

前 言

随着现代科学技术的飞速发展，学科之间的相互渗透、相互促进，使地学在以往单纯描述的基础上大大向前迈进了一步，从定性进入了逐步定量的新阶段。尤其是近些年来，电子计算机以及新技术和新方法的引进、使用与推广，为各种测试技术的发展、新方法的提出、仪器设备的改进和更新换代奠定了坚实的基础。现在，应用矿物物理和现代矿物学、稳定同位素地球化学、矿物包裹体学的发展，为地质科研、生产提供了很多重要信息，提高了地质科学研究水平，加深了对地质体的认识，为地质找矿工作的发展开辟了新的途径。另外，在冶金、石油、化工、环保、材料、医学、公安等领域，也得到了广泛的应用。

目前，在地质系统，矿床地质研究所置有多种大型分析仪器，有的引进时间较早，在“消化、吸收”的基础上做了不少技术开发和应用推广的工作，获得了一些成绩，积累了一些经验和资料。

为了进一步向广大地质工作者及与地学有关的人员介绍、推广这些学科和技术、方法，使其得到更为广泛的应用和发展，矿床地质研究所科技处和《国外矿床地质》编辑部共同组织本所有关人员编写了本专辑。由于水平所限，谬误之处难免，敬请读者批评指正。

编者

一九八六年三月

目 录

矿物红外光谱及其应用.....	郭立鹤 (1)
穆斯堡尔谱学及其地质应用简介.....	吴功保 (19)
电子探针微区分析技术的地学应用.....	陈克樵 (51)
X射线粉晶衍射及其应用 简介.....	林兴源 王立本 (85)
透射电子显微术及其在矿物学中的应用浅介.....	王宗良 (103)
热分析方法及其应用简介.....	董 瑞 (166)
矿物包裹体及其温度、盐度、气液相成分的测定	魏家秀 马秀娟 程莱仙 陶恭益 周兴汉 (173)
稳定同位素技术方法及其在地学研究中的应用.....	刘裕庆 (219)

矿物红外光谱及其应用

郭立鹤

前言

电磁波的红外部分是W. Herschel于1800年发现的。红外光是指波长为0.77—1000微米范围的电磁波，其短波端与可见光的红光相接。人眼能见的光的最长波长是1微米左右，多数人只能见到0.7微米的左右的光。红外光在电磁波谱上的位置如图1所示。

通常把红外区按波长分为三段：波长0.77—2.5微米的称为近红外区，分子化学键振动的倍频、组合频和电子光谱出现在这一区段；波长2.5—25微米的称为中红外区，绝大多数化合物化学键的基频振动都出现在此区段，它在分子结构和组成分析中很重要，人们称某物质的红外光谱主要是指这一区段的光谱；波长为25—1000微米的称为远红外区，分子的一部分键振动、纯转动及晶格振动光谱在此区段出现。

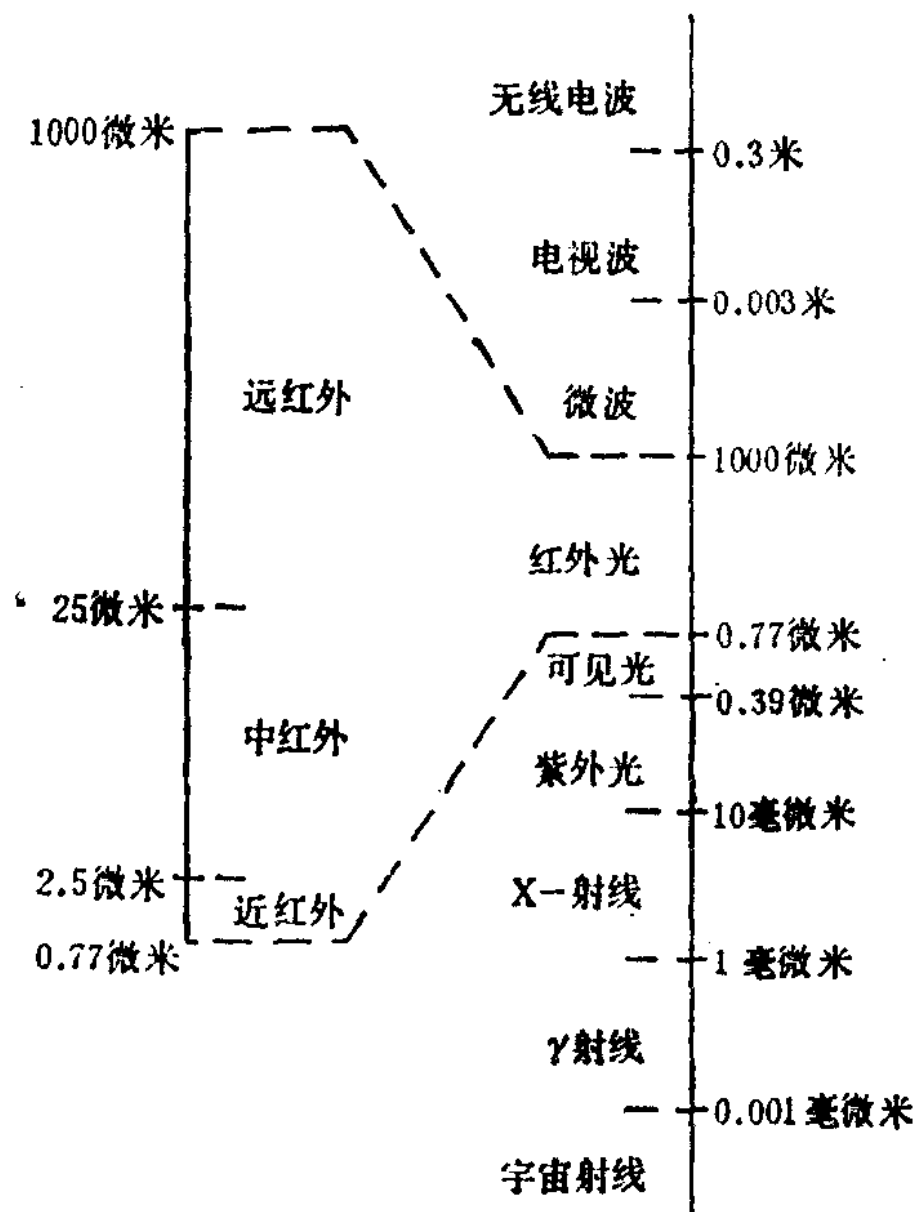


图1 红外光在电磁波谱上的位置

图2是高岭石的红外吸收光谱。图谱的横坐标表示波长，以微米作单位。目前多数红外光谱图的横坐标用波数表示。波数是以厘米表示的波长的倒数，记作 cm^{-1} ，其物理意义是单位厘米所含辐射波的数目。波数同波长、频率的关系是：

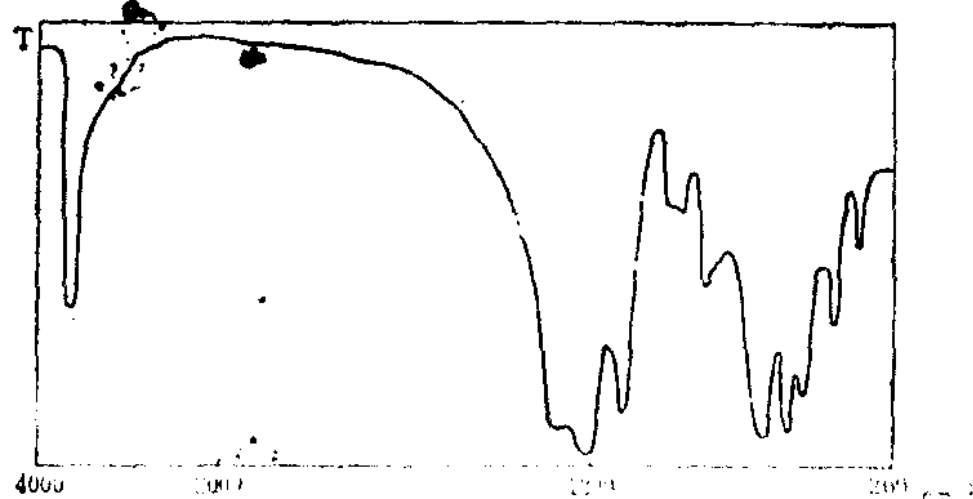


图2 高岭石的红外吸收光谱。T—透过率

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1 \times 10^4}{\lambda(\mu)} = \frac{\bar{\nu}}{C}$$

式中， ν 是波数， λ 是波长， $\bar{\nu}$ 是频率， C 是光速。波数这个单位可以直接与其它能量单位联系起来，即

$$1\text{cm}^{-1} = 2.869\text{Cal} = 1.24 \times 10^{-4}\text{eV} = 1.986\text{J}$$

所以，多数人采用波数作横坐标单位。

谱图的纵坐标表示辐射透过物质的百分率，即 I/I_0 。 I_0 是入射强度， I 是透射强度。也

可以用吸收百分率作图谱的纵坐标单位，定义为 $100-I/I_0$ 。

早在1905年，Coblentz即着手收集有机化合物的红外光谱，以作研究。二十年代到四十年代量子力学原理的建立及发展，奠定了分子光谱的理论基础。五十年代初，商品红外光谱仪问世。有机化合物的红外光谱研究迅速发展，并得到广泛应用。在无机领域内其研究、应用发展较慢，原因有三：

1. 多数有机分子可当作孤立的弱相互作用的实体进行研究，周围环境（相邻的键、基团等）的影响可以不予考虑。而无机分子则不能忽视分子间的各种相互作用，研究中困难较多，涉及的基本理论要深得多。

2. 早期红外谱仪的测量范围小，可以揭示绝大多数有机分子的主要光谱特征，而许多无机分子在此范围内甚至没有基本吸收谱带。

3. 五十年代初期，尚未找到理想的固体样品制备方法。

五十年代末期以后，由于大量天然及合成的无机分子借助于其它物理化学手段（X射线结构分析等）得到详细的研究，即使不进行深入的理论研究，也可以对晶体振动作一些定性解释。加上仪器性能改进，使无机红外光谱特别是矿物的红外光谱研究有较大进展。到目前为止，已有一千多种矿物作过红外光谱分析。已经可以通过一些近似计算方法对一定矿物的振动光谱作一些定性理论分析。随着技术的发展、资料的积累，红外光谱方法愈益受到人们的重视。红外光谱已成为鉴定矿物、研究类质同象关系、确定络阴离子结构、评价结晶构造、分析相变和混合物鉴定的主要方法之一。

我国在六十年代开始有人注意到红外光谱研究矿物的可能性。七十年代中期以后才正式开展矿物红外光谱分析工作。八十年代以来发展很快。目前，在地质、冶金、石油、煤炭、陶瓷、化工、核工业、建材、玻璃、水泥等有关部门已有三十多台红外光谱仪，其实验室主要从事矿物的红外光谱分析工作。

红外光谱原理及红外光谱仪

分 子 光 谱

组成物质的分子是在不停地运动着。分子运动所具之能量有四种：分子内部电子的运动能（ E_e ）；构成分子之原子的振动能（ E_v ）；整体分子的转动能（ E_r ）及分子的平动能（ E_t ）。除了平动能外，电子、振动、转动能都是量子化的。它们的变化不是连续的，只能取一些分立的、特定的值。也就是说，电磁辐射与分子相互作用时，只有当其能量与两个电子、振动或转动能级的能量差相当，分子才能产生相应的能级跃迁。这时分子就吸收或发射出一定频率的电磁辐射。也可以说，只有符合波尔频率条件（ $\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r = h\nu$ ），能量转变才会发生。分子受激发从低能级向高能级跃迁时，吸收电磁辐射；从高能级跳回低能级时，放出电磁辐射。

