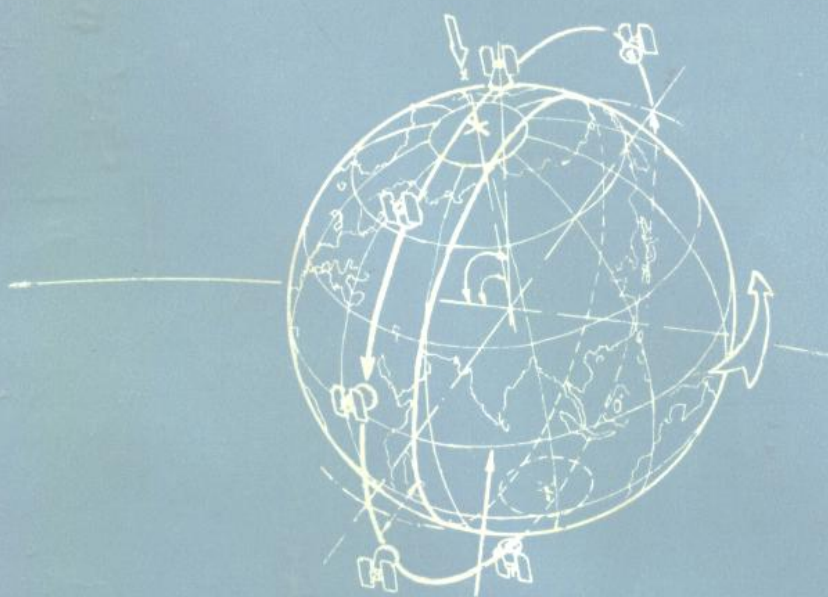




遥感专辑

第一辑

《矿物岩石的可见—中红外光谱及其应用》

地质部情报研究所编

地质出版社

P531.9
DZP

遥 感 专 辑

第 一 辑

矿物岩石的可见—中红外光谱及其应用

地质部情报研究所 编

地 质 出 版 社

遥感专辑

第一辑

矿物岩石的可见—中红外光谱及其应用
地质部情报研究所 编

*

地质部书刊编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $787 \times 1092^{1/16}$ · 印张: $24^{8/16}$ · 插页 2 个 · 字数: 602000

1980年7月北京第一版·1980年7月北京第一次印刷

印数: 1—4190册 · 定价: 3.70元

统一书号: 15038 · 新477

说 明

本书选译了 G. R. 亨特等人近年发表的矿物岩石的可见—近红外光谱、岩石的中红外光谱行为及其应用的部分文章。这些文章比较系统地介绍了各种矿物、岩石的可见—中红外光谱特征，分析了产生这些光谱行为的成因。因为，岩石的光谱常常不是由主要造岩矿物的光谱简单构成的，所以，岩石光谱比矿物光谱更难解释。这里论述岩石光谱行为的几篇文章，对不同岩类的光谱特征的变化规律及影响因素，分别有所讨论。因此，虽然这些光谱资料都是室内反射光谱和透射光谱，但对于在遥感工作中深入了解自然环境下的岩石光谱行为，研究和确定待测岩类的增强处理方法，综合分析野外就地光谱测量结果，均有重要的参考作用。

三篇论述岩石的中红外光谱行为的资料表明，大多数岩类（尤其是火成岩类）的特征谱带集中出现在中红外区，因此，岩石的中红外光谱特征被视为岩类遥感及其数据（或图象）分类处理方法的重要依据之一。今后的机载和星载传感器增加相应的中红外工作波段，岩类划分问题可望有较大进展。

这里对电磁波谱的划分和名称，均按作者原文译出。

全书二十篇译文，分别由舒守荣、王宗良，陈健及杨廷槐四同志译校，最后由编者杨廷槐同志校阅。本书译文曾请地质部科技局陶惠良同志审阅，地质部情报所苏令弘、张景华同志承担了大部分插图的清绘工作，在此特致谢意。

