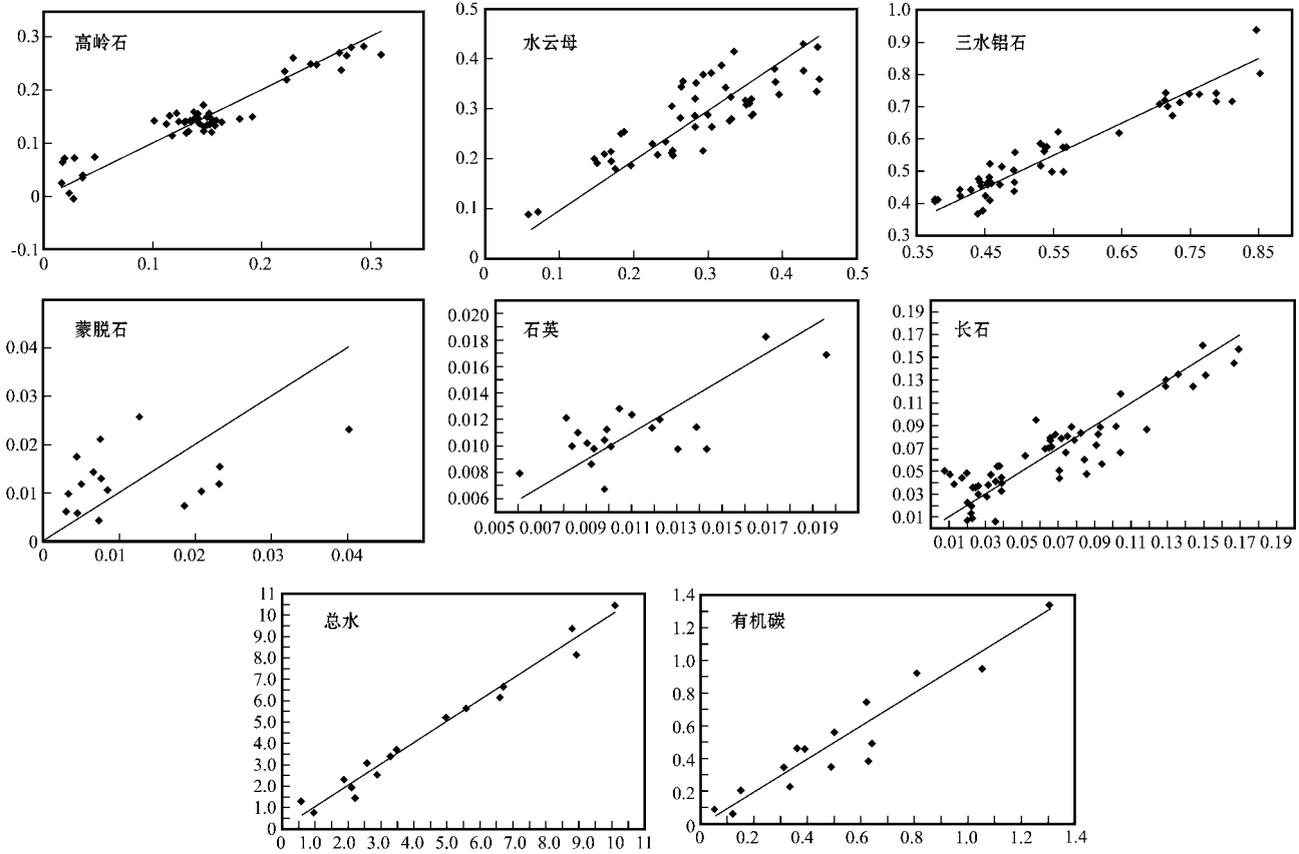


图 5 反射近红外光谱定量分析数据(横坐标)与标样数据(纵坐标)的相关性

Fig. 5 Correlation between the data from NIR reflectance quantitative analysis (horizontal coordinate) and those from standard samples (ordinate)

3.3 中红外反射光谱在矿物鉴定中的应用

相对于近红外反射光谱而言,反映物质基频振动的中-远红外反射光谱虽然早在上世纪 70 年代就有人研究过,后来几乎没有被开发应用起来。这一方面可能是因为红外光谱的信号弱,对红外光谱仪的信噪比指标要求很高,难以得到质量好的反射光谱。另一方面,是红外反射光谱显示出来的复杂性,导致分析鉴定困难。近年来,计算机技术和红外光谱仪性能指标的快速发展和提高,基本解决了红外

