

含白云石天然碳酸盐岩在中红外波段的 辐射特性研究

朱莹, 丁竝瑞, 李艳, 黎晏彰, 鲁安怀, 王长秋

(北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871)

摘要: 利用红外发射光谱研究了含白云石天然碳酸盐岩及主要组成矿物的红外发射光谱特征, 探究了影响其红外辐射性能的因素。X射线衍射(XRD)和微区拉曼光谱(Raman)结果显示白云石(70%)、方解石(25%)和石英(5%)是该天然碳酸盐的主要组成物相。基于黑体辐射定律以及在80℃时, 400~2 000 cm⁻¹各矿物的辐射能量谱, 显示碳酸盐岩、白云石、方解石和石英的发射率依次减少(1.010、1.000、0.997、0.958), 白云石是碳酸盐岩红外辐射性能的主要贡献者。在本文研究的温度和波长范围内, 含白云石碳酸盐岩中主要组成矿物的热容是温度的函数, 白云石高的热容有利于提高整体的热辐射性能; 矿物颗粒直径对热辐射的传播有一定的影响, 颗粒直径接近于辐射波长时热辐射出现衰减导致发射率降低; 当化学键(C—O键、Si—O键)的振动出现在发射光谱窄的发射带范围内(1 350~1 500 cm⁻¹和950~1 275 cm⁻¹)则会导致相对较高的辐射能和发射率。

关键词: 碳酸盐岩; 白云石; 红外发射光谱; 发射率; 热容; 平均粒径

中图分类号: P588.24⁺5; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)06-0743-10

A study of the middle infrared emission properties of dolomitic natural carbonate rock

ZHU Ying, DING Hong-rui, LI Yan, LI Yan-zhang, LU An-huai and WANG Chang-qiu

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: In this study, the authors utilized infrared emission spectroscopy to investigate the infrared emission spectrum characteristics of a kind of natural carbonate and primary phase compositions, highlighting the radiation mechanism of carbonate rock. X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy results indicate that micro-nanoscale dolomite (70%), calcite (25%) and quartz (5%) are the primary phase compositions, with a small amount of iron manganese oxide. On the basis of blackbody radiation theory and the radiation energy spectra of samples from 400 to 2 000 cm⁻¹ at 80℃, the corresponding emissivity of this rock, pure dolomite, calcite and quartz are calculated as 1.010, 1.000, 0.997 and 0.958, respectively. Notably, the radiation energy spectrum calculated by emissivity and emission spectrum of dolomite shows high consistency with that of the natural carbonate at the same temperature, indicating that the radiation performance of the rock is mainly attributed to dolomite. Within the temperature and wavelength of this study, the heat capacity values of above minerals are the function of

收稿日期: 2019-08-05; 接受日期: 2019-10-12; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41230103, 41272003); 国家重点基础研究发展计划(2014CB846001)

作者简介: 朱莹(1994-), 女, 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: yingzhu@pku.edu.cn; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: ahlu@pku.edu.cn。

temperature and exhibit a positive correlation with infrared emissivity, and the highest heat capacity of dolomite benefits the enhancement of the whole thermal radiation performance of carbonate rock. The diameter of the mineral particles has a certain influence on the propagation of thermal radiation. When the diameter of particles is close to radiation wavelength, the attenuation of thermal radiation would decrease emissivity. The vibration of C—O and Si—O bonds in the narrow absorption band of emission spectrum ($1\ 350 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ and $950 \sim 1\ 275\ \text{cm}^{-1}$) would lead to relatively high radiation energy and emissivity. This study can provide theoretical reference for infrared radiation material, i. e., using the rich and cheap natural minerals on the earth as a source of raw materials for infrared functional materials.

Key words: carbonate; dolomite; infrared emission spectroscopy; emissivity; heat capacity; particle size

Fund support: Natural Science Foundation of China (41230103, 41272003); National Key Basic Research Program of China(2014CB846001)

近年来,由于红外辐射技术广阔的应用前景,部分学者利用其对不同矿物的发射光谱进行了研究。Cheng 等(2010)利用红外吸收和红外发射光谱研究了中国典型的高岭石和埃洛石的光谱学特征,测定了不同温度下这两种矿物的结构和热稳定性,获取了各自的特征性振动峰;Hamilton(2000)利用热红外发射光谱从带的形状、宽度和位置将晶体结构对称性和化学成分相联系研究了辉石矿物系列的红外振动峰,并将此运用于确定矿物组成及结构、四边形固溶体和主量元素中阳离子的取代能力;为研究特定温度和波长范围内影响矿物发射率的因素,朱莹等(2019)利用镁橄榄石、透闪石等不同亚类硅酸盐矿物的热红外发射光谱,探究了硅氧四面体中 Si—O 的振动模式、SiO₂ 聚合度等因素对矿物发射率的影响。此外,矿物红外辐射材料由于其重要的使用价值也受到广泛关注,部分学者利用红外辐射技术对其开展了研究工作(Hiroo *et al.*, 1982; 税安泽等, 2010)。相关实验表明,运用纳米技术设计的红外线功能运动服可以使穿着者在寒冷的环境中保持温暖,在炎热的环境中通过转移皮肤的汗水保持凉爽(Hale and Query, 1973); Loturco 等(2016)通过双盲实验证明了红外功能材料制成的衣物可减轻高强度训练型运动员肌肉损伤导致的疼痛和炎症,帮助肌体快速恢复;Zhang 等(2012)从物相组成、局部结构及光谱学特征等方面研究了稀土元素和 Mn 离子掺杂的 Co-Zn 铁氧体,发现离子替代对铁氧体的红外辐射影响显著,可通过适当的元素掺杂和离子替代改变材料的红外辐射特性;Wang 等(2010)以天然海泡石为原料制备具有红外发射性能的天然海泡石纳米纤维,发现脱纤维的海泡石纳米纤维与酸处理的海泡石相比有着更好的红外发射特性;Xiong 等

(2017)根据聚合物基复合材料在红外波段可以释放红外辐射,制备了具有良好远红外发射特性的红外陶瓷薄膜,用以延长草莓的保质期。此外,关于尖晶石、电气石复合材料和高温陶瓷材料的红外辐射性能的报导也逐渐增多(潘儒宗等, 1991; 董发勤等, 2005; 何登良等, 2006)。