地质部情报所方法室遥感地质组

一九七九年六月

目 录

矿物和岩石的可见及近红外光谱第 I 篇硅酸盐矿物	(1)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 II 篇碳酸盐	(27)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 III 篇氧化物和氢氧化物	(38)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 IV 篇硫化物和硫酸盐	(53)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 V 篇卤化物、磷酸盐、砷酸盐 和硼酸盐、钒酸盐	(73)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 VI 篇硅酸盐补遗	(91)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 VII 篇酸性火成岩类	(121)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 VIII 篇中性火成岩类	(132)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 IX 篇基性和超基性火成岩类	(144)
可见及近红外光谱第 X 篇石陨石	(157)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 XI 篇沉积岩类	(171)
矿物和岩石的可见及近红外光谱第 XII 篇变质岩类	(180)
粒状矿物的可见及近红外光谱特征标记图	(193)
火成岩类的中红外光谱行为	(208)
沉积岩类的中红外光谱行为	(287)
变质岩类的中红外光谱行为	(311)
遥感地质测量中野外光度计分析方法的应用	(346)
填绘热液蚀变岩带机载分光辐射计数据的分析及陆地卫星数据的应用	(358)
根据实验室光谱本征信息, 评价判别岩类的陆地卫星不同带通反射能量	(373)
植物对判别岩石、土壤的影响	(385)

矿物和岩石的可见及近红外光谱

第 I 篇 硅酸盐矿物

G. R. Hunt, J. W. Salisbury

摘要：作为光谱遥感技术的实验室研究部分，本文对岩石和矿物的可见及近红外光谱行为作了评价研究。这是将要陆续发表的论文中的第一篇，首先对硅酸盐矿物的电子跃迁和分子振动现象所产生的光谱特征进行了鉴定和解释。今后各篇将讨论其它的矿物类型，重点则是讨论由这些矿物类型所构成的岩石和固体。内容的叙述方式尽量做到使遥感领域的地质和非地质工作者都能理解它们。

引 言

地球和地球以外环境的遥感，已成为普遍的科研活动。在这种探索中，不管目标是松林还是月球表面，光谱技术常被用来确定目标材料的组成和性质。在许多情况下，岩石或由岩石所构成的固体的光谱行为，不论将其作为目标本身的标志，抑或作为背景（为了消除背景，必须对背景的光谱行为有充分了解），都是令人感兴趣的。

尽管遥感已广泛使用光谱技术，但是对矿物和岩石的光谱行为的了解仍然是很不充分的。处理具体的遥感问题所用的手段，最普遍的仍然是经验方法；或者从不适应于遥感应用的角度对光谱行为进行了详细研究，或者研究所得的光谱数据资料过于庞杂，难以整理发表应用。

本文和其后的各篇，将用从事遥感工作的地质和非地质工作者都能运用的方式，介绍岩石和矿物的可见及近红外光谱研究的简要结果。在试图做到这一点的过程中，我们发现面临的困难很多，这些困难曾使有些人在发表这类研究成果时失却信心。第一种亦即最主要的困难是，我们所得到的光谱大部分都是我们自己所需要的资料，而并非供发表之用的。因此，我们所得的许多光谱并不能覆盖我们希望能覆盖的整个波长范围。同时，不完整的或为具体目的而得到的光谱，大部分都删去了。此外，在样品方面或分光光度计的操作方面经常也存在着一些不足之处，只要不妨碍预定目的，我们一律暂不理睬。例如，在早期样品中有研磨机的钢杂质虽然不致在谱图中引入杂质的光谱特征，但却会使总的反射率降低，亦会使某些谱带的强度下降。矿物或矿物混合物的硬度越大，这种样品污染就越显著。在粒度最小的最浅色矿物的光谱中，这一点特别明显。在早期样品中，我们已知存在杂质污染，亦能估计其对光谱的影响，但这种污染当时尚不妨碍我们的研究计划。当要将这样的光谱发表时，是否妥当，我们就觉得把握不足了。然而为了完整起见，或是为了说明这种影响起见，在某些例子中我们还是勉强地按