图3是简单双原子分子的能级示意图。A、B表示两个不同的电子能级； ν' 、 ν'' 表示处于不同电子能级的各振动能级； J' 、 J'' 表示在不同振动能级中包含的各种转动能级；数字0、1、2、3、……表示振动（转动）量子数，量子数越大，其能量越高。如图所示，分子的转动能级的能量间隔最小，能量差在0.05—0.0035eV；振动能级间隔较大，能量差为0.05—

1eV; 电子运动能级间隔最大, 其能量差为1—20 eV。

前已述及, 分子的量子化能量由电子能、振动能、转动能构成。故相应的分子光谱有三种: 电子光谱、振动光谱及转动光谱。电子能级跃迁要求有大的能量辐射去照射分子, 这是红外辐射力不能及的, 需要用紫外—可见光去辐射, 得到电子光谱。显然, 电子能级跃迁中伴随有振动、转动能级跃迁。用2.5—25微米红外光照射分子时, 可引起分子振动能级跃迁, 同时伴随有转动能级跃迁, 得到振动—转动光谱。将要讨论的红外光谱就属于这种光谱。分子转动能级跃迁所需能量较小, 用远红外光照射分子就能得到转动光谱。

能级间的跃迁服从一定的规律, 称为选律。转动能级的一种跃迁吸收一种频率的光子, 相应于一条谱线。不同种类跃迁得到不同频率的谱线。所以, 转动光谱是由彼此分开的一系列谱线组成。振动能级间每一种跃迁由于伴随着各种转动能级的改变, 得到由许多相距很远的谱线组成的一个谱带。电子能级跃迁伴随有振动、转动能级跃迁, 所以, 电子光谱由若干谱带系组成; 每个谱带系又由若干谱带组成。按理说, 分子的振动光谱中会出现许多转动谱线的精细结构。这种振—转光谱结构只能在气体光谱中出现。在凝聚态中, 分子转动受到阻碍或完全不动。在液态情况下, 转动结构已不清楚; 在晶体中, 则完全不存在了。

红 外 光 谱

红外光谱起因于分子振动能级间的跃迁。但并非所有分子振动形式都能用红外光谱观测到。

分子作为整体来看是呈电中性的。分子内的正、负电荷中心可以是重合的, 也可以是不重合的, 后者为极性分子。分子极性的大小可以用偶极矩来描述。设正、负电荷中心的电荷分别为 $+q$ 和 $-q$, 相距 d , 则偶极矩 μ 定义为: $\mu=qd$ 。

分子振动过程中若能引起偶极矩改变, 这种振动就是红外活性的。在分子振动过程中极化率发生变化, 则为喇曼活性振动。例如 H_2 、 O_2 、 N_2 等非极性分子无永久偶极, 振动时不引起电中心移动, 无红外吸收光谱。而 CO_2 分子虽无永久偶极, 但其部分振动能引起偶极矩改变, 成为红外活性振动; 有的则不引起偶极矩变化, 为非红外活性振动。

研究分子振动时, 总是把分子置于一个坐标系中。设分子位于直角坐标系中, 组成分子的每个原子都有三个运动自由度。一个由 n 个原子组成的分子就有 $3n$ 个自由度。其中有三个自由度是整个分子沿同一方向(x 、 y 或 z)平移, 不引起分子内部原子间相对位置的改变; 还有三个自由度是整个分子沿 x 、 y 、 z 轴转动, 也不引起分子内部原子间相对位置的变化。这两种分子运动同振动无关。所以, 真正的振动自由度为 $3n-6$ 。对于线型分子来说, 绕分子轴的转动毫无意义, 其振动自由度只有 $3n-5$ 个。这里指的是基频振动, 也称作简正振动或正则振动。

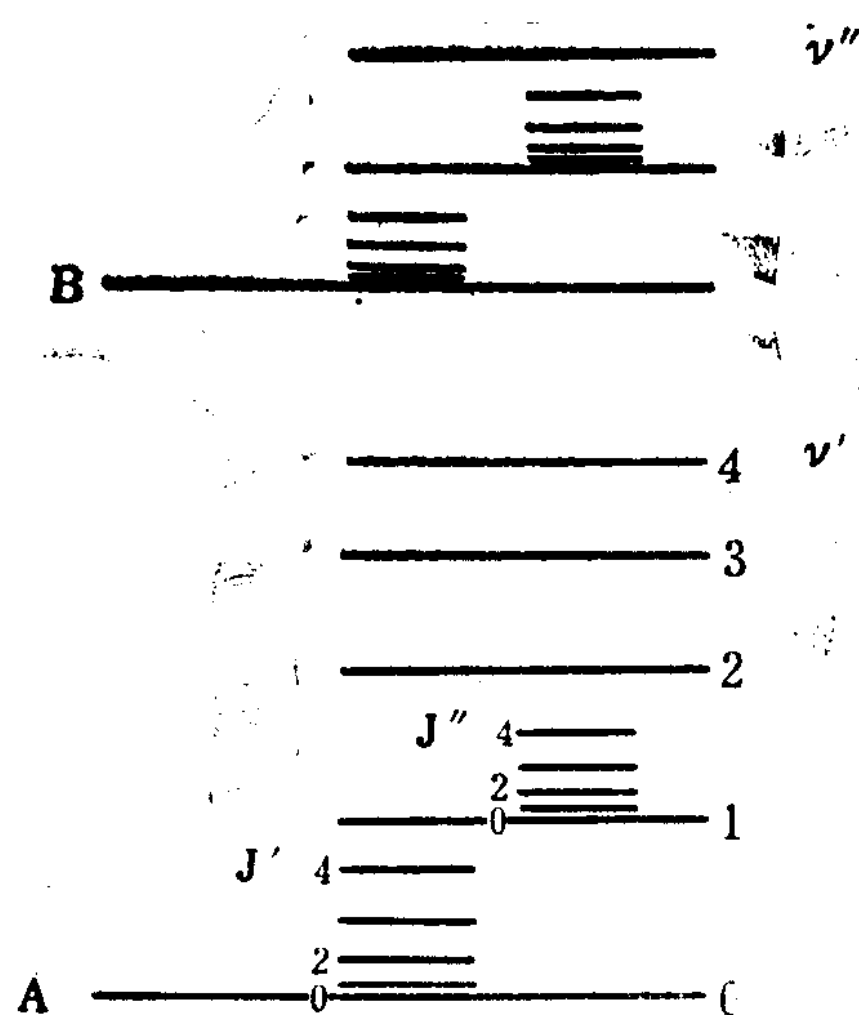


图3 双原子分子能级示意图

通过观察基频振动模式，可以得知简单分子振动活性。极性双原子分子振动既是红外活性的，又是喇曼活性的。非极性双原子分子的振动就不是红外活性的。对于多原子分子的偶极矩变化或极化率变化，单从基频振动模式有时难以很快判明，而应用群分析方法可直接解决这一问题。

分子振动可分为伸缩振动及弯曲振动。沿键方向的振动是伸缩振动，又叫键振动，它改变键长。伸缩振动又分为对称伸缩振动及非对称伸缩振动。垂直键方向的振动是弯曲振动，它使键角改变。弯曲振动依其与某一对称面的关系，分为面内弯曲振动及面外弯曲振动；依弯曲振动形式又可分为剪式、摆式、扭转等弯曲振动。

双原子分子的红外光谱

双原子分子的振动可以用弹簧系着的两个刚性小球的振动来近似地描述。两个原子在平衡位置附近的伸缩振动可近似地看作质量为 μ 的单个质点的简谐振动。应用量子力学计算，谐振子的总振动能是

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}) \quad (1)$$

式中 $v=0, 1, 2, \dots$ ，是振动量子数。从式(1)中可见，相邻的两个能级间的能量差是相等的，总是等于 $h\nu$ 。由于只有 $\Delta v = \pm 1$ 的跃迁是允许的，故谐振子的光谱中只有一条频率为 ν 的谱带。这个频率正好等于谐振子自身的频率 $\bar{\nu}_{\text{振}}$ ，即

$$\nu = \bar{\nu}_{\text{振}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

式中， c 为光速； k 为化学键力常数； μ 为折合质量。设 m_1, m_2 分别为两原子的质量，则 $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ 。从式(2)中可以看出，键能大的化学键有较高的振动频率，质量大的原子则有较低的振动频率。

双原子分子的实际振动情况常常不适合谐振子模型。当振子的振幅增大时，便不能把它当作谐振子。这时应对谐振子的总振动能加以修正

$$E_v = h\nu(v + \frac{1}{2}) - h\nu x(v + \frac{1}{2})^2 + \dots \quad (3)$$

式中 x 称为非谐振系数，表示分子振动的非谐性大小，而且 $\nu x \ll \nu$ 。

式(3)表明，非谐振子的能级不再是等距离的了，随着量子数增大相邻两个能级的差减小。在非谐振情况下， $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ 的跃迁都可能发射或吸收辐射。在光谱中不但可以见到基频，还可以有泛音出现。

双原子分子是线型分子，其振动自由度有 $3n - 5 = 3 \times 2 - 5 = 1$ 个。

三原子分子的红外光谱

线型三原子分子

线性三原子分子有 $3n - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$ 个振动自由度。以 CO_2 为例说明。

CO_2 分子有 C_{∞} 对称。图4是 CO_2 分子的基频振动。 ν_1 是对称伸缩振动，非红外活性，位于 1383 cm^{-1} 。 ν_2 是面内弯曲振动（相对于低平面的对称面），红外活性，位于 667 cm^{-1} 。 ν_3 是非对称伸缩振动，红外活性，位于 2349 cm^{-1} 。 ν_4 是面外弯曲振动（相对于低平面的对称面），红外活性，位于 667 cm^{-1} 。

每一基频振动对应有一个特征频率。在红外光谱上有一个相应的谱带。大多数化合物的红外吸收谱带与基频振动数并不完全一致。除了那些非红外活性的振动外（如 CO_2 的 ν_1 类型振动），几个基频振动频率完全相同，如 CO_2 的 ν_2 与 ν_4 振动，其频率完全相同，只是取向不同。这种现象叫做简并。显然，简并现象与分子的对称性有关，在高对称分子中，经常有简并出现，这是造成观测谱带减少的主要原因。反之，结构的畸变，使分子内部对称程度降低，导致位群分裂，又会使简并态解除，引起相应谱带分裂。

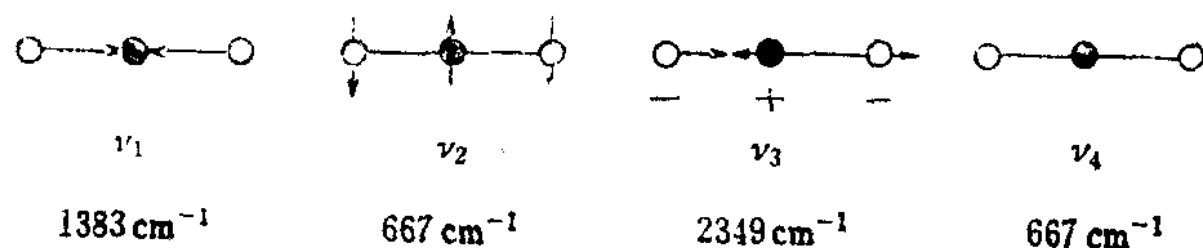


图4 线性三原子分子的基频振动

几个基频振动频率完全相同，如 CO_2 的 ν_2 与 ν_4 振动，其频率完全相同，只是取向不同。这样两种振动在红外光谱上只能观测到一个谱带。这种现象叫做简并。显然，简并现象与分子的对称性有关，在高对称分子中，经常有简并出现，这是造成观测谱带减少的主要原因。反之，结构的畸变，使分子内部对称程度降低，导致位群分裂，又会使简并态解除，引起相应谱带分裂。