值得注意的是,上述具有良好辐射性能的红外功能材料大多是基于实验合成,成本相对较高。而本文研究的含白云石天然碳酸盐岩自身就具有优越的辐射性能,中医学中现已将其制成各式产品作用于人体(耿引循等, 2003; 郭长青等, 2012)。事实上,现有研究表明使用能产生红外辐射的材料可以通过光子的吸收导致层间细胞的温度快速升高,可能有助于促进生物体的血液循环和新陈代谢(Hale and Query, 1973; Yao *et al.*, 2009);目前一种添加 33 种微量元素的远红外发射石膏已被应用于膝关节骨关节炎的治疗(Bagnato, 2012),Inouě 等(1989)对 542 名床上嵌有远红外辐射片的用户进行的问卷调查显示,大多数人评价自己的健康状况有所改善,可能是由于红外辐射导致人体组织温度升高,或者是由于水分子簇大小的改变,体液的运输能力提高所致。含白云石的碳酸盐岩作为一种重要的红外辐射材料,相关研究十分有限,主要集中于两个方面:①是确定了其主要矿物组成为白云石和方解石(刘畅等, 2012);②是对其作用于人体的一些基本现象进行了解释,但相关理论机制仍不清楚(Tian *et al.*, 2003)。

综上所述,本文以含白云石天然碳酸盐岩为对象,利用 X 射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)进行矿物学表征,采用红外吸收光谱(IR)和红外发射光谱(ϵ -FTIR)研究其光谱特征。结合黑体辐射相关

定律,在 80℃ 时、400 ~ 2 000 cm^{-1} 范围内,研究含白云石天然碳酸盐岩及主要组成矿物的红外发射光谱和发射率大小,探讨影响该碳酸盐岩红外辐射性能的因素,为进一步研究与之类似岩石的红外发射光谱提供相关理论基础。

1 实验样品与方法

1.1 样品来源及制备

样品为产自我国某地的含白云石天然碳酸盐岩,白云石和方解石购买自北京伊诺凯科技有限公司,石英来自北京大学地球与空间科学学院,将获得样品的进行破碎研磨过 200 目筛后备用。

1.2 物相分析

X 射线衍射分析在 X'Pert Pro 型衍射仪(荷兰 PANalytical 公司)上完成。Cu 靶的工作电压为 40 kV,管流 40 mA, Ni 滤波片将 $\text{CuK}\beta$ 滤掉产生 $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 和 $\text{K}\alpha_2$ ($\lambda = 0.154\ 44\ \text{nm}$) 特征 X 射线。2 θ 扫描范围为 5° ~ 85°,步长 0.02°,每步停留时间 0.25 s。利用 Highscore Plus 软件(version 4.6.1)进行卡片的检索物相的鉴定。

拉曼光谱分析在 inVia Reflex(英国 Renishaw 公司)上完成。采用激发波长为 532 nm 的拉曼光谱仪,激光发射功率为 50 mW,狭缝宽度为 65 μm ,50 倍 Leica 物镜。实验采用静态光栅,样品单次扫描时间为 30 s,累计次数为 20 次,测量误差 $\pm 1\ \text{cm}^{-1}$,数据获取范围为 50 ~ 1 300 cm^{-1} 。

1.3 粒度分析

将研磨后的碳酸盐岩用 NKT6100-C 湿法粒度仪进行粒度分析。NKT6100-C 采用进口光纤半导体激光器和国际最先进的 Mie 氏散射原理和会聚傅里叶变换光路。测试范围 0.1 ~ 1 250 μm ,准确性误差小于 1%,重复性误差小于 0.5%(均为国家标准样品 D50 值)。

1.4 光谱分析

红外光谱分析测试在 LUMOS(德国 Bruker 公司)上完成,采用傅里叶红外光谱仪,配备 ZnSe 分束器, MCT 检测器,分辨率 4 cm^{-1} 。样品及背景扫描次数为 128 次,数据获取范围 600 ~ 4 000 cm^{-1} 。

热红外发射光谱分析在 TENSOR 系列研究级傅里叶变换红外光谱仪 VERTEX70V(德国 Bruker 公司)上完成,采用 RockSolid™ 永久准直高性能干涉仪,标准的光谱分辨率优于 0.4 cm^{-1} ,信噪比优于

50 000: 1,波数精度为 0.005 cm^{-1} ,透光率准度 0.07% T。使用高性能无油真空泵快速抽取真空,提高微弱信号的检出能力。样品扫描次数为 128 次,数据获取范围在 400 ~ 2 000 cm^{-1} 。为提高信噪比将测试温度设置为 80℃,加热台对样品持续加热使其受热均匀,待温度稳定 10 min 后进行测试,以获得样品的发射谱图和单个信号随波数变化的函数。

2 结果

2.1 X-射线衍射分析

图 1 显示了碳酸盐岩及主要组成矿物的 X 射线衍射分析结果。其中,图 1a 中的 3 个最强峰位于 30.9°、41.1° 和 51.0°,分别对应了三方晶系白云石(104)、(11-3)、(11-6)面网(JCPDS 84-1208),半定量分析结果为 70%;位于 29.4°、48.5° 和 47.5° 的 3 个最强衍射峰,分别对应(104)、(116)和(018)面网,指示样品中含有三方晶系方解石(JCPDS 81-2027),半定量分析结果为 25%;图 1a 中位于 26.7°、20.9° 和 50.2° 的 3 个最强衍射峰,分别对应三方晶系石英(011)、(100)、(11-2)面网(JCPDS 85-0795),半定量分析结果为 5%。此外,对本次实验中获取的白云石、方解石和石英均进行了 XRD 分析,图 1b 显示样品属于三方晶系白云石,图 1c 和图 1d 分别代表六方晶系方解石和六方晶系石英,结果显示均为纯矿物。

2.2 拉曼光谱

拉曼光谱结果显示,样品中出现了 1 094 ~ 1 096 cm^{-1} 、1 082 ~ 1 084 cm^{-1} 尖锐的峰(图 2a ~ 2c),其中,171、290 和 1 096 cm^{-1} 与白云石的特征峰位相一致(Farmer, 1974; Nicolas *et al.*, 1976)(图 2a),最强峰 1 096 cm^{-1} 代表 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动,位于低频端且峰形相对较宽的两个次强峰 290 cm^{-1} 和 171 cm^{-1} 均代表白云石晶格的内部振动(Herman *et al.*, 1987)。与白云石的拉曼振动模式所类似,1 084 cm^{-1} 代表方解石中 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动,167 cm^{-1} 和 267 cm^{-1} 归属于 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的晶格内振动,711 cm^{-1} 与 CO_3^{2-} 面内弯曲对称振动模式相吻合(Gunasekaran *et al.*, 2006)(图 2b)。此外,样品中还出现了波数为 462 ~ 464 cm^{-1} 的峰(图 2c ~ 2d),与石英特征性 Si—O 键伸缩振动模式吻合(Ostroumov *et al.*, 2002)。图 2c 中,218、397 cm^{-1} 峰位的出现与针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)的特征性振动模式吻合,分别