原材料发表了。凡是研磨机的钢杂质有显著影响的情况，我们都在附注中予以指出。凡样品编号后没有字母“B”的，皆表示有一定的钢杂质污染。

除了人为的污染以外，许多容易得到的矿物样品在其天然状态中也夹杂有其它的矿物而受污染，若当混杂在样品中的其它矿物本身具有很强的光谱特征，那末这类污染比钢杂质污染更易造成混淆。我们所用的样品，大多数来自沃德自然科学中心，其中有些是不纯的，或者未经充分鉴定。我们在显微镜下对每一种矿物或岩石都进行了简单的检查。对于能通过初步检查但是还出现异常光谱特征的样品，则再进行详细的岩石学或化学检查。岩石或矿物，凡是命名有错误或质地不纯的，我们都在其光谱中作了附注。

从所面临的这些困难，就不难明瞭这里所搜集的硅酸盐矿物的数量为什么不如原来多的原因了。

这里所提供的材料，对于鉴定可见及近红外区内所出现的光谱特征也是很有用的，因为这些光谱特征是鉴别岩石或矿物类型的依据。由于我们预料本文资料的许多应用者，可能是光谱工作者而不是地质工作者，因此我们希望通过本文来说明矿物类型的性质和重要性。

方 法

样品制备

我们所用样品，大部分来自沃德自然科学中心，由丹佛大学的 D. 穆尔先生制备成各种不同的粒度级别。早期的样品都是用髒式破碎机和圆盘研磨机研碎，然后用美国标准筛进行粒度筛分。为了除去研磨机的钢屑，尽管用弗朗茨等磁力线分选器(Franz Iso dynamic Separator)进行了处理，但是仍有许多钢杂质余留在粒子极细、硬度极大的浅色矿物中，因而显著影响其光谱行为，主要是降低了它们的反射率。因此所有带字母“B”的样品，都是用手工在铝钵中进行研磨的。由于研钵的材料是光学中性物质，因此造成的污染是最小的。除了粒度小于 5μ 的粒子是用流体能量碾磨机制备的以外，其它粒度分选都是用筛子进行的。在上述碾磨机中，粒子被带入两股相交的气流之中，依靠碰撞产生相互粉碎作用。这种碾磨机的内部用聚氨基甲酸酯作衬里，故使样品很少或不会被污染。

光谱技术

利用Cary14型分光光度计记录矿物和岩石的光谱。这种分光光度计装有两个相同的经过特殊设计的(样品光束和参比光束)双向反射附件(Hunt and Ross1967)。在该附件中，由于光束可以从上面投射到水平的样品上，故能对颗粒状样品进行双向测量。入射和反射光束之间的相位角为 15° 。在可见波段($0.3-0.7\mu$)，光线在到达样品之前先通过单色仪。由于样品位于出射狭缝的共轭焦点上，因此样品上只有一很窄的、狭缝状的面积元受到单色光的照射。因为在光谱记录过程狭缝的宽度可以改变，所以便可以使样品上受到照射的部位略有变动。这一点在样品表面的散射性质不完全均匀时(由于矿物颗粒的取向和颗粒大小造成的)显得更有意义。虽然光谱总的强度会受到一点影响(在样

品粒度最大的情况下，即250—1600 μ ，当改变样品位置时，强度的变化可达到7%），但是特征光谱的位置却没有变化。在近红外波段，这种影响不甚显著，因为在该波段中光线以相反的路线通过，因此在能量进入单色仪之前，样品是被所有波长的光线整个照射的。在可见区内，由于能量被散射到光束之外，故导致的变化较大；但在近红外区，能量是被散射到光束之内的，因此补偿了被散射到光束以外的能量。

全部光谱均以新制备的MgO为比较标准进行测量记录。样品所反射的光线，从绝对量来说，充其量约为光源能量的5%，在某些波长区域内，特别是出现大气CO₂和H₂O谱带的地方以及靠近探测器相对不灵敏的波长极限处，可接收到的能量是很小的。为了调节进入探测器的能量，狭缝宽度是以程序控制的，凡是能量较小的波长处，就放宽狭缝宽度。所以在这些波长区域，皆以固定狭缝记录光谱。例如：在0.3和10.325 μ 之间、靠近2.2 μ 处以及从2.5 μ 到更长的波长，都是这种情况。除分辨力下降以外，特征光谱的位置却是不变的。