非线性三原子分子

非线性三原子分子有 $3n-6=3\times 3-6=3$ 个振动自由度。例如 H_2O 。

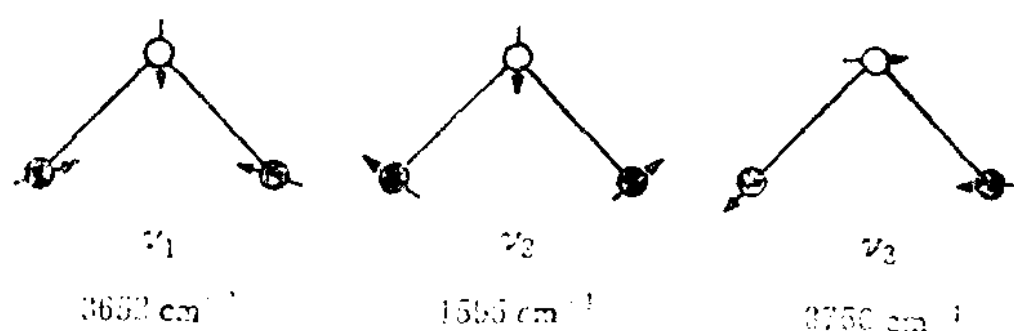


图5 水分子的基频振动

水分子有 C_{2v} 对称。图5是水分子的基频振动。 ν_1 为对称伸缩振动，非红外活性，位于 3652 cm^{-1} 。 ν_2 为剪式弯曲振动，红外活性，位于 1595 cm^{-1} 。 ν_3 是非对称伸缩振动，红外活性，位于 3765 cm^{-1} 。

多原子分子的红外光谱

四原子分子

四原子分子有 $3n-6=3\times 4-6=6$ 个振动自由度。例如 CO_3^{2-} 。

CO_3^{2-} 有 D_{3h} 对称。图6是 CO_3^{2-} 的基频振动。 ν_1 是对称伸缩振动，非红外活性，位于 1063 cm^{-1} 。 ν_2 是面外弯曲振动，红外活性，位于 879 cm^{-1} 。 ν_3 是非对称伸缩振动，红外活性，位于 1415 cm^{-1} ，是二重简并振动。 ν_4 是面内弯曲振动，红外活性，位于 680 cm^{-1} ，为二重简并振动。

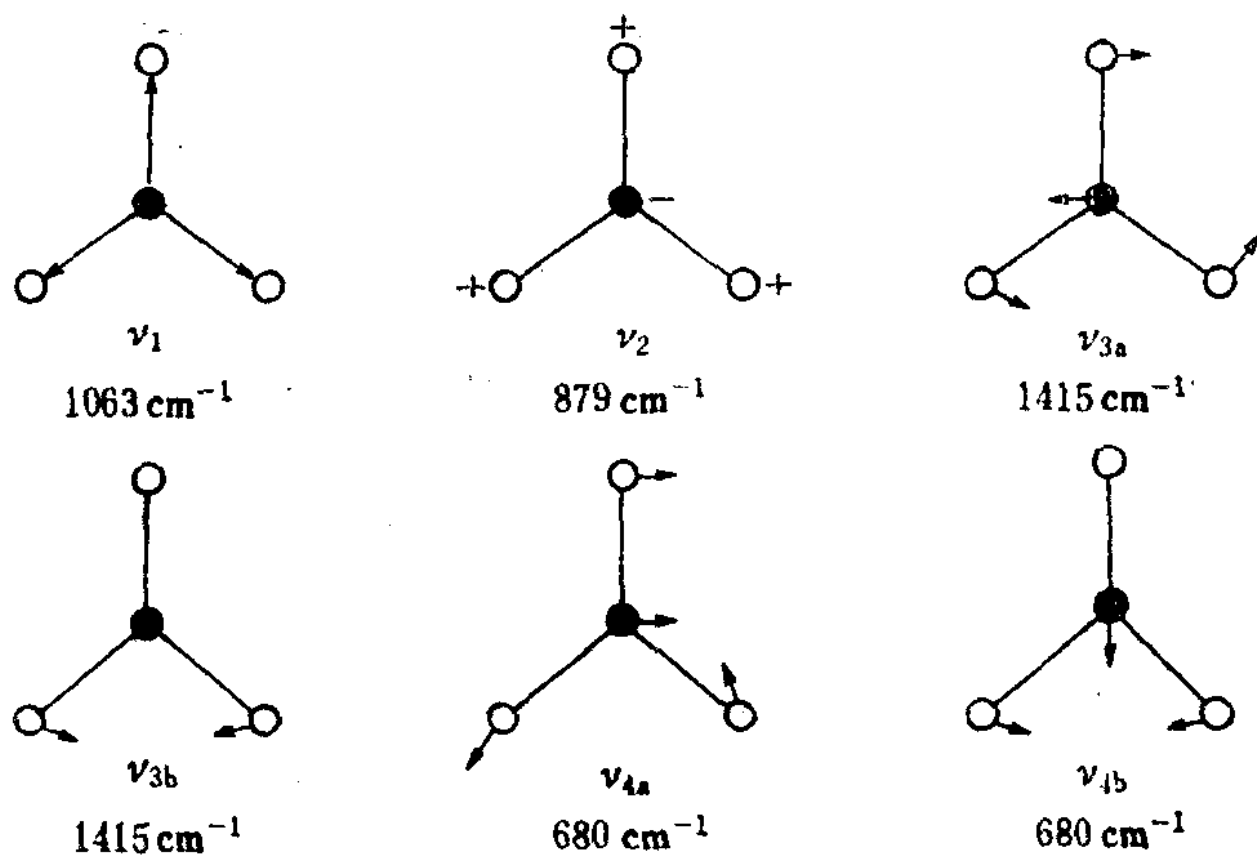


图6 CO_3^{2-} 的基频振动

五原子分子

五原子化合物有 $3n-6=3\times 5-6=9$ 个基频振动。例如 SO_4^{2-} 。

SO_4^{2-} 有 T_d 对称，图7是它的基频振动。 ν_1 为对称伸缩振动，非红外活性，位于 981 cm^{-1} 。 ν_2 是二重简并弯曲振动，红外活性，位于 451 cm^{-1} 。 ν_3 是非对称伸缩振动，三重简并，红外活性，位于 1104 cm^{-1} 。 ν_4 是三重简并弯曲振动，红外活性，位于 618 cm^{-1} 。出现二重简并说明分子或基团含有二次对称轴；三重简并则表明分子或基团内含有三次对称轴。

含更多原子的分子振动光谱不管有多么复杂，总能将其分解为许多相对简单的结构单元来研究，这里就不一一叙述了。

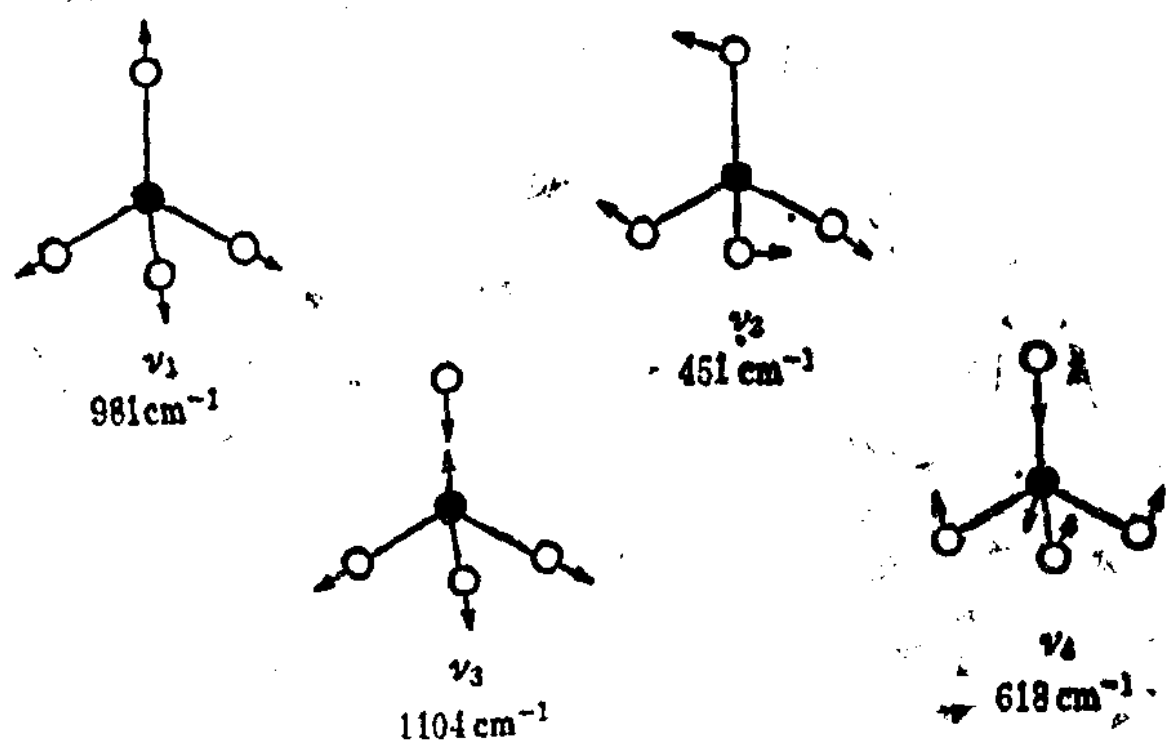


图7 SO_4^{2-} 的基频振动

以上各类分子的红外光谱，都是指自由态的理想分子的基频振动光谱。在实际晶体中，分子或基团并非自由的，而是不同程度地被约束在晶格中，外界环境对分子或基团必然有影响。这种环境影响主要来自三方面：（1）晶格中的基团总是被异性离子包围着，这些异性离子产生静电场，是最重要的扰动因素，这种静电场效应叫做晶体场微扰；（2）当晶

体的单位晶胞中有几个等效位置分子时，它们之间会发生长程耦合作用，它也会造成谱带分裂。这种晶体内部不同单位之间的相互作用就是相关场分裂或简并分裂。（3）极化场微扰它与偶极子派生物有关，是动力场效应。所有这些均使分子或基团振动偏离理想状态，导致不同分子的振动光谱间的差异性及规律性。

至此，所讨论的只是分子或基团内原子的振动形式。这种基团内原子间的结合力比基团间的结合力强得多。所以基团内原子的振动决定了分子振动的主要特征，称之为内振动。目前通常所说的某物质的红外光谱，一般就是指它的基团振动（内振动）光谱。基团间的运动方式称作外振动，或晶格振动，可进一步分为平动模式及转动模式。基团振动因基团内结合力强而频率较高，一般在 $4000\text{--}200\text{cm}^{-1}$ 范围内，晶格振动一般出现在 400cm^{-1} 以下的远红外（低频）区。

各种含氧盐，如硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硼酸盐、碳酸盐、硝酸盐、砷钒酸盐、铬钨钼酸盐等的矿物分子中含有一种或多种络阴离子团，既有基团振动又有晶格振动。离子型化合物，如简单卤化物、氮化物、硅化物、碲化物及重金属氧化物、硫化物等只能有晶格振动，因为这些物质晶格中没有任何分子基团，故无基团振动。

目前普遍使用的红外光谱仪的测量范围是 $4000\text{--}200\text{cm}^{-1}$ ，得到的主要是有关分子基团振动的信息。要想了解晶格振动情况，得用远红外光谱仪。

红 外 光 谱 仪

红外光谱仪是用来记录红外光谱的仪器。最早的红外光谱仪是单光路的红外分光光度计。由光源发出的红外辐射通过样品，由单色器（一种卤化物棱镜）将透射光色散，再由探测器接收转变成电信号，经处理、记录获得光谱。这种仪器缺点很多，很难消除光路中 CO_2 及水蒸气的干扰，除特殊情况外，人们早已不用这种仪器测量红外光谱了。

现在较通用的是双光路光学零位平衡红外分光光度计，图8即是这种仪器的光路图。由光源S发出的红外光被 M_1 、 M_2 平面镜分为两束，分别由 M_3 、 M_4 反射聚焦到样品和参比窗口上。然后，由旋转镜 M_7 交替地使两束光投射到 M_6 镜，会聚成一束光。经过单色器（现采用光栅）使其色散。色散后的单色光按波长顺序经过反射聚焦到探测器D上，转变成电信号。