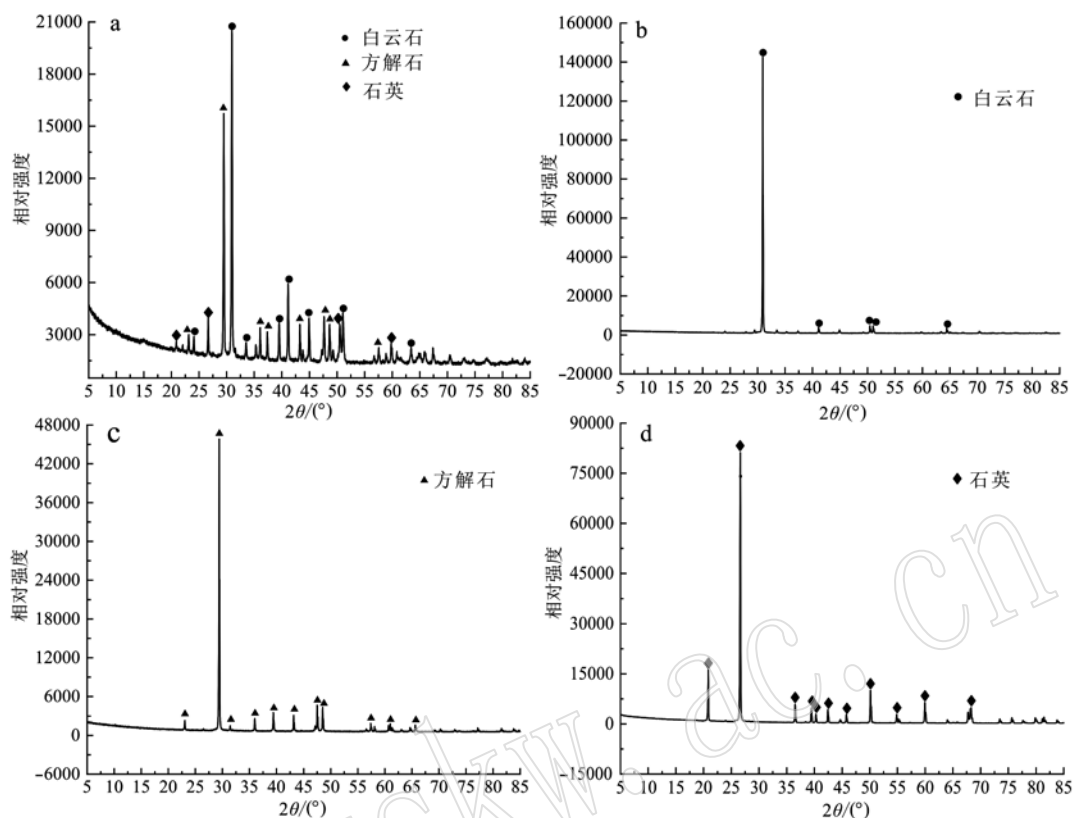


图1 样品的X射线衍射分析结果
Fig. 1 Powder X-ray diffraction pattern of samples

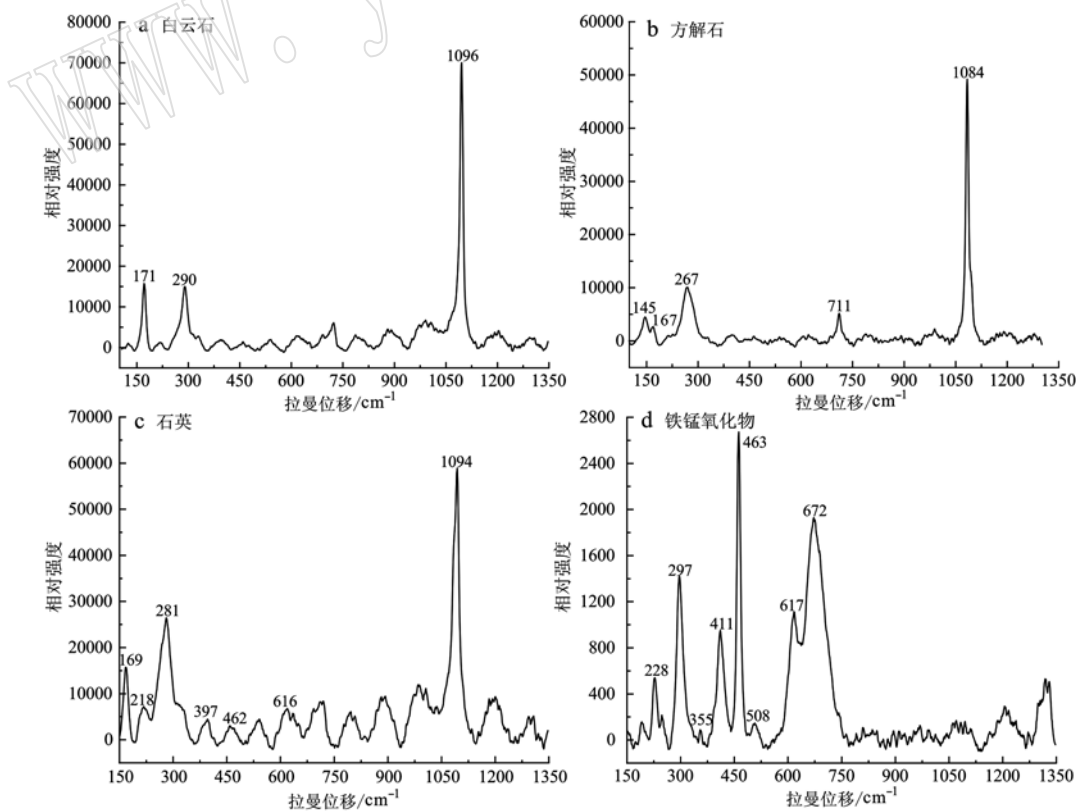


图2 含白云石碳酸盐岩的微区拉曼光谱
Fig. 2 Micro-Raman spectra obtained for dolomitic carbonate rock

属于 Fe—O 键伸缩振动和 Fe—O—Fe/OH 键伸缩振动模式;图 2d 中 297、411 和 617 cm^{-1} 位置出现 3 个尖锐的谱峰,对比常见铁氧化物矿物的拉曼光谱 (Legodi and Waal, 2007),发现与赤铁矿 Fe—O 键弯曲振动和 O—Fe—O 键伸缩振动模式相吻合。此外,672 cm^{-1} 的出现可能与锰氧化物的形成有关 (Malavasi *et al.*, 2002)。