样品放置在样品杯中。样品杯可容纳的样品厚度约3.5mm。为了得到较光滑平整的上表面，可以在一个平面上轻轻敲打样品杯的底部，这样做可以使样品装填得更紧密一些，但样品不会发生粒度分选现象。不同的样品制备方法，可能导致的绝对强度变化约为5%左右，但是并不改变特征光谱的位置。

矿 物

说矿物均不是元素的混乱集合体，这种说法也许令人可笑，但是，许多被一大堆容易混淆的矿物名称弄得稀里糊涂的非地质工作者却搞不懂矿物都是由自然过程所形成的化合物。这一事实象自然金和自然铜这样的由单元素所构成的矿物是比较罕见的，在大多数情况下，一种矿物就是一种化合物遵守人所熟知的定比和倍比定律所构成的结晶固体，在电学性质上属于中性，其成分可以表示成经验的化学式。

只要整体结构基本保持完整，并满足电学中性的前提，矿物内不同原子在晶格骨架上所处的位置是具有内部可交换性的。由于这种原因，使矿物的鉴定和命名问题大大复杂化。例如普通的造岩矿物橄榄石，一般化学式为(Mg, Fe)₂SiO₄。该化学式表明，在几乎所有的橄榄石中，都可以找到锰和铁。但是它们的比例可以不同，当然铁和锰原子的总数与硅和氧原子总数之比应保持不变。事实上，在表征橄榄石矿物特征的原子几何结构中处于相似位置上的铁和锰是可以互相自由置换，因此形成一系列叫做“类质同象系列”的矿物。类质同象矿物系列的存在，又引起某些问题。首先，同一系列的不同矿物往往定为互不相关、从名称上亦无法了解其含义的名称，所以容易混淆，记忆困难。其次，同一系列的不同矿物，必定在光谱行为上有所差异，特别是在有的置换离子产生了特征光谱，而另一种置换离子却不产生光谱特征时情况更是这样。例如，橄榄石系列的镁端员，叫做镁橄榄石，它在1 μ 附近没有谱带，而该系列的铁端员，叫做铁橄榄石，由于存在三价铁离子，所以，在1 μ 附近有一极强的谱带。

另一个导致复杂性的因素是，天然存在的矿物纯净的极少。它们在结晶的时候，往往会把微量元素或分子（例如水）夹杂在其晶格内部，这些杂质对矿物的光谱行为影响很大，在可见波段尤为明显。例如方解石（CaCO₃），根据杂质类型和杂质在晶格中的位置不同，可以呈现出几乎五彩缤纷的任何颜色。这就是在一般情况下为什么不能根据颜色来确切判断矿物成分的原因。虽然对于某种特殊矿物来说，或在特殊的地点下，颜

色可能是一种有充分鉴别作用的标志。

考虑到类质同象系列和杂质对矿物学所造成的复杂性,所以,所幸的是绝大部分岩石主要是由少数几种矿物组成的。本文对这些主要的造岩矿物进行了鉴定,并分别列出其光谱图。

在我们的各篇文章中所提供的光谱,首先按阴离子进行分组——即氧化物、碳酸盐、硅酸盐等等。在每一组内,矿物光谱再按字母顺序排列。每种矿物的一般化学组成,均以附注说明。化学和矿物学方面的资料,大部分取材于下列文献: Hurlbut (1952), Winchell 和 Winchell (1951), Howell (1957)。

光谱特征

粒状矿物和岩石在可见及近红外波段所呈现的光谱特征,起因于许多不同的过程。但是归结起来,任何特征的成因不外是电子过程或振动过程。

产生光谱特征的电子过程是指这样两种跃迁:第一种,金属组分的阴离子和(或)杂质阴离子本身的电子能级之间的跃迁;第二种,由于自由离子能级与晶体场或配位场相互作用,使自由离子的能级发生变动后的能级之间的跃迁。电子过程可以叫做电荷转移(charge transfer),因为在这过程电子从一个离子被转移到了另一离子上。