通常，这两束光是等强度的，光路是等长的，仪器自动保持平衡。如果样品吸收了一定频率的红外辐射，转变为分子振动，那么，透过的光束中相应频率的光或者减弱，或者没有。这就造成参比光路相应频率辐射与样品光路辐射的强度差。探测器测到这个差，由光学系统作比较处理，自动补偿，使其保持平衡。同时，记录器上也记录到这个差（即样品的吸收或透过率）。这样从一定波长开始连续扫描，便得到所测样品的红外光谱。

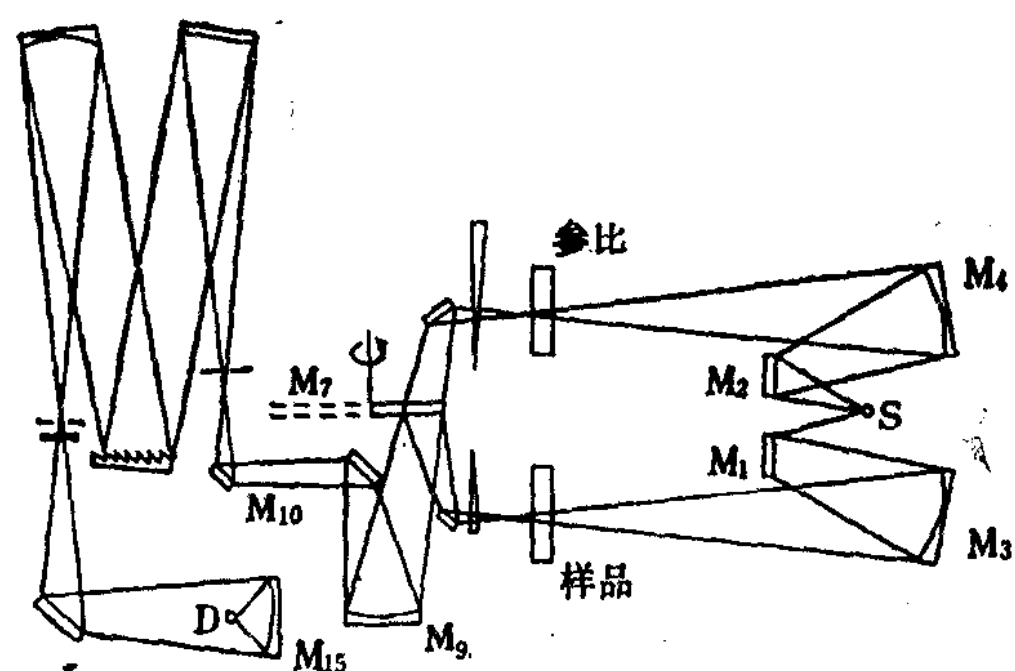


图 8 IR-450 红外分光光度计光路图

这是色散型红外光谱仪。新型红外分光光度计都采用比率记录形式，以提高信噪比；并使用数据站、图像显示设备，使仪器自动化程度更高，性能指标得到改善。

近年来，出现一种新型红外光谱仪，即干涉分光装置——傅里叶变换红外光谱仪，是由迈克尔逊干涉仪及数据处理系统组合而成。这种仪器扫描范围宽，速度快，光通量大，分辨率高，偏振性小，但是，价格昂贵。

红外光谱的矿物学应用

前已述及，红外光谱主要反映分子中振动能级的变化。每种物质都有自己特征的红外光谱。同时，红外光谱又是分子结构的一种反映。通过对红外光谱的分析，能够鉴定分子所含有的基团，推断分子结构，解决许多与分子成分、结构有关的问题。若对光谱数据进行数学处理，还可获得许多关于化学键及与分子形成有关的物理化学信息。

与其它物理分析手段相比较，红外光谱方法有如下特点：

1. 节省样品。作一次常规红外光谱分析，用 2 毫克样品就足够了。在样品不足的情况下，100 微克样品便能进行测试。若有特殊需要，如测定角闪石、黑云母等矿物的羟基红外光谱，则有 6 毫克样品即可。使用样品少的另一优点是容易得到较纯的样品光谱。也可以对单晶体进行测试。

2. 测试速度快。通常 30 分钟左右即可测定一个谱，若连续测定，则更省时间。

3. 红外光谱分析的化合物状态不受限制。无论是晶质、微晶质或无定形化合物，还是固体、液体或气体，只要在红外辐射下分子振动引起偶极矩改变，就可以用红外光谱来进行研究。

4. 红外光谱提供的结构资料，能直接识别多类化合物。可精确地鉴定矿物种属，还有可能确定成分范围。

红外光谱已在许多部门得到广泛应用。本文仅介绍红外光谱的矿物学应用，是以研究、分析矿物及其有关化合物的红外光谱为基础，来解决地质、石油、水文、选冶、环境、医药、考古、造纸、水泥、玻璃、冶金、半导体材料、陶瓷、化工等部门的各种问题。下列实例均经实际工作证明确实可行。

研究矿物的红外光谱,可分为定性分析及定量分析两方面。目前,较多的应用属于定性分析,包括物质鉴定及结构分析。

用红外光谱鉴定矿物

纯物质的鉴定

用红外光谱方法鉴定纯物质,方法较简单,只需将待定物质的光谱与已知的标准谱图进行比较,就可得出结论。这种定性鉴定工作没有固定的程序,很大程度上靠熟练,掌握各种特征官能团的振动频率范围,可大大缩小查谱范围;谱图看得多了,判断起来也就容易了。新一代红外光谱仪配有专用计算机,多带有检索程序,可以自动鉴定纯物质。有兴趣用红外

光谱这一手段的人,应尽量做到自己动手作一般的图谱鉴识工作。

有很多这样的情况,经过初步的红外光谱分析就足以证明过去的鉴定是错了。例如,作为外科用药炉甘石的原料,过去一直认为是菱锌矿(ZnCO_3),药典上是这样写的,词典上也是这样解释的。我们用红外光谱分析证实,炉甘石原料不是菱锌矿,而是水锌矿($\text{Zn}_5[(\text{OH})_3/\text{CO}_3]_2$)。这两种矿物的红外光谱(图9)很容易识别。菱锌矿是无水碳酸盐,在红外吸收光谱上只出现碳酸根离子团 CO_3^{2-} 的非对称伸缩振动 1440cm^{-1} ,面外弯曲振动 870cm^{-1} ,

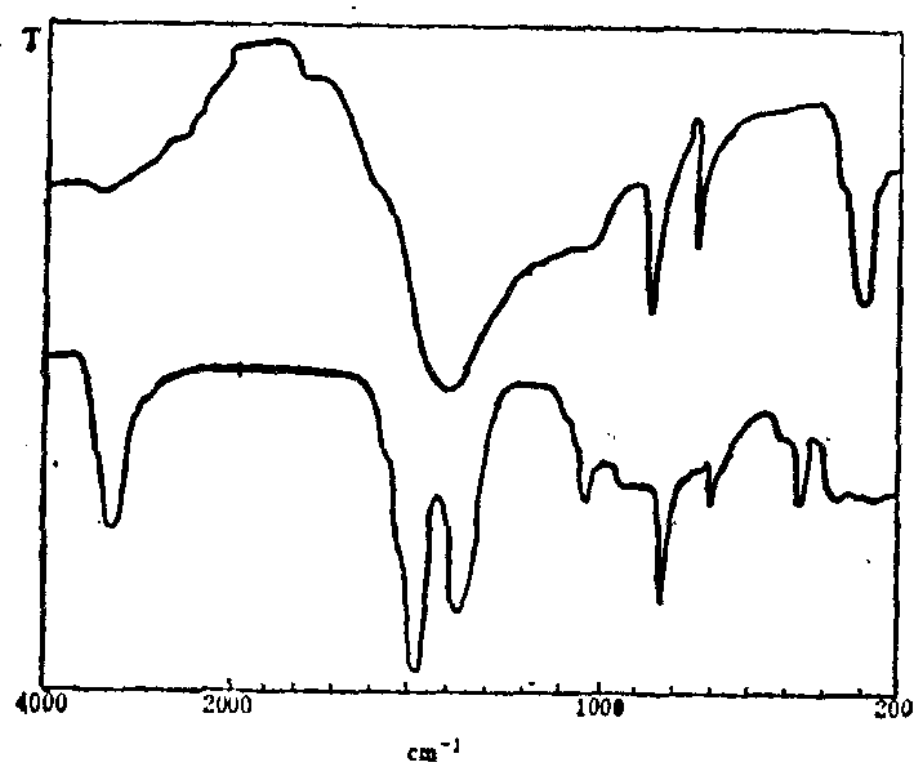


图9 菱锌矿(上)及水锌矿(下)的红外光谱

面内弯曲振动 743cm^{-1} 及晶格振动 307cm^{-1} 谱带。水锌矿结构中含有羟基团 OH^- ,其红外光谱上除出现 CO_3^{2-} 的非对称伸缩振动 $1515, 1400\text{cm}^{-1}$,对称伸缩振动 1050cm^{-1} ,面外弯曲振动 837cm^{-1} ,面内弯曲振动 $738, 710\text{cm}^{-1}$ 谱带外,还出现与 OH^- 伸缩振动有关的 $3300, 3260\text{cm}^{-1}$ 谱带和 OH^- 弯曲振动谱带 $960, 900\text{cm}^{-1}$ 。

石榴石是一种分布比较广泛的硅酸盐矿物。作为石榴石族,它的分子式可写成 $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]$ 。A、B位置上的不同阳离子取代形成石榴石族矿物的各个成员。在A位置上的二价阳离子主要有 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 等。在B位置上的三价阳离子主要为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等。这些阳离子在两种位置上的替换,使石榴石的