2.3 红外吸收光谱

由于红外光谱高的灵敏度,易于获得分子的结构信息,在研究矿物的过程中显示出优越性 (Frost *et*

al., 2008; Cheng *et al.*, 2010)。对比常见的碳酸盐岩矿物的红外吸收光谱,在 1 420 ~ 1 450 cm^{-1} 、870 ~ 890 cm^{-1} 、700 ~ 720 cm^{-1} 和 1 000 ~ 1 100 cm^{-1} 显示出 4 个显著的吸收峰,这些吸收峰的位置对于碳酸盐矿物的鉴定具有重要意义 (Adler and Kerr, 1963; Gaffey, 1986)。显微红外分析结果显示,位于 728、879 和 1 433 cm^{-1} 尖锐的吸收峰代表了白云石的特征峰位 (Gunasekaran *et al.*, 2006) (图 3a)。其中,1 433 cm^{-1} 的最强峰归属于 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动模式 (Huang and Kerr, 1960),次强峰 879 cm^{-1}

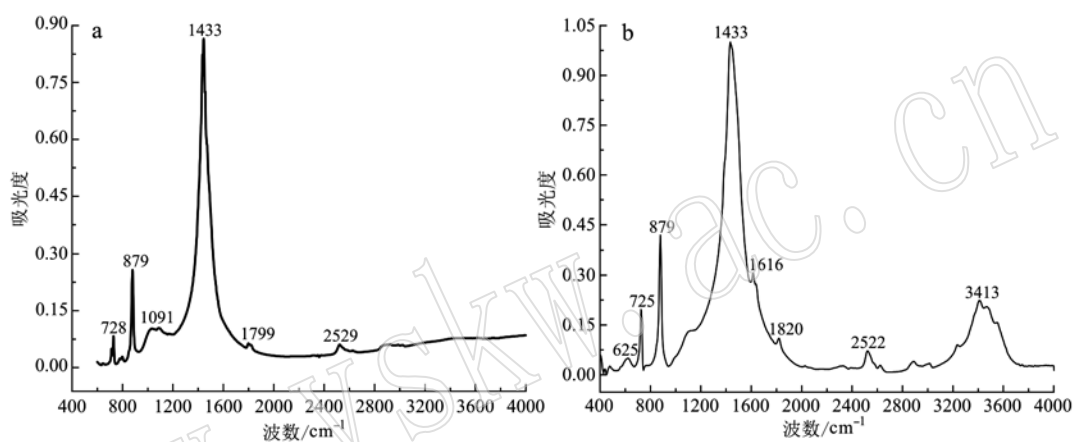


图 3 样品的红外吸收光谱

Fig. 3 Infrared absorption spectra of samples

与 CO_3^{2-} 的反对称变形振动相符合 (Moenke, 1974), 728 cm^{-1} 代表了 CO_3^{2-} 的对称振动模式,1 799 cm^{-1} 被认为是 CO_3^{2-} 对称伸缩振动与弯曲振动的合频峰,而 2 529 cm^{-1} 则代表了面外弯曲振动的倍频峰与面内弯曲振动峰位的合频峰 (Gaffey, 1986; Gunasekaran *et al.*, 2006) (图 3a)。此外,1 091 cm^{-1} 处微弱的吸收峰与石英中 Si—O—Si 的反对称伸缩振动相关 (陈和生等, 2011)。图 3b 显示出纯白云石的红外吸收光谱与天然碳酸盐中白云石的红外活性振动模式的高度一致性,进一步表明白云石是该碳酸盐岩主要存在物相。

2.4 红外发射光谱

2.4.1 发射率与辐射能量谱

在不同的波长范围内,发射率的大小对应于一个独立的辐射函数 $\varepsilon(\lambda)$ (King *et al.*, 2004): $\varepsilon = \int_0^\infty \varepsilon(\lambda) W_\lambda d\lambda / \int_0^\infty W_\lambda d\lambda = \int_0^\infty \varepsilon(\lambda) W_\lambda d\lambda / \sigma T^4$ 式中 λ 代表波长 (nm), σ 是 Stefan Boltzmann 常数, T 为绝对温度 (K), $\varepsilon(\lambda)$ 为辐射源的光谱发射率,式

中分子代表了在 80℃、400 ~ 2 000 cm^{-1} 样品的总辐射能量 (图 4),分母则为黑体的总辐射能量,二者的比值即可求得各矿物及不同粒度下的发射率,如表 1 和表 2 所示。对比该碳酸盐岩和其主要组成矿物的红外发射率值,发现碳酸盐岩的发射率最高,其次为白云石、方解石,石英具有最低发射率。表 2 中显示出不同粒度下碳酸盐岩红外发射率的差异性,在 58.92 ~ 12.36 μm 范围内,粒度越小,发射率值相对越高,12.36 μm 时有最高发射率 1.006;在 12.36 ~ 7.56 μm 范围内,粒度越小,发射率值相对越低。

2.4.2 发射光谱分析

Kirchhoff 和 Beer-Lambert 定律将吸收光谱和发射光谱建立起了联系,可以通过吸收光谱中峰的振动模式来对发射光谱进行定性解析 (高鸿锦等, 1987),但由于剩余反射带对辐射的阻抑作用和极性振动的非谐性,这些发射带并不对应基频振动的强吸收带,而对应中等吸收强度的二声子组合吸收带或包括三、四等多声子组合吸收带 (王宝明等, 1983)。