产生本文所说波长范围内的光谱特征的振动过程,是指阴离子基团(例如 OH^- , CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-})基谱振动(fundamental mode)的倍频(overtone)和合频(combination tones)的激发作用,也指这些基团整体相对于晶格结构的振动。振动光谱特征也可以起因于分子基谱模式的倍频和合频,例如以某种方式被捕集、吸附或结合在晶体结构中的水或二氧化碳。上述两种分子,对于某一物质的特定结构来说,可能起主要作用,也可能不是。前者如石膏等许多水合物,后者如沸石等其它材料。

根据光谱的形状和谱带在光谱图中的位置,很容易将由电子过程所产生的谱带与由振动过程所产生的谱带区别开来。

从对我们所研究的各种材料来说,电子过程的谱带都很宽,从数百到数千波数都有。这些谱带大部分在紫外区到可见光区,这种谱带出现的频率越来越小,但在红外区又有少量出现。通常的极限是 1μ 附近的铁谱带,但正辉石(见 S-17d ①)的铁谱带也会出现在 1.8μ 附近。

另一方面,振动过程所产生的谱带,相对来说非常尖锐,宽度一般不到一百波数。由于基谱振动模式的谱带均出现在 2.5μ 以后的波长区域,故在本文所研究波长范围内的所有光谱特征全部是中红外和远红外区的允许和禁戒的基谱振动(allowed and forbidden fundamental)的倍频或合频。随着基谱振动合成的复杂度的增大、随着跃迁几率按波尔兹曼因数(Boltzmann factor)的递减,这些谱带的强度和出现频率都朝着可见区方向逐渐递减。

在可见区或光学波长区,物质的颜色可能是由于该波长区内出现的选择吸收作用引起的,或者是在紫外区内的或红外区内的、或者是两者的强烈吸收伸向可见区构成了一个“有限窗口”引起的。所以,即使材料本身没有任何发色基团在可见区产生吸收作

① S-17d为样品编号,下同不另注。

用,该窗口也会使它产生颜色。例如橄榄石所呈现的绿色(见S-14)即为一例。

电子过程

电子光学吸收的详尽论述,显然已超出我们的讨论范围。但对本文有用的部分,仍应简要地讨论一下。

在我们所提出的谱带中,几乎所有的电子特征都是由某种形式的铁离子产生的,因此我们就用它作为说明例子。由铁离子所产生的光谱特征在我们的光谱中频繁出现的理由,除了铁是许多矿物的主要成分以外,另一个原因是铁离子比较容易取代八面体中的 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 位置,并且还有确凿的证据证明,它也能取代硅的四面体位置。

在固体中,孤立离子的电子能级,由于和周围晶体场相互作用,会发生分裂和位移。对于过渡金属,特别是铁,其未充满的d轨道在自由离子中几乎具有相同的能量,但与周围离子作用后,即呈现不同的能量。光谱的主要特征决定于离子的价态、配位数和位置对称性。

引起光谱变化的次要原因是:离子的配位基的类型(例如M—O)、金属离子位置的畸变(即偏离八面体或四面体的位置)以及金属配位基的原子间距。二价铁的基态D,在四面体场中它分裂为较高的五重线能级 E_g 和较低的五重线能级 T_{2g} ,两者相差 9000cm^{-1} 。只存在一个自旋容许跃迁,在 $1.0-1.1\mu$ 附近产生一个最常见的强而宽的谱带。由于它符合选择定则,故强度很强。从基态 ${}^5T_{2g}$ 到其它较高能级的跃迁都是自旋禁戒跃迁,若果真出现,则应该是弱谱带。还有一些已经观察到并有归属的跃迁是:从基态 ${}^5T_{2g}$ 到 ${}^3T_{1g}$,谱带在 0.55μ ;从 ${}^5T_{2g}$ 到 ${}^1A_{1g}$,谱带在 0.51μ ;从 ${}^5T_{2g}$ 到 ${}^3T_{2g}$,谱带在 0.45μ ;从 ${}^5T_{2g}$ 到 ${}^3T_{1g}$,谱带在 0.43μ 。在 $1.8\mu-1.9\mu$ 间的铁谱带,有人认为是由在四面体位置的 Fe^{2+} 产生的(White and Keester 1966),但是目前认为,它更可能是由在高度无序的四面体位置的 Fe^{2+} 产生的(Bancroft and Burns 1967; White and Keester 1967)。