反射光谱的测试和光谱处理要求。

常规红外光谱鉴定矿物使用 $\leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ 中红外波段的光谱信息,采用 KBr 压片法。用透过方式测量单晶体样品时,由于单矿物晶体对 $2000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围的红外辐射的过饱和和吸收,得不到有用的矿物基频振动光谱信息。而中红外反射光谱正好能够得到 $2000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围的光谱信息。红外反射光谱是原位测量,不需要特别制样,且无污染,为鉴定矿物提供了一种快速简便的手段。

红外反射光谱特别适合于宝石鉴定。Martin 等(1989)测量了 60 多种宝石的反射光谱,指出可以用红外反射光谱来鉴别宝石品种,有时还可用来区别天然及合成宝石。笔者应邀在 2001 年召开的 21 世纪首届全国珠宝学术会议做了“应用反射红外光谱技术鉴定宝石”的发言^①,与韩景仪及罗红宇合作,于 2003 年研发出宝石红外光谱检索系统,并已进入市场。之后,陆续有人着手将红外反射光谱方法用于宝石鉴定(张丽,2004;亓利剑等,2005)。有关使用红外反射光谱技术鉴定宝玉石的情况将另文详述。

除了宝石鉴定外,在常规矿物学研究中,有时也需要原位无损鉴定。例如,红外光谱已经成为矿物中微量(几至几百微克)结构水的主要测量研究手段。由于样品中的结构水含量很低,这种测量不能用常规的 KBr 压片法,通常是在双面抛光的矿物单晶体上用透过方式进行测量(如在测量幔源捕虏体样品薄片一些矿物的微量结构水)。同电子探针及显微拉曼光谱测量一样,如果事先不在偏光显微镜下确认,圈定好矿物,直接上红外显微镜很难确定测出的结构水是属于哪种矿物的。如果在透过测量前测量一下反射光谱,立刻就可以确定所测的晶体

是什么矿物。图 6 是在红外显微镜下直接进行原位测量的幔源捕虏体岩石薄片一些常见矿物的红外反射光谱。样品有采自澳大利亚 Victoria 西部的尖晶石二辉橄榄岩捕虏体薄片中的橄榄石、斜方辉石、单斜辉石、角闪石、尖晶石和中国大陆科学钻探岩心标本薄片中的石榴石。从中可以看出,不同种类矿物的红外反射光谱有明显差别,属于氧化物的尖晶石的基频振动谱带位于长波区($703, 521 \text{ cm}^{-1}$);属于岛状硅酸盐的橄榄石($1027, 938, 622, 525 \text{ cm}^{-1}$)和石榴石($997, 908, 876, 583, 536, 490, 459 \text{ cm}^{-1}$)的 Si—O 伸缩振动谱带频率要比属于链状硅酸盐的斜方辉石($1084, 873, 865, 510, 452 \text{ cm}^{-1}$)、单斜辉石($1098, 961, 641, 521 \text{ cm}^{-1}$)、角闪石($1115, 1050, 980, 973, 865, 537, 456 \text{ cm}^{-1}$)的低。

由上可见,位于 $2000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围的红外反射光谱信息适用于鉴定矿物。但是,红外反射光谱很难保证得到 $\geq 2000 \text{ cm}^{-1}$ 波段的光谱信息,还需要测量透过光谱来补充这个范围的光谱信息。