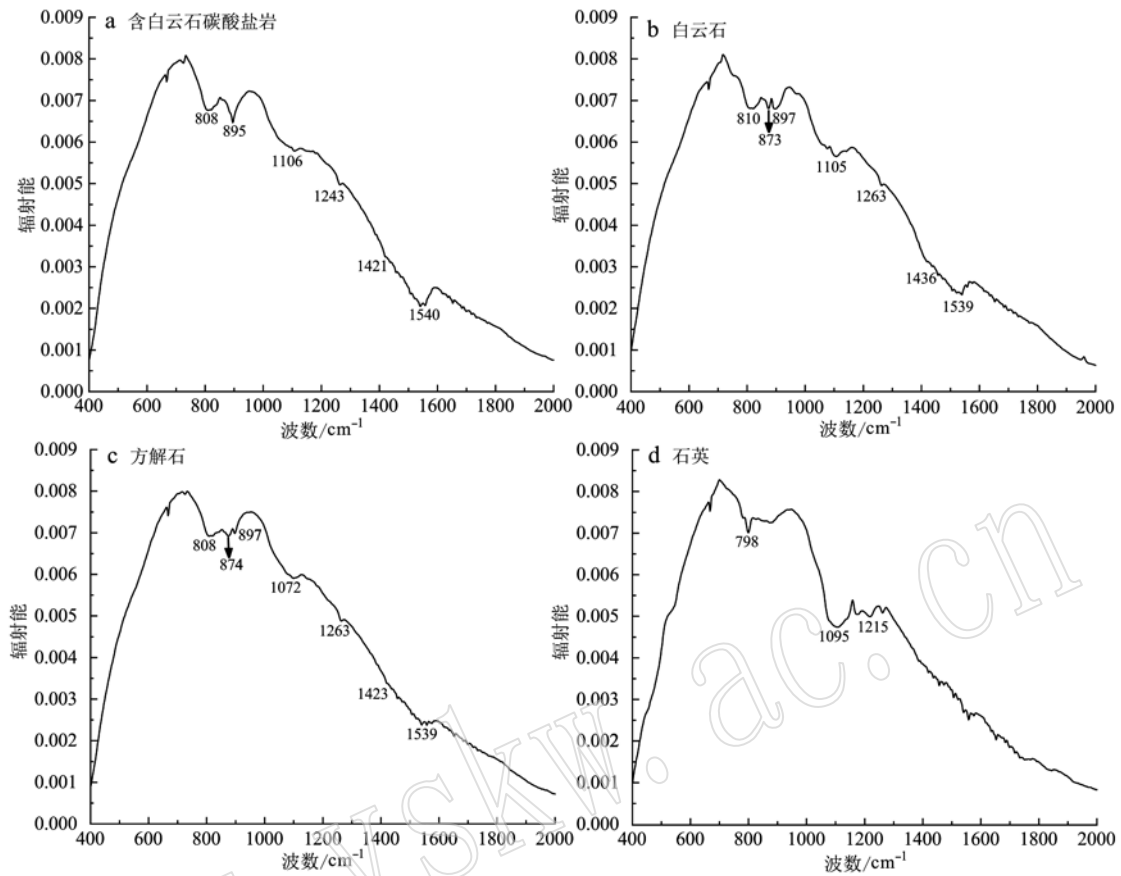


图4 碳酸盐岩及主要组成矿物在80℃的红外辐射能量谱

Fig. 4 Infrared radiation energy spectra of samples

表1 含白云石碳酸盐岩及主要组成矿物在80℃下的发射率

Table 1 Emissivity of samples at 80℃

样品名称	碳酸盐岩	白云石	方解石	石英
发射率	1.010	1.000	0.997	0.958

表2 不同粒度的碳酸盐岩在80℃的发射率值

Table 2 Emissivity of different particle sizes of carbonate rock at 80℃

粒度/ μm	58.92	31.57	12.36	9.89	7.56
发射率	0.996	1.002	1.006	0.990	0.983

矿物的热红外发射光谱中出现的吸收峰与晶体内部结构具有不同的化学键相吻合,而矿物内部结构的热红外发射光谱带的分配是基于红外吸收光谱带的分配(Stubican and Roy, 1961; Bates, 1978; Frost *et al.*, 2008)。

总体看来,碳酸盐岩吸收光谱中的吸收峰强于发射光谱的发射带,吸收峰的峰形尖锐,半高宽很窄

(图3a),而辐射谷和发射带均位于一个较宽的范围(图4a,5a)。结合X射线衍射结果,含白云石碳酸盐岩的主要组成矿物为白云石和方解石,而碳酸盐矿物的红外光谱由碳酸根离子振动模式及晶格振动模式共同构成,由于金属阳离子的振动一般位于低频区,所以 CO_3^{2-} 的内振动模式决定了碳酸盐矿物红外光谱的基本轮廓(Farmer, 1974)。因此,样品红外发射光谱中发射带的形成主要与 CO_3^{2-} 的振动相关,两个明显的特征性强发射带分别位于 $1342 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ 和 $928 \sim 1327 \text{ cm}^{-1}$ (图5a),揭示了样品为典型的碳酸盐矿物(Moenke, 1974)。其中, 1431 cm^{-1} 处的最强发射谷处有最低发射率0.87,代表阴离子团 CO_3^{2-} 内部C—O键的伸缩振动, 1170 cm^{-1} 和 1261 cm^{-1} 2个次要发射谷处发射率为0.92,代表了C—O键的弯曲振动模式峰位(Christensen *et al.*, 2000)。此外,在 $551 \sim 769 \text{ cm}^{-1}$ 和 $769 \sim 882 \text{ cm}^{-1}$ 有2个相对较窄的次要发射带。其中, 898 cm^{-1} 可能与碳酸盐矿物中C—O键的变形振动相关(Christensen

et al., 2000)。白云石和方解石的发射光谱比较相似(图5b、5c),由C—O键的伸缩振动所导致的最强发射带出现的范围也位于 $1\ 342 \sim 1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ 。其中,白云石的最低发射率为0.79位于 $1\ 541\ \text{cm}^{-1}$,方解石的最低发射率为0.81位于 $1\ 431\ \text{cm}^{-1}$ 。石英的发射光谱呈现较大的差异,最强发射带位于 $950 \sim$

$1\ 275\ \text{cm}^{-1}$ (图5d),属于Si—O非对称伸缩振动,在 $1\ 117\ \text{cm}^{-1}$ 处有最低发射率0.73。对比碳酸盐岩及其主要组成矿物的辐射能量谱,辐射谷的范围与发射谱中的发射带几乎呈现一致的变化趋势(图4,图5),表明低发射率的形成与辐射能量谱中的辐射谷联系密切。