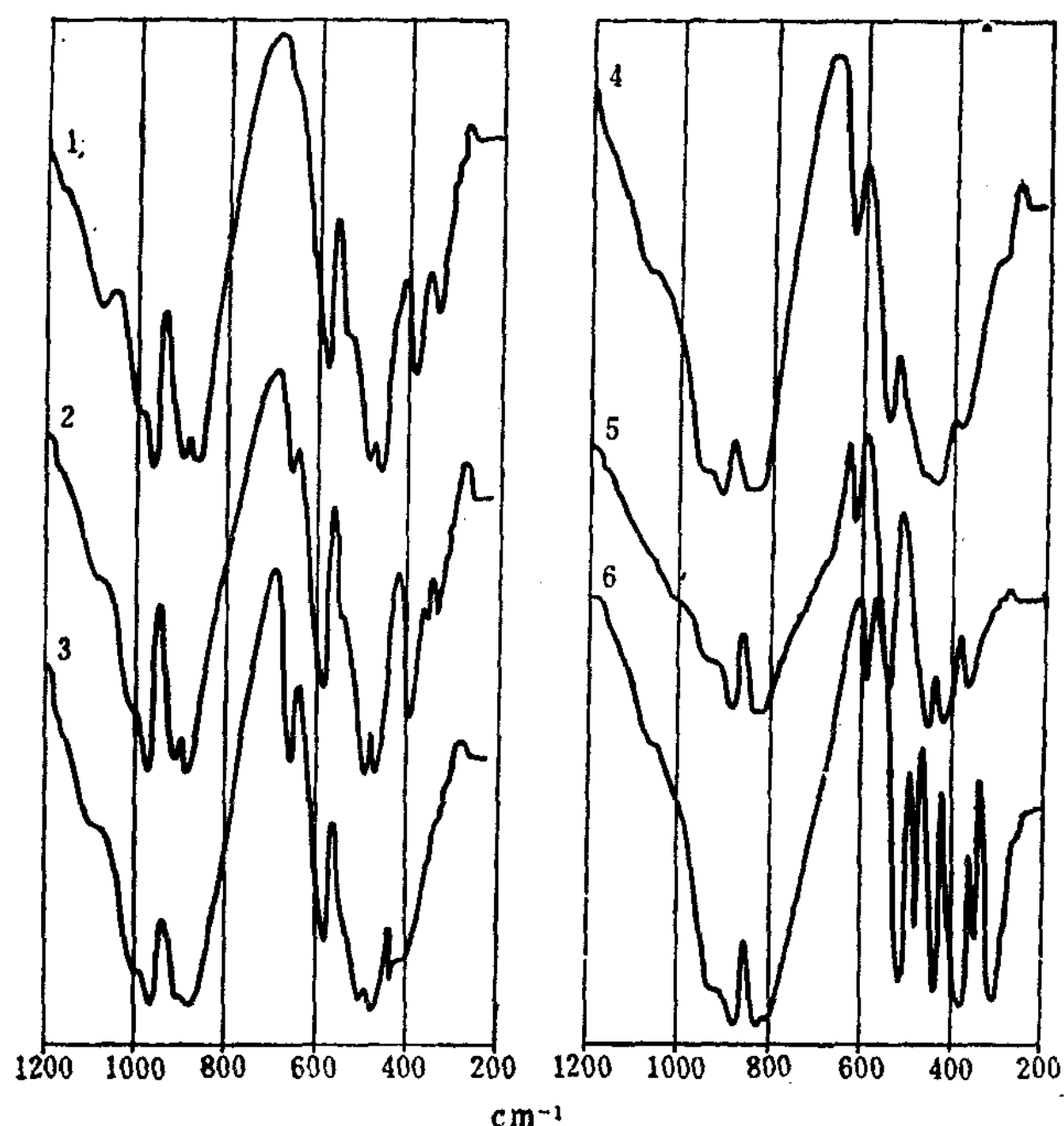
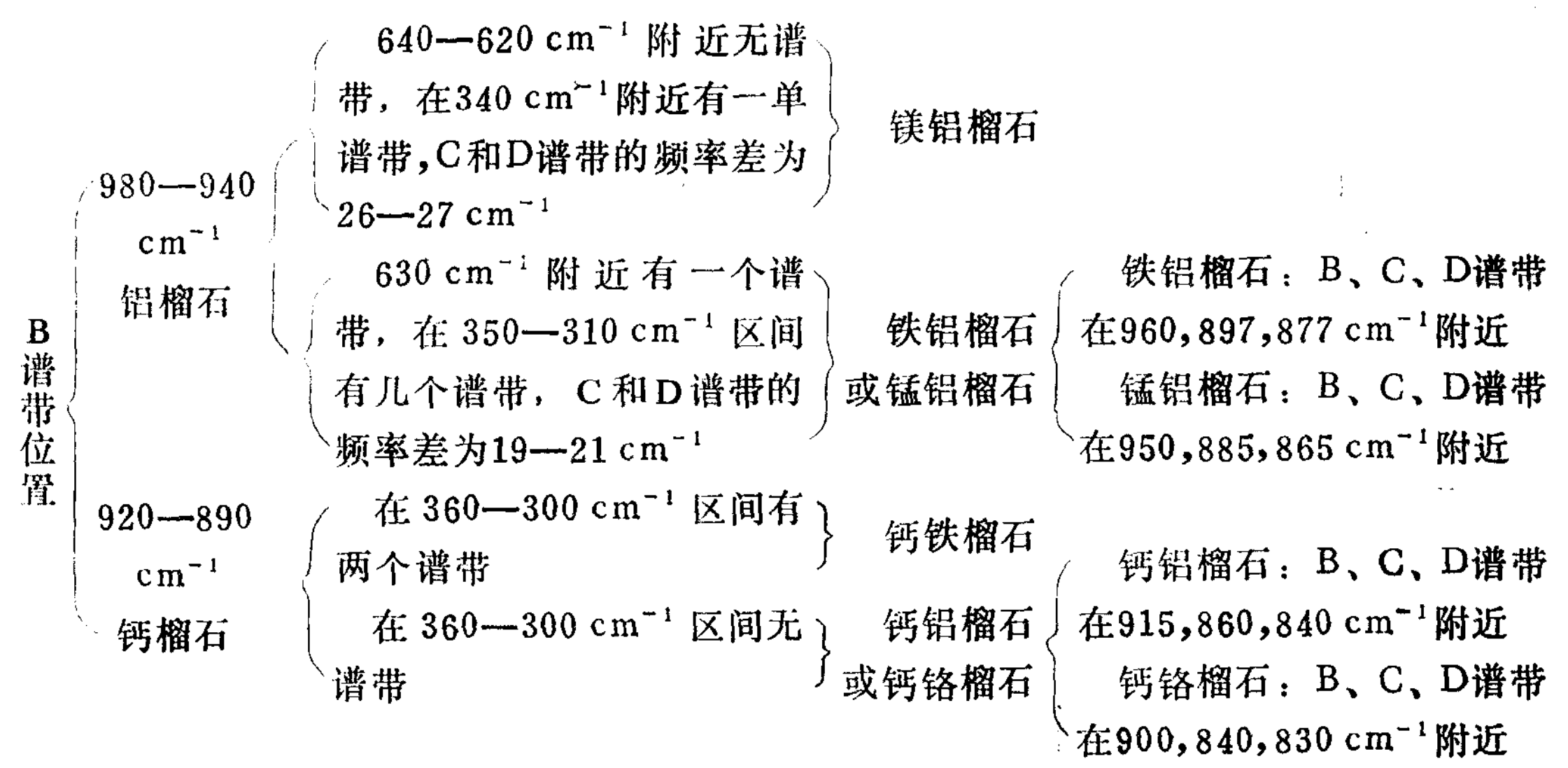


图10 石榴石的红外光谱

1—镁铝榴石; 2—铁铝榴石; 3—锰铝榴石;
4—钙铝榴石; 5—钙铬榴石; 6—钙铁榴石

红外吸收光谱上一些吸收谱带的频率有规律地移动（图10），吸收谱带数目也在变化，很容易识别。具体方法是（据Tarte, 1965）：



在图10中已指出A、B、C、D谱带的位置。

应用上述方法，可将所有石榴石矿物种区分开来。

又如，磷灰石族矿物的通式为 $A_5[B/(PO_4)_3]$ 。其分子内有广泛的离子及基团的取代。各位置上的离子（团）取代如表1所示。用红外光谱能很准确地判定各种磷灰石分子中C位置上的各种络阴离子团取代，因为不同络阴离子团的红外振动频率不同（表2）。对于A位置上的阳离子取代及B位置上的阴离子（团）取代，也可从红外光谱上获得一些信息。

磷灰石分子内的主要子离子（团）取代 表 1

A	B	C
Ca ²⁺	F	PO ₄
Sr ²⁺	Cl	SO ₄
Ba ²⁺	OH	SiO ₄
TR ³⁺	O	AsO ₄
Na ⁺		VO ₄
Mn ²⁺		CO ₃

在新矿物种的发现中，红外光谱资料是不可缺少的依据之一。

混合物的红外光谱分析

混合相的分析鉴定越来越显得重要。象粘土、土壤、现代沉积物、风化壳、盐湖沉积物、氧化带等物质颗粒细小，迄今尚未找到有效的办法把各个矿物相一一分离开。矿物组合分析还可得到有关岩石、矿床形成的物理化学环境的信息。使用红外光谱方法可快速而准确地得到有关岩石成因，物质来源，形成时的温度、压力、酸碱度、氧化还原状态有物理化学

可存在于磷灰石结构中的各种络阴离子团的振动频率 (cm^{-1}) 表 2

络阴离子团	振 动 类 型			
	伸 缩 振 动		变 形 振 动	
	ν_1	ν_3	ν_2	ν_4
PO_4^{-3}	968—950	1095—1025	350—270	605—555
SO_4^{-2}	990	1180—1100	485—466	645—605
SiO_4^{-4}	876	947—876		565—500
CO_3^{-2}		1528—1416	876	
AsO_4		858—783	<300	455—415
VO_4^{-3}		805—736	<200	419—315

环境的信息。

西藏札布耶地区现代盐湖沉积物的红外吸收光谱分析 (图11) 表明, 在盐湖的底部含有较多的方解石和较少的白云石。从样品 R 79 的红外光谱可见属于方解石的 710 cm^{-1} 谱带的强度比白云石的 730 cm^{-1} 谱带强得多。在 R63 样品中, 方解石消失, 红外光谱上只有白云石的吸收谱带