3.4 红外反射光谱在晶体结构研究中的应用

最理想的矿物晶体结构研究技术是对同一矿物颗粒的同一位置进行多种手段的成分、结构测

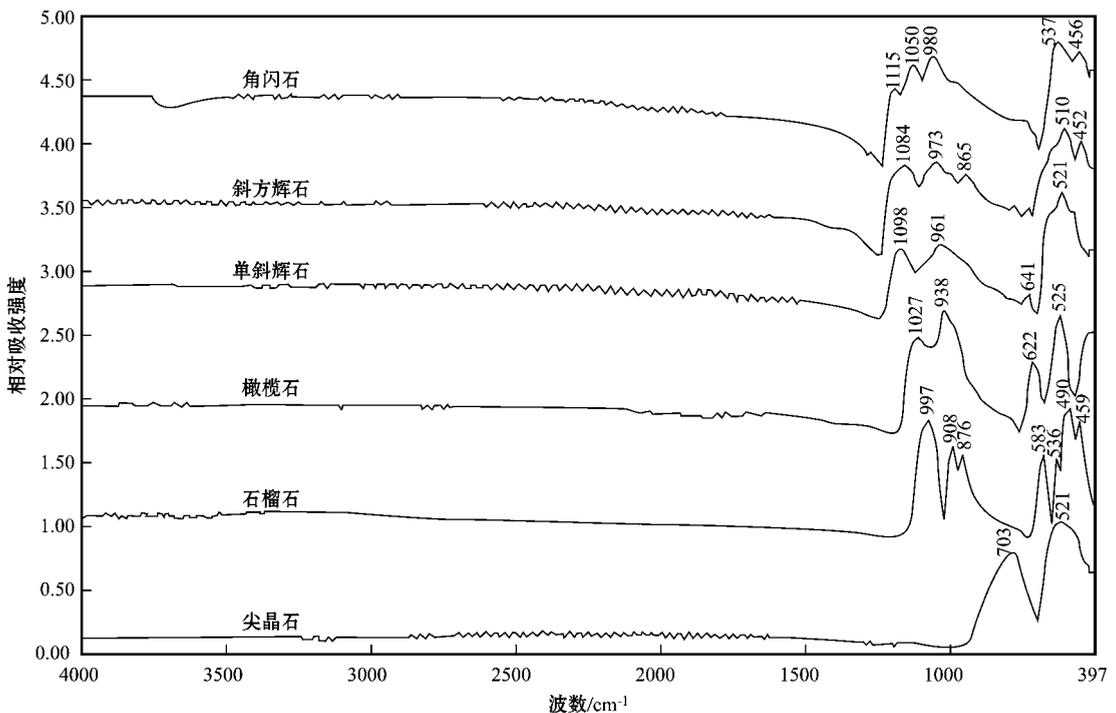


图 6 一些幔源矿物的红外反射光谱

Fig. 6 IR reflectance spectra of some mantle-derived minerals

① 郭立鹤,罗宏宇. 2001. 应用反射红外光谱技术鉴定宝石. 二十一世纪首届全国珠宝学术会议论文集(武汉), 49~51.

量,要求使用原位的、微区的、无污染、不损伤的测试技术。红外反射光谱技术可以满足这种深入的矿物学研究的需要。

在幔源矿物微量结构水测量中出现的另一个问题是,这些水在矿物晶格中占有固定的位置,从不同方位测量出的水含量是不同的,最好是分离出单矿物颗粒,再磨成 3 个(α 、 β 、 γ)定向的双面光片进行测量。这对于粒度较小的矿物颗粒来说,操作起来非常困难。过去多采用在薄片随机测量多个颗粒取平均值的办法,误差较大。使用反射光谱可以判断所测样品面的结晶方位。图 7 是在中国大陆科学钻探岩心标本同一薄片单斜辉石的不同结晶方位测

量到的透过谱($4\ 000\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$)及反射谱($3\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。从透过谱可见不同结晶方位测到的结构水是不一样的,它们的反射谱也有明显差别。因此,有可能使用红外反射光谱技术直接在磨好的岩石薄片上通过其反射光谱找出相应(α 、 β 、 γ)定向的颗粒,再用透过光谱方法来测量结构水。做这样的工作还需要有偏振附件。

粉末透过红外光谱反映的是矿物晶体全方位结构特征。单晶体矿物的红外反射光谱反映的是该矿物测定晶面的光谱特征。由于晶体结构的各向异性,在不同结晶方位测量的红外反射光谱必然受到晶体结构各向异性的影响而发生变化,导致同一矿