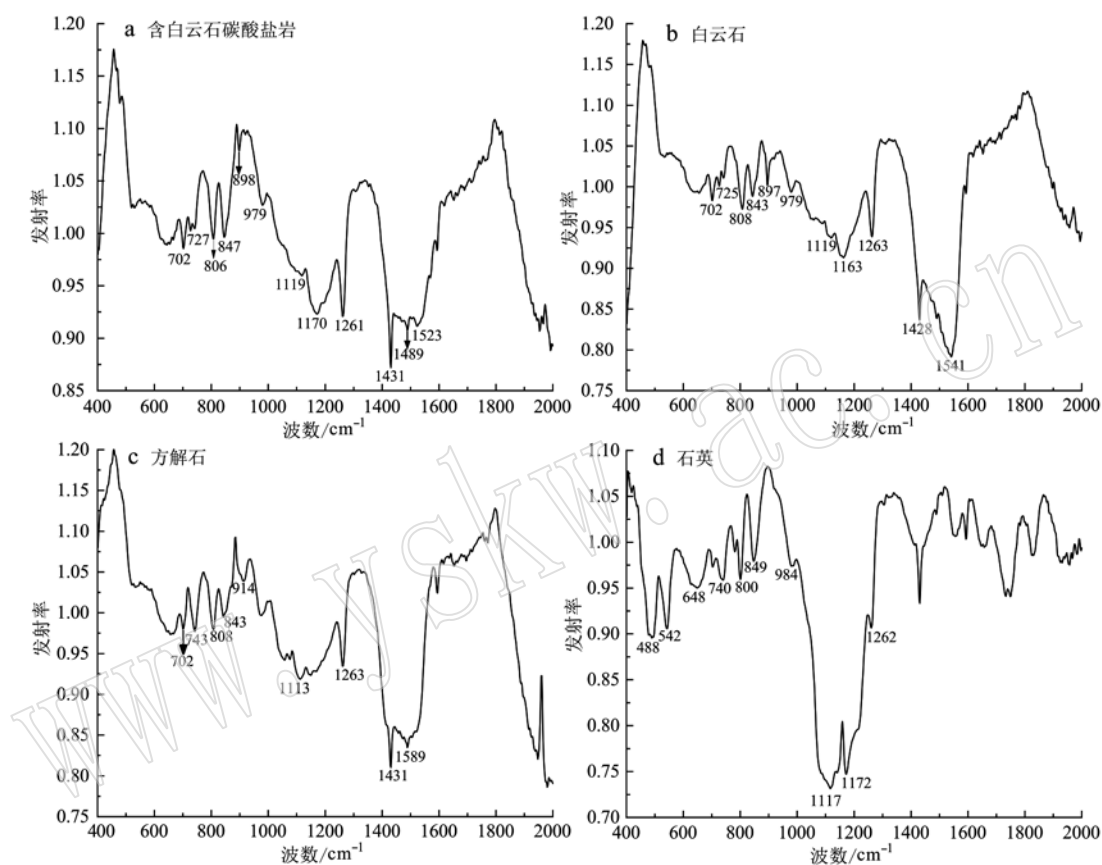


图5 样品的红外发射光谱

Fig. 5 Infrared emission spectroscopy of quartz samples

3 讨论

3.1 矿物组成

结合XRD分析结果,本次研究的含白云石天然碳酸盐岩由70%的白云石、25%的方解石和5%的石英组成。红外发射光谱和辐射能量谱显示白云石在单矿物中具有最高发射率,且最为接近碳酸盐岩,方解石次之,石英最低。因此,本文推测该碳酸盐岩具有良好的辐射性能的原因之一是由于含有大量的白云石和方解石,这两种矿物具有高的发射率,是碳酸盐岩红外辐射的主要贡献者。此外,白云石和方解石在热力学性质上均表现出高的热容,白云石在

300 K时热容为 $154.25\ \text{J/mol} \cdot \text{K}$,白云石热容与温度之间的关系曲线表明随着温度升高,热容不断增加(Korabelnikov, 2018)。且白云石的热容高于多数硅酸盐矿物和同类型碳酸盐矿物(Jacobs *et al.*, 1981; Robinso and Hans, 1983; Bissengaliyeva *et al.*, 2012)。Staveley和Linford(1969)对方解石的热容进行了计算,其热容在353 K为 $90.24\ \text{J/mol} \cdot \text{K}$ 。本质上而言,晶格内部热振动将导致物质热容的变化,一定的温度范围内,在不破坏晶格内部结构时升高温度将会加快晶格内部热振动而有利于物质热容的增加(龙毅, 2009)。晶体内部声子热振动理论揭示了物质内部的热辐射与声子的振动密切相关。当异号离子间位移相反时构成了电偶矩极子,在振动

过程中其偶极矩发生周期性的变化将发射电磁波,其强度取决于振幅的大小(阎守胜, 2003)。声子的热振动导致了热辐射和热容的变化,高的热容代表相同温度范围内吸收的能量会增多,最后辐射的能量也会相应的增加。因此,本文推测白云石和方解石高的含量以及热容是导致该天然碳酸盐岩良好辐射性能的主要原因之一。

3.2 平均粒径

材料的颗粒直径对热辐射传播有一定的影响(Feng *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2011)。前人对黑色电气石红外辐射性能的研究发现,矿物颗粒的平均粒径与红外法向比辐射率之间呈现负相关关系,可能是由于粒径减小比表面积增加导致红外辐射提高(冀志江等, 2004; 屈倩倩, 2010)。本文实验结果表明,粒径在 58.92 ~ 12.36 μm 范围内,随着平均粒径减少,样品的发射率逐渐增加,12.36 ~ 7.56 μm 随着平均粒径的减小,样品发射率降低,这可能是由于颗粒直径接近于辐射波长 400 ~ 2 000 cm^{-1} (5 ~ 25 μm) 发生了米氏散射(Wiscombe, 1980),表现出较强的散射特性,增大了热辐射衰减,有效降低了热辐射,从而导致发射率相对减少。根据 Zhao 等(2013)在沿 SiO_2 气凝胶中掺入不同直径 SiC 颗粒的研究,结果表明在温度为 900 K 时,直径为 4 μm 的 SiC 颗粒产生的红外消光效果最明显,能够显著降低材料的辐射传热,提高隔热效果,有效降低热辐射。证明当材料颗粒的粒径在一定的范围内时,热辐射会随颗粒直径的减小而减小,并且会出现一个明显的相对低的热辐射效应。因此,若要提高材料的热辐射性能,应该控制其粒径在一定的范围内。据此推测平均粒径也是影响样品发射率高低的另一因素。

3.3 内部化学键的振动模式

基于含白云石碳酸盐岩的红外吸收光谱及发射光谱,探究 CO_3^{2-} 内部化学键的振动模式对其红外辐射性能的影响。红外发射光谱中,吸收峰是和阳离子三次、四次和六次配位的晶格振动相关联的,这些大多数是解耦的(Moenke, 1974),碳酸盐中 +4 价的 C 和 O 存在三次配位,与地壳中常见的硅酸盐矿物相比较, +4 价的 Si 和 O 是四次配位,碳酸盐中强的 C—O 键以及 C 相对于 Si 具有更低的质量导致 C—O 键的振动频率相对于 Si—O 键更高(Michalski *et al.*, 2006)。因此, C—O 键的伸缩振动峰与 Si—O 键相比较出现在了一个更高的波数,对应高的能量(图 4, 图 5)。从碳酸盐岩、白云石和方解石的发射

光谱中显示, C—O 键强的伸缩振动均对应了最低的发射率,最强发射带位于 1 342 ~ 1 580 cm^{-1} , 对比石英的发射光谱,最强发射带范围位于 950 ~ 1 275 cm^{-1} 。计算结果进一步显示,宽的辐射谷范围对应了低的发射率,从能量的角度来看,当辐射的能量被矿物所含化学键的振动所吸收将会导致某个波长范围的能量降低,则会出现低的发射率值。因此可以推测碳酸盐岩中白云石和方解石中 CO_3^{2-} 内部 C—O 键的振动也是影响其红外发射性能的另一重要因素,发射带范围越窄,化学键振动吸收的能量更少,辐射的能量将会增多。