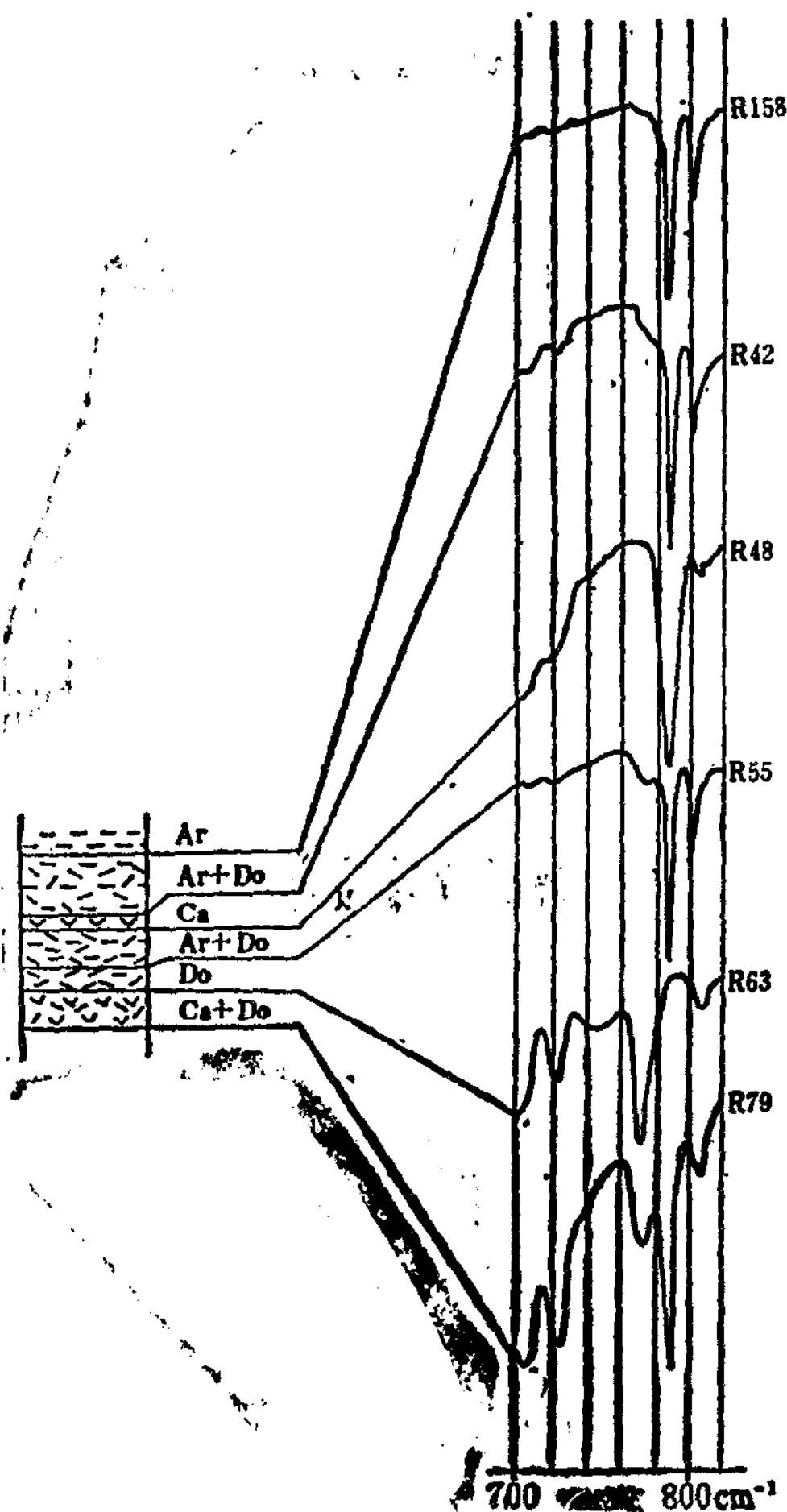


图 11 现代盐湖沉积物的红外光谱分析
Ar—霏石; Do—白云石; Ca—方解石

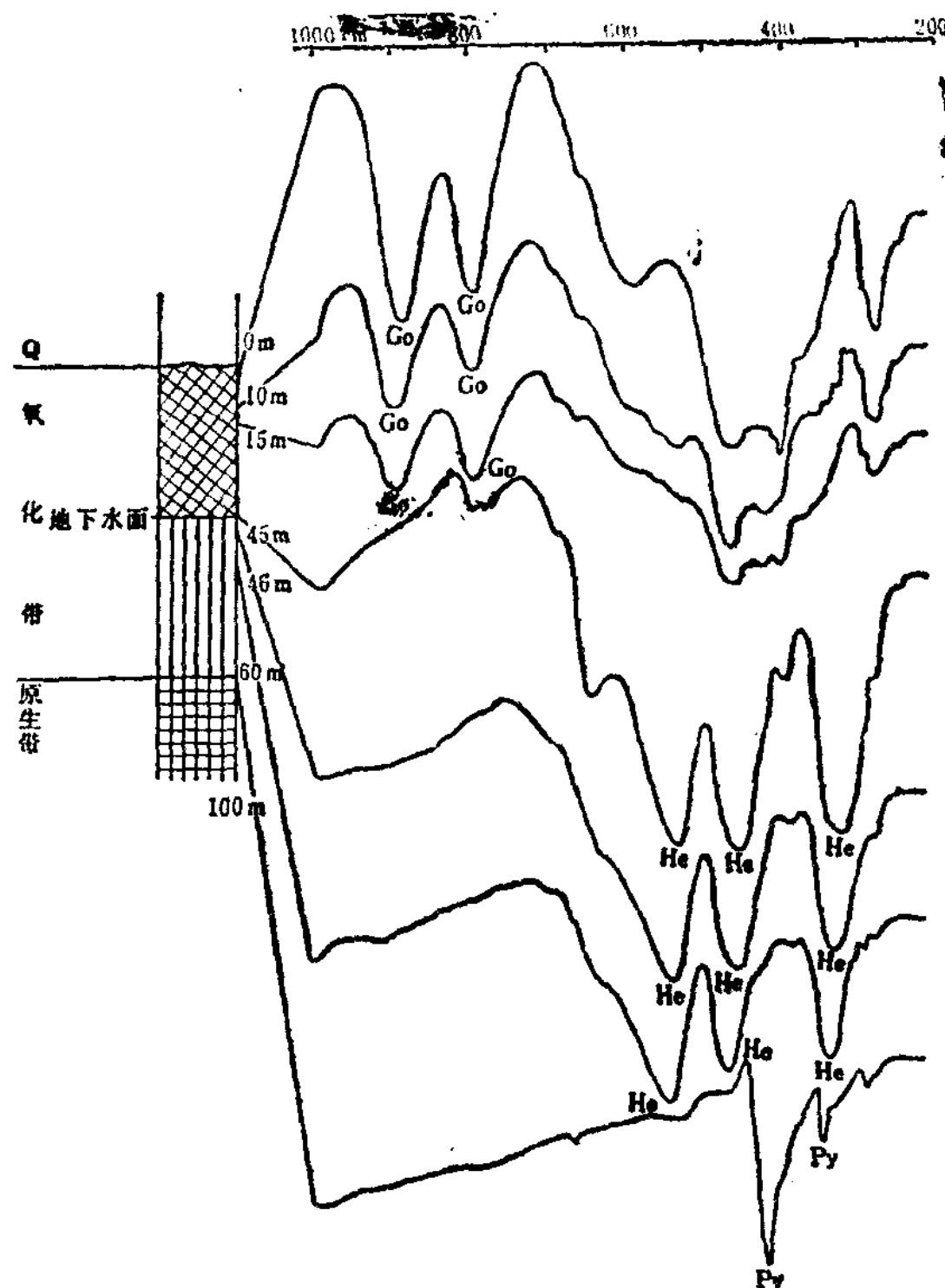


图 12 枫林铜硫化物矿床氧化带的红外光谱
Go—针铁矿; He—赤铁矿; Py—黄铁矿

730cm^{-1} 。样品R55的红外光谱显示出文石的吸收谱带 $710, 697\text{cm}^{-1}$ 及少量白云石的吸收谱带 730cm^{-1} 。样品R42、R158的红外光谱显示出文石的吸收谱带 $710, 697\text{cm}^{-1}$ ，白云石消失。从R79到R158，样品中的矿物组合由方解石+白云石——白云石——文石+白云石——文石。这种碳酸盐矿物组合的变化反映该盐湖湖水咸度由淡到浓。样品R48的红外光谱出现方解石的吸收谱带 710cm^{-1} ，说明在湖水咸化过程中经历一短时间的淡化，这一层位可能形成于雨季，大量雨水使湖水咸度突然降低，造成方解石沉淀的化学环境。

再如，江西枫林钨铜硫化物矿床氧化带的红外光谱分析(图12)表明，自地表第四纪覆盖物以下0米到45米处，红外光谱上可明显见到属于针铁矿 OH^- 弯曲振动的 $904, 803\text{cm}^{-1}$ 两吸收谱带，其强度自上而下逐渐减弱，反映样品中针铁矿含量逐渐减少。针铁矿含量自上而下由多到少说明地下水作用由强到弱。自45米开始， $904, 803\text{cm}^{-1}$ 吸收谱带消失，表明针铁矿不存在于该处的矿物组合中，而出现以赤铁矿为主的矿物组合。赤铁矿的红外吸收谱带频率是 $535, 466, 334\text{cm}^{-1}$ 。自45米向下，可见赤铁矿的吸收谱带强度逐渐减弱，说明矿物组合中的赤铁矿含量逐渐减少。到100米处，赤铁矿的红外光谱消失，代之以黄铁矿的红外光谱(吸收谱带位于 $407, 340\text{cm}^{-1}$ 处)。该氧化带自下而上含铁矿物为黄铁矿—赤铁矿—针铁矿，矿物中铁离子由 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 。因此，根据该氧化带矿物的红外光谱分析，可确定该剖面的氧化带深达地下100米。该氧化带可分为两部分：45米深处是地下水潜水面，潜水面以上是地下水作用强烈的淋滤亚带；潜水面以下是氧化亚带。

红外光谱方法分析混合样品的最大优点是不用分离样品便可直接得到令人满意的结果。

系列矿物的红外光谱

红外光谱可能是研究系列矿物的最有效手段之一。系列矿物分子中一定组成元素的规律性相互取代，引起其红外光谱中与之有关的吸收谱带位置有规律地改变。红外光谱方法对于测定这种由于离子取代而引起的振动频率变化是相当精确的，其精度取决于两端员组分相应谱带的频率差 $\Delta\nu$ ， $\Delta\nu$ 越大，测量精度越高。

许多二元固溶体系列矿物已用红外光谱进行过这样的分析。方柱石矿物系列中钠柱石与钙柱石的取代(图13)；钙铁榴石—钙铝榴石矿物系列(图14)。在方柱石矿物系列中，位

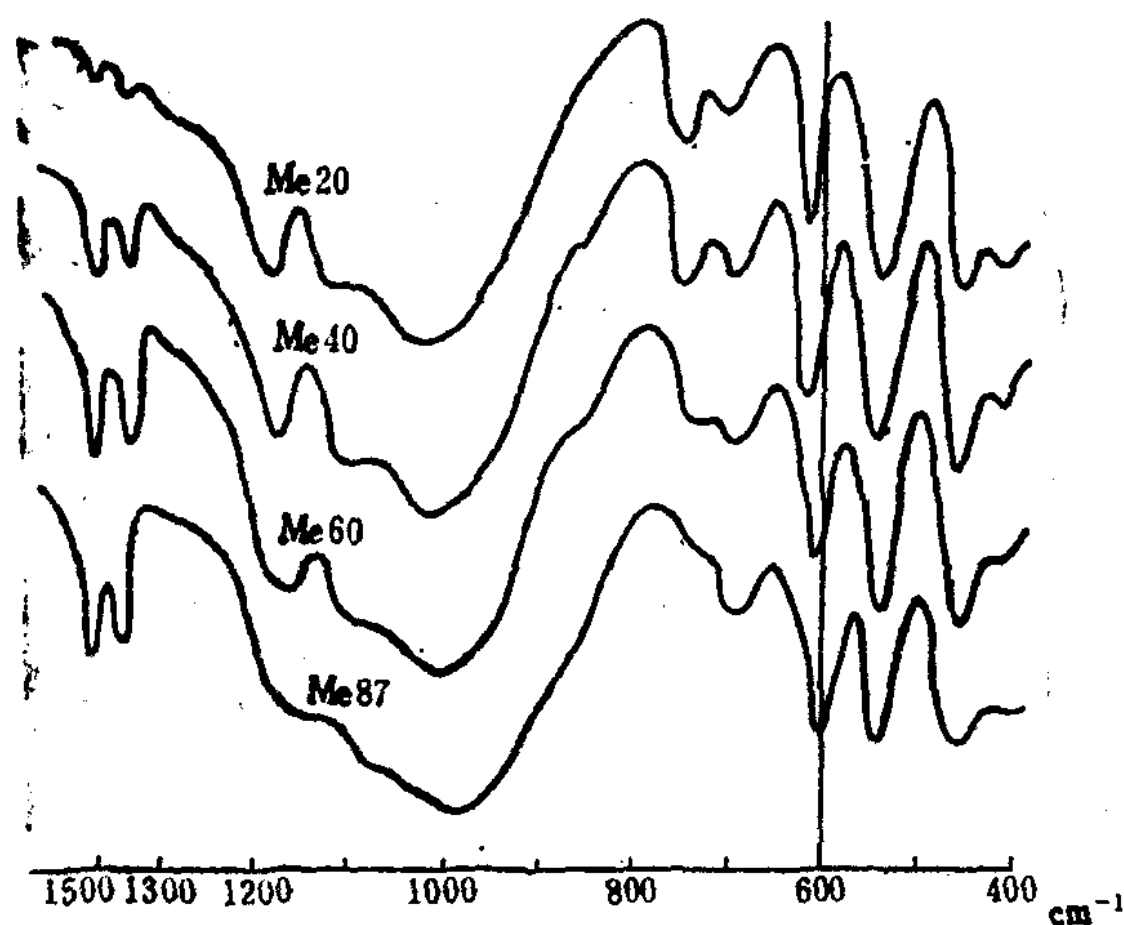


图13 方柱石系列矿物的红外光谱。Me为方柱石中钙柱石的含量(据Wehrenberg, 1971)

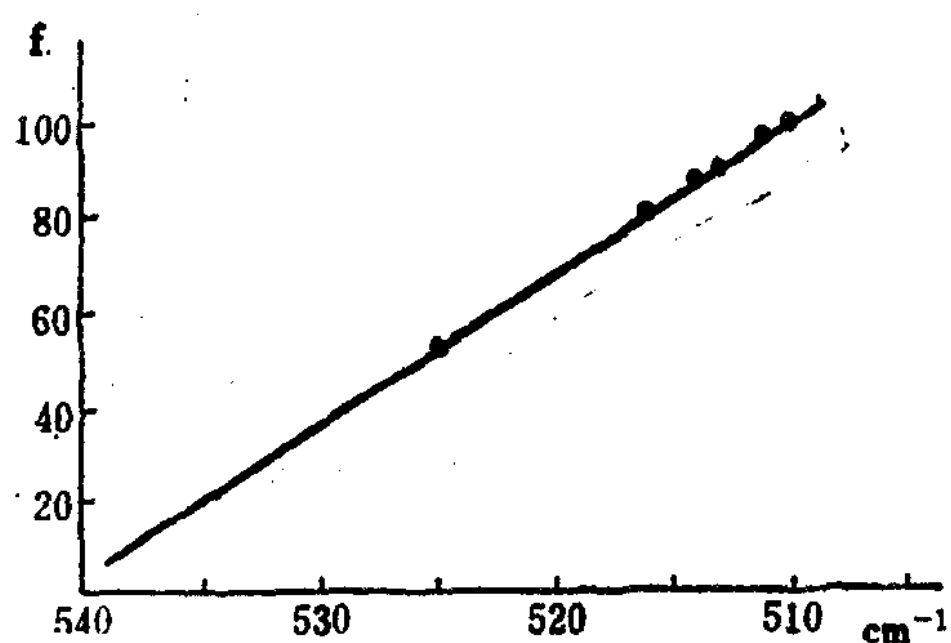


图14 钙铁榴石—钙铝石榴石系列矿物中钙铁榴石含量与红外 540cm^{-1} 谱带的关系
f为钙铁榴石分子百分含量(据李幼琴的资料改制)