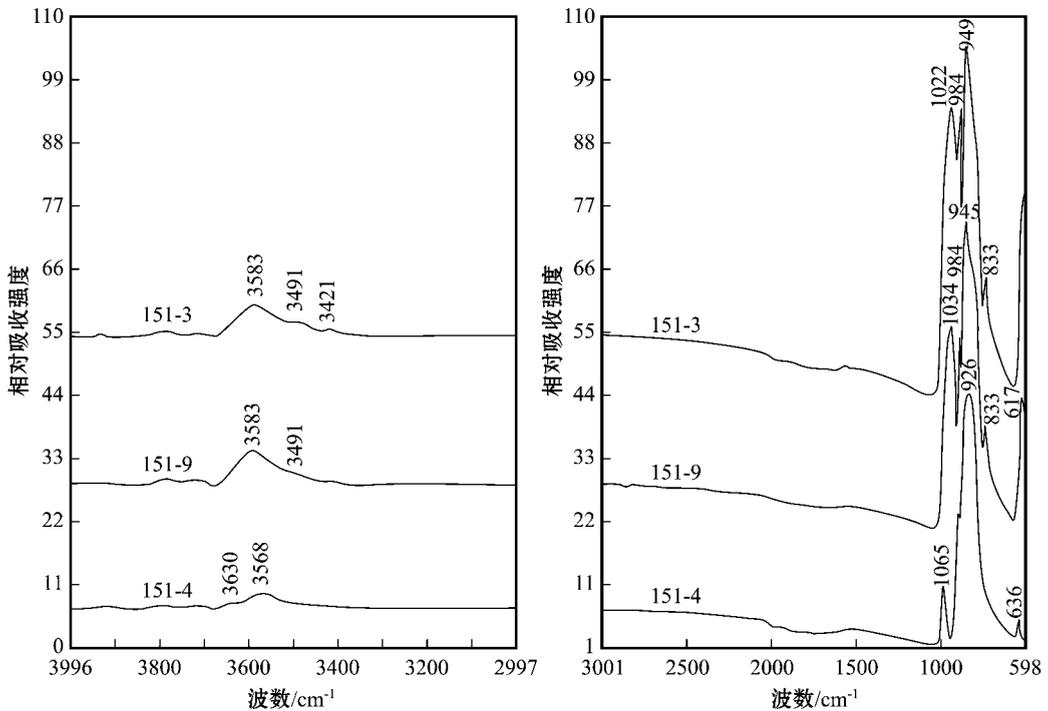


图 7 单斜辉石不同晶面的红外反射光谱(左)及透过光谱(右)

Fig. 7 IR reflectance spectra (left) and transmission spectra (right) of different faces of clinopyroxenes

物在不同方位测量的红外反射光谱间产生差异。图 8 是在绿帘石晶体不同晶面测量的红外反射光谱,自下而上分别是同一个晶体的(201)(001)(100)(101)晶面的反射谱。绿帘石单晶反射谱表明,红外辐射在不同方位上引起分子结构内不同的键振动,有助于更深入地研究晶体结构,而用粉末光谱是不能测量出这些差异的。更深入的光谱学研究需要在红外反射光谱测量时使用偏振装置(Famer, 1974),如前面提及的一些幔源矿物中的微量 H_2O 、 OH 在矿物晶体结构中的位置一直难以确定,使用偏振红外

透过光谱和反射光谱测量,可能同时得到有关 H_2O 、 OH 的含量和确定 H_2O 、 OH 结构位置的信息,还能获得肉眼看不到的矿物晶体的红外多色性信息。

4 小结

综上所述,红外反射光谱技术是一种简便、快速、原位、无损伤的测试技术,适用于物质鉴定、研究矿物结构,具有广阔应用潜力。红外反射光谱技术有待进一步开发,还需要做很多基础性实验研究才能使其更加完善。