4 结论

(1) 含白云石天然碳酸盐岩的主要组成矿物为 70% 的白云石、25% 的方解石和 5% 的石英。碳酸盐岩、白云石、方解石和石英的发射率依次减少(1.010、1.000、0.997、0.958),白云石高的热容有利于提高碳酸盐岩整体的热辐射性能,是其红外辐射性能的主要贡献者。

(2) 粒径对含白云石天然碳酸盐岩的红外辐射性能也有一定影响,在所测粒径范围内,发射率呈现先增大后减小的变化。因此,可以通过控制材料的粒径来提升其红外辐射性能。

(3) 碳酸盐岩发射率的高低还可能与辐射能量谱中最强发射带的范围有关,范围越窄,化学键吸收的能量越少,对应的发射率越高,反之,则对应的发射率越低。

References

- Adler H H and Kerr P F. 1963. Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals[J]. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 48(7~8): 839~853.
- Bagnato G. 2012. Far infrared emitting plaster in knee osteoarthritis: a single blinded, randomised clinical trial[J]. *Reumatismo*, 64(6): 388~394.
- Bates J B. 1978. Infrared Emission Spectroscopy[M]. *Fourier Transform Infrared Spectra*, 99~142.
- Bissengaliyeva M R, Gogol D B, Taimassova Sh T, *et al.* 2012. Experimental determination of thermodynamic characteristics of smithsonite [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 51(8): 31~36.
- Chen Hesheng, Sun Zhenya and Shao Jingchang. 2011. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2 [J]. *Bulletin of*

- the Chinese Ceramic Society, 30(4): 934 ~ 937 (in Chinese with English abstract).
- Cheng H, Frost R L, Yang J, *et al.* 2010. Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 77(5): 1 014 ~ 1 020.
- Christensen P R, Bandfield J L, Hamilton V E, *et al.* 2000. A Thermal Emission Spectral Library of Rock-Forming Minerals[M]. *The Victory of the Gospel: Morgan & Scott*, 9 735 ~ 9 739.
- Dong Faqin, He Dengliang and Yuan Changlai. 2005. The environmental functional property and trends of application of tourmaline[J]. *Functional Material*, 36(10): 1 485 ~ 1 488 (in Chinese with English abstract).
- Farmer V C. 1974. *The Infrared Spectra of Minerals*[M]. Mineralogical Society Monograph.
- Feng J, Chen D, Ni W, *et al.* 2010. Study of IR absorption properties of fumed silica-opacifier composites[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(9 ~ 10): 480 ~ 483.
- Frost R L, Martens W N, Wain D L, *et al.* 2008. Infrared and infrared emission spectroscopy of the zinc carbonate mineral smithsonite[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 70(5): 1 120 ~ 1 126.
- Gaffey S J. 1986. Spectral reflectance of carbonate minerals in the visible and near infrared (0.35 ~ 2.55 microns); calcite, aragonite, and dolomite[J]. *American Mineralogist*, 71(1 ~ 2): 151 ~ 162.
- Gao Hongjin, Lu Weiqin and Cheng Dai. 1987. Infrared emission spectroscopy of organic compounds[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 7(3): 26 ~ 32 (in Chinese with English abstract).
- Geng Yinxun, Huo Zhiying and Ding Li. 2003. Application of traditional Chinese acupuncture in rehabilitation medicine[J]. *Chinese Journal of Rehabilitation*, 7(11): 1 744 (in Chinese).
- Gunasekaran S, Anbalagan G and Pandi S. 2006. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(9): 892 ~ 899.
- Guo Changqing, Han Senning, Xiao Hong, *et al.* 2012. *Graphic Illustration of Bian-Stone Therapy*[M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press (in Chinese).
- Hale G M and Querry M R. 1973. Optical constants of water in the 200-nm to 200- μm wavelength region[J]. *Applied Optics*, 12(3): 555 ~ 563.
- Hamilton V E. 2000. Thermal infrared emission spectroscopy of titanium-enriched pyroxenes[J]. *Journal of Geophysical Research*, 108(E8): 9 701 ~ 9 716.
- He Dengliang and Dong Faqin. 2006. The environmental functional property of tourmaline and the trends of application[J]. *China Nonmetallic Mineral Industry Guide*, 36(1): 10 ~ 14 (in Chinese with English abstract).
- Herman R G, Bogdan C E, Sommer A J, *et al.* 1987. Discrimination among carbonate minerals by Raman Spectroscopy Using the Laser Microprobe[J]. *Applied Spectroscopy*, 41(3): 437 ~ 440.
- Hiroo, Katsuhei M, Yukio N, *et al.* 1982. High efficiency Infrared Radiant Using Transitional Element Oxide[J]. *Journal of Japanese Ceramic Society*, 90(7): 373.
- Huang C K and Kerr P F. 1960. Infrared study of the carbonate minerals [J]. *Am. Mineral*, 45(3 ~ 4): 311 ~ 324.
- Inoué S and Kabaya M. 1989. Biological activities caused by far-infrared radiation[J]. *International Journal of Biometeorology*, 33(3): 145 ~ 150.
- Jacobs G K, Kerrick D M and Krupka K M. 1981. The high-temperature heat capacity of natural calcite (CaCO_3) [J]. *Physics & Chemistry of Minerals*, 7(2): 55 ~ 59.
- Ji Zhijiang, Jin Zongzhe, Liang Jinsheng, *et al.* 2004. The preparation and performance analysis of light glass-based composite[J]. *Functional Material*, 35(21): 2 579 ~ 2 582 (in Chinese with English abstract).
- King P L, Ramsey M S, McMillan P F, *et al.* 2004. Laboratory Fourier Transform infrared spectroscopy methods for geologic samples[J]. *American Mineralogist*, 62(6): 57 ~ 91.
- Korabelnikov D V. 2018. Vibrational and thermal properties of oxyanionic crystals[J]. *Physics of the Solid State*, 60(3): 571 ~ 580.
- Legodi M A and de Waal D. 2007. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste[J]. *Dyes and Pigments*, 74(1): 161 ~ 168.
- Liu Chang, Hong Hanlie, Yin Ke, *et al.* 2012. Mineralogical characteristics of a kind of red stone needle[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 14(2): 19 ~ 24 (in Chinese with English abstract).
- Long Yi. 2009. *Physical Properties of Materials*[M]. Beijing: Higher Education Press (in Chinese).
- Loturco I, Abad C C, Nakamura F Y, *et al.* 2016. Effects of far infrared rays emitting clothing on recovery after an intense plyometric exercise bout applied to elite soccer players: a randomized double-blind placebo-controlled trial[J]. *Biology of Sport*, 33(3): 277.
- Lu G, Wang X D, Duan Y Y, *et al.* 2011. Effects of non-ideal structures and high temperatures on the insulation properties of aerogel-based composite materials[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(22 ~ 23): 3 822 ~ 3 829.
- Malavasi L, Galinetto P, Mozzati M C, *et al.* 2002. Raman spectroscopy of AMn_2O_4 ($A = \text{Mn, Mg and Zn}$) spinels[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4(15): 3 876 ~ 3 880.
- Michalski J R, Kraft M D, Sharp T G, *et al.* 2006. Emission spectroscopy of clay minerals and evidence for poorly crystalline aluminosilicates on Mars from Thermal Emission Spectrometer data[J]. *Journal of Geophysical Research Planets*, 111(E3): 162 ~ 177.