于 620cm^{-1} 的红外吸收谱带频率随着矿物分子中钙柱石含量的增加而向低频方向移动。在钙铁榴石—钙铝榴石矿物系列中，随着矿物分子中钙铁榴石成分的增加，其红外光谱中 540cm^{-1} 附近的吸收谱带相应地向低频方向移动。表3是新疆雅满苏铁矿区的钙铁榴石—钙铝榴石用红外光谱测量与化学分析计算的石榴石中钙铁榴石端员分子百分含量的对比。多数样品的红外光谱测量结果与化学分析计算结果十分接近。Y—121、Y—122样品用两种方法所得的结果有较大差别，原因是样品本身的不均匀性（环带构造）。化学分析得到的是平均钙铁榴石含量；而红外光谱测量的可能是石榴石个别环带所含钙铁榴石分子的百分比。表3中Y—7是十个样品的红外光谱平均含量，与化学分析计算非常接近。

用不同方法计算的钙铁榴石—钙铝榴石中钙铁榴石分子含量的对比 表 3

计 算 方 法	样 号				
	Y—7	Y—121	Y—122	Y—157—1	Y—157
	钙铁榴石分子含量 (%)				
按化学成分分析	73	58	63	50	89
按红外光谱测量	72 ^{10*}	52 ⁴	54 ²	48 ³	89

* 右上角数字表示分析样品个数。

对顽火辉石—紫苏辉石系列，金云母—黑云母系列，镁橄榄石—铁橄榄石系列，镁橄榄石—锰橄榄石系列，铁橄榄石—锰橄榄石系列……等都已进行过红外光谱分析。

但是，在自然界，单纯的二元固溶体系列毕竟很少见，通常是多元的复杂固溶体系列。所以，应注意多元固溶体（至少三元固溶体）系列的红外光谱分析。只有这样，才能得到符合实际情况的判断。Burns等（1972）分析了Mg—Fe—Mn橄榄石固溶体的红外光谱，找出其 830cm^{-1} 谱带及 600cm^{-1} 谱带分别与Mg—Mn橄榄石及Mg—Fe橄榄石的成分取代和谱带频率变化的关系，得到图15。

最近十年的大量研究表明，斜长石不是连续的固溶体系列。详细的X射线研究和高分辨电子显微镜分析表明，斜长石是钠长石与钙长石的不同比例的出溶片晶组合。用红外光谱方法不可能分析斜长石的出溶现象。但是，通过红外光谱分析，可以较精确地知道

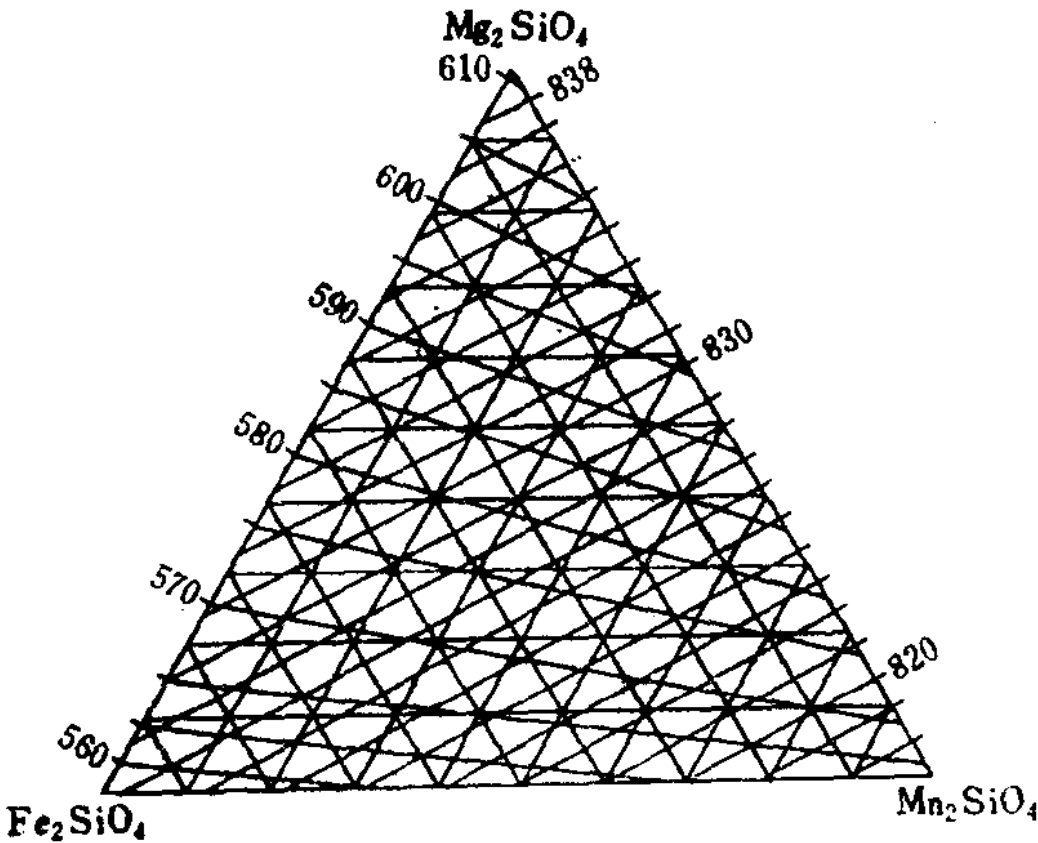


图 15 Mg—Fe—Mn橄榄石固溶体取代的红外光谱分析(据Burns, 1972)

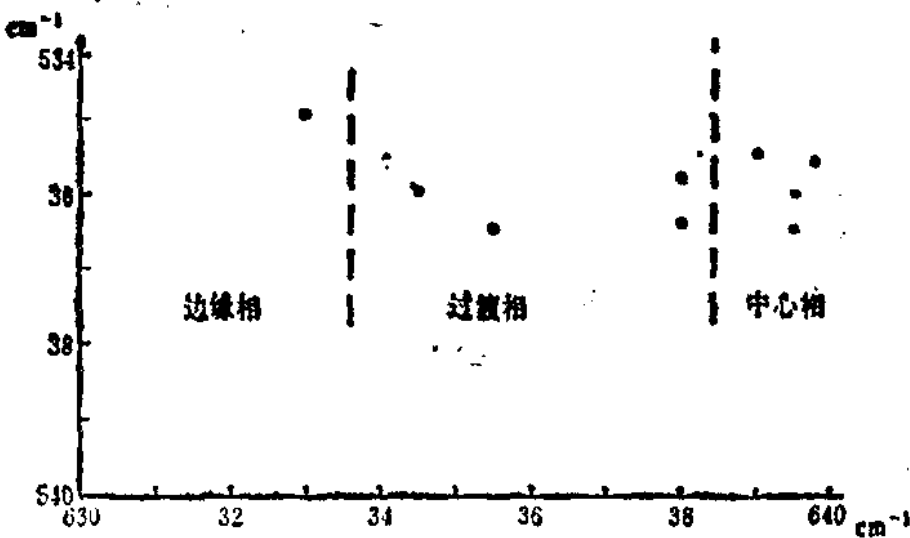


图 16 泰山地区某超基性岩体内斜长石的红外光谱分析

斜长石混晶中钠长石和钙长石的比率，这就是测斜长石牌号。斜长石红外光谱中 650cm^{-1} 吸收谱带归属于 $\text{O}-\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$ 键的弯曲振动，它的频率随着钙长石成分增加而向低频方向移动。从红外光谱测量这一吸收谱带的频率，可以算出斜长石中钙长石含量。图16是泰山地区某超基性岩体内斜长石的红外光谱分析。该岩体呈带状分布，从中心到两边，连续取斜长石作红外光谱分析。以每个斜长石红外光谱中 650 及 540cm^{-1} 附近二吸收光谱带频率为座标，交会出各斜长石的分布图（16）。从岩体中心到两边，斜长石牌号由高到低。据此可将岩体分为三个岩相带（图16）。

从白云母到多硅白云母，其结构中四面体层内 Al 离子减少，相应地在八面体层中二价阳离子 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 取代一部分 Al^{3+} 。原来纯三八面体结构逐渐增加了三八面体成分。这是另一类型的阳离子取代系列。促成这种阳离子取代的物理化学原因是值得研究的。已经注意到，构造作用会促成白云母向多硅白云母转变，在断裂带，在板块构造的缝合线部位，发现有多硅白云母。还有人建议用白云母—多硅白云母系列矿物中硅的取代量作为划分变质带的依据。用红外光谱分析白云母—多硅白云母系列矿物，可以得到有关白云母中三八面体层进入的情况，也可以得到关于铝—硅取代的信息。我国一些地区的黑色页岩中发现的钒白云母的红外光谱分析表明，其结构有与多硅白云母相似的地方，深入研究有可能得到钒白云母形成的物理化学环境的资料。

矿物中其它类型离子（团）取代的红外光谱

除了固溶体系列矿物的离子取代以外，矿物中还存在许多其它类型的离子（团）取代，这在红外光谱中也有明显的显示。

岩浆期形成的绿柱石不含水，而热液期形成的绿柱石往往捕获一些水分子及二氧化碳分子。用红外光谱测量绿柱石中是否含有水，可以区别两种成因的绿柱石。若对热液期的绿柱石作偏振红外光谱分析可以进一步知道水分子及二氧化碳分子在绿柱石六元环腔中的排列方式。绿柱石六元环腔中水分子的 $\text{H}-\text{H}$ 键方向若垂直于环面，表明水分子与两个六元环中的氧形成弱的氢键。此时水分子的伸缩振动谱带位于 3555cm^{-1} ，弯曲振动谱带位于 1595cm^{-1} 。若 $\text{H}-\text{H}$ 键方向平行于环面，表明水分子与同一环上的两个氧原子形成更弱的氢键。相应的伸缩振动频率在 3592cm^{-1} ，弯曲振动谱带位于 1628cm^{-1} ，实验证明，这种水分子的浓度与碱金属有关。用红外光谱分析有可能估计出两种水的比例。 CO_2 在绿柱石环腔中只有一种排列方式，其伸缩振动频率是 2354cm^{-1} 。

在堇青石结构中相当于角闪石的A位置上也可以捕获水及 CO_2 分子。水分子在堇青石中只有一种排布方式，即 $\text{C}_2 \perp \text{C}$ ，其红外吸收谱带是 $3580, 3240, 1650\text{cm}^{-1}$ 。而 CO_2 在堇青石结构中有两种排布方式： $\text{C}_\infty \perp \text{C}$ ，其红外吸收谱带是 $2384, 2395\text{cm}^{-1}$ ； $\text{C}_\infty // \text{C}$ ，其红外吸收谱带是 2365cm^{-1} 。

方柱石结构中可以进入一些 CO_3^{2-} ，红外光谱分析不仅可以判断 CO_3^{2-} 是否进入其结构中，还可以测量其大致含量。图13中位于 $1400-1500\text{cm}^{-1}$ 的谱带是方柱石中 CO_3^{2-} 的非对称伸缩振动谱带。