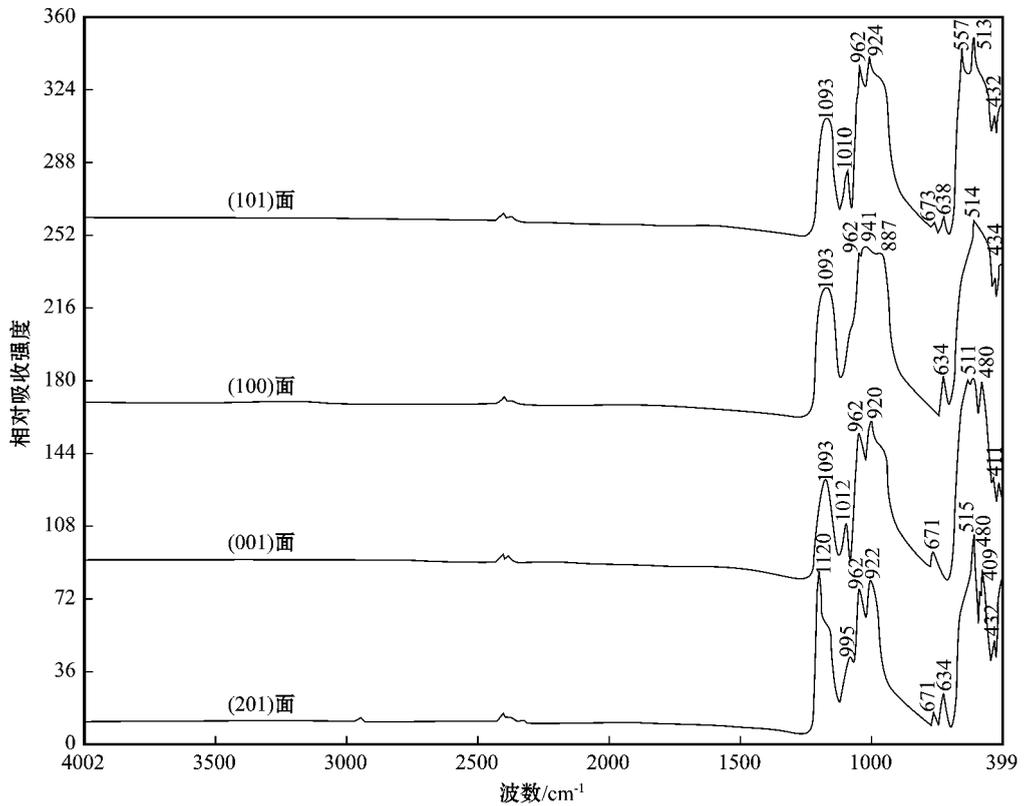


图8 绿帘石不同晶面的红外反射光谱

Fig. 8 IR reflectance spectra of different faces of epidote

参考文献

- Adams J B. 1974. Visible and near-infrared diffuse reflectance: spectra of pyroxenes as applied to remote sensing of solid objects in the solar system [J]. *J. Geophysics Reviews*, 79: 4829~4836.
- Burns R G. 1970. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory* [M]. Cambridge University Press.
- Burns R G. 1989. Spectral mineralogy of terrestrial planets: scanning their surfaces remotely [J]. *Mineral. Magazine*, 53: 135~151.
- Burns R G. 1993. *Mineralogical applications of crystal field theory* [M]. Cambridge University Press.
- Farmer V C. 1974. *The Infrared Spectra of Minerals* [M]. Mineralogical Society, London: 21~22, 232, 234.
- Martin E, Merigoux H and Zecchini P. 1989. Reflectance infrared spectroscopy in gemology [J]. *Gems and Gemology*, 25(4): 226~231.
- Ong C, Hick P, Piggott M, et al. 1999. Spectral sensing of iron ore dust on mangroves, Port Hedland [J]. *CSIRO Exploration and Mining Research News*, December, 11: 6~7.
- Qi Lijian, Yuan Xinqiang and Cao Shumin. 2005. Representation and application of infrared reflection spectra of gems [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 7(4): 21~25 (in Chinese).
- Yang K, Huntington J F, Boardman J W, et al. 1999. Mapping hydrothermal alteration in the Comstock mining district, Nevada, using simulated satellite-borne hyperspectral data [J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 46: 915~922.
- Yang K, Huntington J F, Browne P R L, et al. 2000. An infrared spectral reflectance study of hydrothermal alteration minerals from the Te Mihi sector of the Wairakei geothermal system, New Zealand [J]. *Geothermics*, 29: 377~392.
- Zhang Li. 2004. Study on gemmological characters of flux-grown synthetic spinel [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 6(2): 18~21 (in Chinese).

附中文参考文献

- 亓利剑, 袁心强, 曹姝旻. 2005. 宝石的红外反射光谱表征及其应用 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 7(4): 21~25.
- 张丽. 2004. 助溶剂法合成尖晶石的宝石学特征研究 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 6(2): 18~21.