- Moenke H H W. 1974. Vibrational spectra and the crystal-chemical classification of minerals[A]. Farmer V C. The Infrared Spectra of Minerals[C]. Mineralogical Society, London, 111 ~ 118.
- Nicola J H, Scott J F, Couto R M, *et al.* 1976. Raman spectra of dolomite [CaMg(CO₃)₂][J]. Physical Review B, 14(10): 4 676.
- Ostroumov M, Faulques E and Lounejeva E. 2002. Raman spectroscopy of natural silica in Chicxulub impactite, Mexico[J]. Comptes Rendus Geoscience, 334(1): 21 ~ 26.
- Pan Ruzong, Deng Weilin and Qian Jinfu. 1991. Discussion on the approaches for developing high quality infrared radiation materials[J]. Journal of Infrared and Millimeter Wave, 10(4): 312 ~ 315(in Chinese).
- Qu Qianqian. 2010. Study on the Infrared Radiation Properties of Lithium Tourmaline from Henan Province[D]. China University of Geosciences (Beijing)(in Chinese).
- Robinson G R and Haas J L. 1983. Heat capacity, relative enthalpy, and calorimetric entropy of silicate minerals; an empirical method of prediction[J]. American Mineralogist, 68(5): 541 ~ 553.
- Shui Anze, Cai Hongbing, Zhang Quansheng, *et al.* 2010. Study on preparation and properties of infrared radiant coatings with high emissivity[J]. Acta Intraocular Lens, 39(4): 1 008 ~ 1 013(in Chinese with English abstract).
- Staveley L A K and Linford R G. 1969. The heat capacity and entropy of calcite and aragonite, and their interpretation[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 1(1): 1 ~ 11.
- Stubican V and Roy R. 1961. Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates[J]. Am. Mineral., 46: 32 ~ 51.
- Tian Yuying, Yang Xiubin and Zhang Weibo. 2003. Preliminary investigation on effect of Bian-ston therapy on transcutaneous CO₂ emission on acupoints[J]. Chinese Acupuncture & Moxibustion, 23(11): 688 ~ 689.
- Wang Baoming, Su Dazhao and Zhang Guangyin. 1983. Radiation and mechanisms of infrared radiation of high emittance materials[J]. Journal of Infrared and Millimeter Wave, 2(1): 57 ~ 64(in Chinese with English abstract).
- Wang F, Liang J, Tang Q, *et al.* 2010. Preparation and far infrared emission properties of natural sepiolite nanofibers[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10(3): 2 017 ~ 2 022.
- Wiscombe W J. 1980. Improved Mie scattering algorithms[J]. Applied Optics, 19(9): 1 505 ~ 1 509.
- Xiong Y, Huang S, Wang W, *et al.* 2017. Properties and applications of high emissivity composite films based on far-infrared ceramic powder[J]. Materials, 10(12): 1 370.
- Yan Shousheng. 2003. Fundamentals of Solid State Physics[M]. Beijing: Higher Education Press(in Chinese).
- Yao J, Liu B and Qin F. 2009. Rapid temperature jump by infrared diode laser irradiation for patch-clamp studies[J]. Biophysical Journal, 96(9): 3 611 ~ 3 619.
- Zhang Y and Wen D. 2012. Infrared emission properties of RE (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Dy) and Mn co-doped CoO • 6 ZnO • 4 Fe₂O₄ ferrites[J]. Materials Chemistry and Physics, 131(3): 575 ~ 580.
- Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, *et al.* 2013. Optical and radiative properties of infrared opacifier particles loaded in silica aerogels for high temperature thermal insulation[J]. International Journal of Thermal Sciences, 70(3): 54 ~ 64.
- Zhu Ying, Ding Hongrui, Li Yan, *et al.* 2019. Study the middle and far infrared spectroscopy of characteristics of several common silicate minerals[J]. Acta Mineralogica Sinica, 39(4): 1 ~ 10(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 2011. 8种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报, 30(4): 934 ~ 937.
- 董发勤, 何登良, 袁昌来. 2005. 电气石的环境功能属性及应用[J]. 功能材料, 36(10): 1 485 ~ 1 488.
- 高鸿锦, 卢为琴, 成 岱. 1987. 有机化合物的红外发射光谱[J]. 光谱学与光谱分析, 7(3): 26 ~ 32.
- 耿引循, 霍之英, 丁 莉, 等. 2003. 中国传统砭术在康复医学中的应用[J]. 中国临床康复, 7(11): 1 744.
- 郭长青, 韩森宁, 肖 红, 等. 2012. 图解砭石疗法[M]. 北京: 中国医药科技出版.
- 何登良, 董发勤. 2006. 电气石的环境功能属性及应用研究动态[J]. 中国非金属矿工业导刊, 36(1): 10 ~ 14.
- 冀志江, 金宗哲, 梁金生, 等. 2004. 铁镁电气石的红外发射率研究[J]. 功能材料, 35(z1): 2 579 ~ 2 582.
- 刘 畅, 洪汉烈, 殷 科, 等. 2012. 一种红色砭石的矿物学特征研究[J]. 宝石和宝石学杂志, 14(2): 19 ~ 24.
- 龙 毅. 2009. 材料的物理性能[M]. 北京: 高等教育出版社.
- 潘儒宗, 邓尉林, 钱进夫. 1991. 高性能红外辐射材料研制途径探讨[J]. 红外与毫米波学报, 10(4): 312 ~ 315.
- 屈倩倩. 2010. 河南卢氏锂电气石及红外辐射性能研究[D]. 中国地质大学(北京).
- 税安泽, 蔡洪兵, 张全胜, 等. 2010. 高发射率红外辐射涂料的制备与性能研究[J]. 人工晶体学报, 39(4): 1 008 ~ 1 013.
- 王宝明, 苏大昭, 张光寅. 1983. 红外高辐射材料的辐射特性及辐射机制[J]. 红外与毫米波学报, 2(1): 57 ~ 64.
- 阎守胜. 2003. 固体物理基础[M]. 北京: 高等教育出版社.
- 朱 莹, 丁玆瑞, 李 艳, 等. 2019. 不同亚类硅酸盐矿物的中红外光谱学特征[J]. 矿物学报, 39(4): 1 ~ 10.