用红外光谱作结构分析

用红外光谱研究多形现象

多形（即同分异构）现象是矿物学家非常关心的课题之一。多形的地质意义是它可以作

为地质作用的温度计和压力计。这种由于形成环境不同导致成分相同而结构不同的矿物的红外光谱间的差别很大。有很多多形矿物已进行过红外光谱分析，如立方氮化硼，六方氮化硼；辰砂，黑辰砂；方解石，文石，球霏石；黄铁矿，白铁矿； α -刚玉， γ -刚玉；金红石，板钛矿，锐钛矿；石英，方石英，鳞石英，柯石英；红柱石，蓝晶石，矽线石；……。

生物壳层中的主要无机成分是碳酸钙，它在不同条件下形成两种不同结构的矿物，即方解石和文石。有时两种矿物兼有之，但比例不一样。用红外光谱可测量生物壳层中方解石和文石的比例，据此可了解生物生活环境的特性，如水温等。

用红外光谱分析矿物结构的有序性

组成矿物分子的一定元素在分子内的排布并非一成不变，有时它们只能在一些特定的位置上，显得很有规律；有时有许多位置对它们都合适，有很大的自由度；有时则处中间状态。这样的排布有一定的规律，主要受矿物形成时环境状态（如温度、压力等）的控制。我们称一定元素在矿物分子结构中排布的规律为矿物中该元素分布的有序性。

近二十几年来，对钾长石的结构状态进行了很多研究和测试分析工作，在解释岩石形成机理、岩浆分异状态、岩浆期后地质作用对岩体的改造、含矿性等方面取得了有意义的成果。钾长石结构中 Al-Si 分布的有序性对其红外光谱中位于 640cm^{-1} 及 540cm^{-1} 吸收谱带的频率有影响。根据这个关系，人们找到了判断钾长石结构中 Al-Si 有序程度的方法，用此分析结果成功地解释了许多地质作用。

图17是西藏玉龙地区一些花岗斑岩侵入体中钾长石的红外有序度分析结果。图上的点是由每个钾长石红外光谱上 $640, 540\text{cm}^{-1}$ 附近吸收谱带实测频率交会所得。总的来说，所有钾长石的有序度都较低，表明岩石形成于近地表快速冷却的环境。但矿化岩体中钾长石的有序度与无矿化岩体中的相比明显增高，显示岩浆期后含矿热液对花岗斑岩岩体的改造。

冀东一花岗岩体中钾长石的红外有序度分析

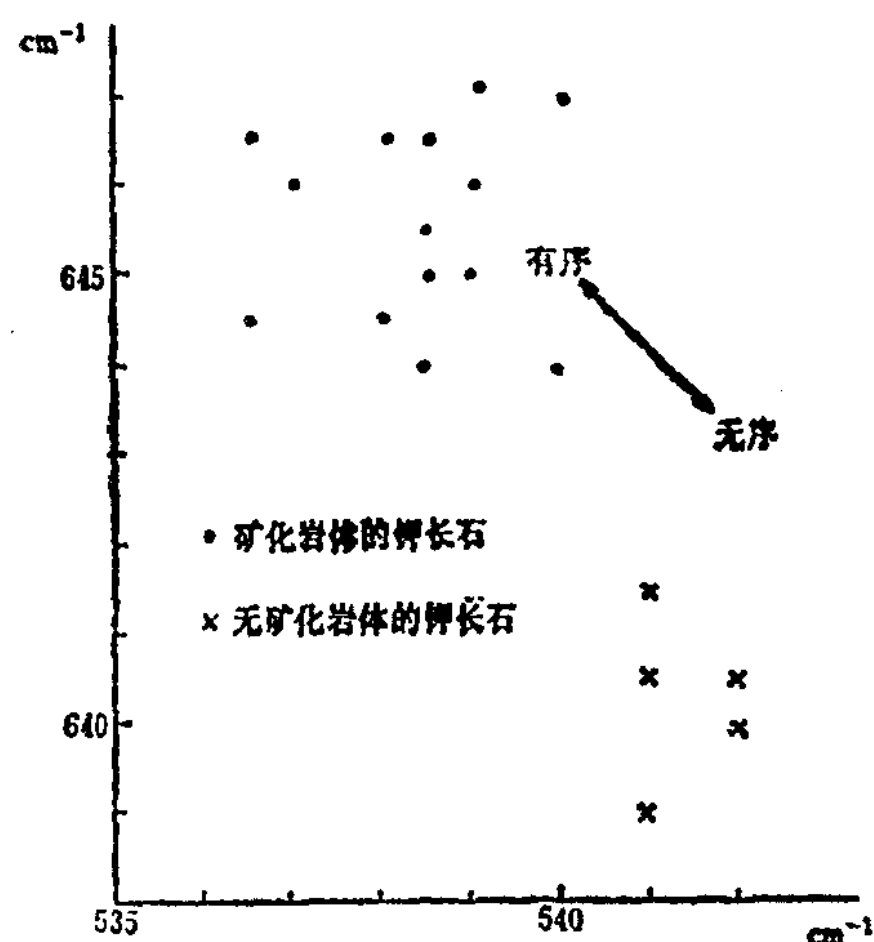


图 17 西藏玉龙地区花岗斑岩中钾长石的 Al-Si 有序度

(图18)表明，岩体中心之钾长石有较高的有序度，可解释为岩体中心冷却速度慢，钾长石中的 Al-Si 有较充裕的时间排列得规则些。岩体边缘的钾长石相对较无序，岩浆快速冷却导

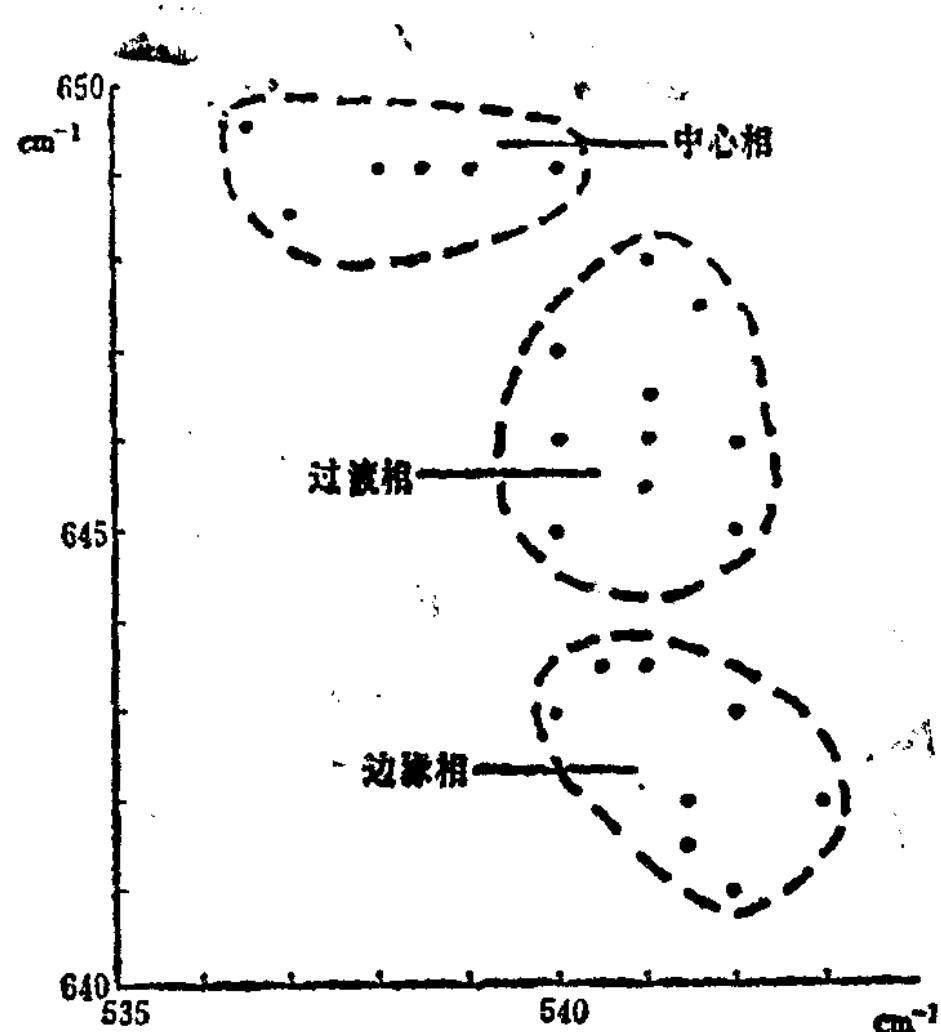


图 18 冀东某花岗岩体中钾长石的 Al-Si 有序度

致钾长石中 Al-Si 分布无序。介于两者之间部位的钾长石有序度也介于二者之间。分析结果与野外观察到该岩体可分为中心、过渡和边缘三个岩相带是一致的。

用红外光谱确定阳离子配位数

确定阳离子的配位数是一项很有意义的工作。它有助于了解分子中阳离子的分布状态。对于深入了解分子结构十分重要。在分子中，阳离子处于一定的配位多面体中，其配位数与离子半径、离子间的电价平衡、化学键性质及周围环境都有关系。同一种阳离子处于不同的配位多面体中具有不同的振动跃迁能级，其红外吸收光谱频率也不一样。表 4 是不同配位多面体中的一些阳离子的振动频率范围。

配位多面体中一些阳离子的振动频率 (cm^{-1}) (据 Famer, 1974) 表 4

阳离子	孤立基团		连续排列基团	
	XO_4	XO_6	XO_4	XO_6
Si^{4+}	1050—800		1200—1000	950—900
Ti^{4+}	800—650	500—400		
Al^{3+}	800—650	500—400	870—700	650
Fe^{3+}	650—550	400—300	700—550	400—550
Mg^{2+}	550—500	450—300		480—350
Li^+	500—400		600—400	<300

例如分析证明，钛石榴石红外光谱中位于 650cm^{-1} 吸收谱带与钛有关。查表 4 可知 650cm^{-1} 谱带属于孤立 TiO_4 的振动频率范围，故可知在钛石榴石中有四配位的钛，且 TiO_4 四面体呈孤立状态。因此，可以说一部分 SiO_4 四面体的 Si 为 Ti 所取代。有无六配位的 Ti 呢？由表 3 可知， TiO_6 的振动频率在 $500—400\text{cm}^{-1}$ 范围，这与 SiO_4 的振动频率重叠，故不易用红外光谱判定。穆斯堡尔谱分析证实，钛石榴石中的钛既有四配位的，也有六配位的。

用红外光谱分析阳离子分布状态

长期以来，一直按结晶化学平衡原则计算矿物中阳离子的分布状态。这种方法的基础是矿物形成于理想化的完全平衡状态。实际上，自然界中的矿物，在其形成时往往没有达到这种理想条件，因此，矿物中阳离子的分布是多变的。人们正尝试用多种手段来确切了解在某一具体矿物分子中阳离子是怎样分布的。红外光谱便是有效方法之一。

角闪石是一组复杂的链状硅酸盐矿物。其分子式是 $\text{A}_{0-1}\text{B}_2\text{C}_5\text{T}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ 。角闪石分子中有七、八个阳离子位置，属五种类型。据结晶化学规律，可以知道五种位置中可能有哪种阳离子进入(表 5)，但是，在计算结构式时，不可能确切知道每种阳离子位置为何种阳离子所占据。有的阳离子可以进入两种以上位置，它们在各种位置的比例更无法确定，只能据结晶化学原则，先满足某些位置，余下的阳离子再分配到其它位置上。这种处理方法是否与矿物中真实分布一致，没有直接的方法可证实。现在，已有可能对角闪石中某些阳离子位置中阳离子的分布有较确切的了解。红外光谱分析有可能解决某些角闪石中 M_1 、 M_3 位置上的阳离子分布。

角闪石晶体结构中的羟基 OH^- 与 M_1 、 M_3 位置上的三个阳离子键合。在二元系列角闪石