三价铁离子有一个对称的基态S,在任何晶体场中都不分裂。到4G态所形成的更高能级的跃迁,都是自旋禁戒的,所以在光谱中应以弱谱带出现。对三价铁光谱的了解尚不及二价铁充分,但是某些跃迁已有归属,特别是绿泥石中的跃迁(White and Keester 1966)。它们都是从基态 ${}^6A_{1g}$ 开始的跃迁: ${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{1g}$,谱带在 0.87μ ; ${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$,谱带在 0.7μ (这是 Fe^{3+} 最强的谱带); ${}^6A_{1g}\rightarrow A_{2g}$ 和 ${}^2T_{1g}$,谱带在 0.49μ 和 0.45μ ; ${}^6A_{1g}\rightarrow{}^4A_{1g}$ 或 4E_g ,谱带在 0.4μ 左右,它也是很强的谱带。在 0.4μ 和 0.7μ 的两个 Fe^{3+} 谱带之间,是一个“窗口”。这两个谱带所形成的窗口在 0.52μ 附近是极大值,它使某些含有三价铁的化合物呈现绿色。

振动过程

原子彼此之间的特殊振动类型的激发,会在材料的光谱中出现相应的特征。任何一个原子基团,可能出现的振动运动的最大数量和类型,取决于下列因素:(1)存在于每个重复基团中的原子的数量和质量,(2)这些原子彼此之间的几何位置,(3)每个原子与任一其它原子之间的原子间力(interatomic forces,或称力常数 force constants)的数值。

每一种可能的振动运动的特征能否出现在光谱中，由专门的选择定则决定。这种选择定则可以告诉我们，某个具体的振动是容许的还是禁戒的。若红外光谱中出现了一个谱带，则在这一振动运动过程中必定是发生了偶极矩的变化，我们说这种振动运动是容许的。否则振动运动（或简正模式，normal mode）称为禁戒的。对于硅酸盐来说，基谱振动模式都出现在光谱的中红外或远红外区。在某些情况下（如孤立的分子），基谱振动模式可与纯电子跃迁一起出现，并迭加在其上（否则纯电子跃迁应该是单个的尖锐谱带）。但是在硅酸盐中我们没有观察到这种情况。除了阳离子基团中的原子振动以外，对固体研究有特别意义的另一种振动类型是所谓晶格振动。晶格振动时，一个原子团（通常是整个阳离子），作为一个整体，如同 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 一样，相对于材料的骨架发生振动。虽然基谱振动的谱带位于中红外和远红外区，但是其倍频和合频可以出现在近红外及可见区。当以两个或更多个量子激发基谱振动模式时，便出现倍频；当两个或两个以上的基谱振动相加或相减以及（或）不同模式的倍频相加或相减时，则出现合频。对于严格的谐运动（harmonic motions），所有的倍频和合频都是禁戒的。然而在许多材料中，由于非谐性（anharmonicity），倍频和合频都是容许的，相应谱带的强度取决于容许度（degree of allowedness）。

本文所研究的材料，大多数都是某种类型的硅酸盐。但硅氧的基谱振动模式出现在低频部分（Si-O伸缩振动在 10μ 附近，O-Si-O弯曲或变形振动在 20μ 附近），因此我们不能在近红外及可见区观察到这些特征，因为是硅酸盐结构本身的振动运动。

能够出现的谱带都是材料中基谱振动频率较高的特殊基团的倍频和合频。在我们所研究的材料中，这样的基团为数不多，下面分别扼要地讨论一下。

（a）水：在岩石和矿物中存在水分子是十分普遍的。 H_2O （具有 C_{2v} 对称的弯曲分子）有三种基谱振动模式，都是红外活性振动，它们是 ν_1 ：OH的对称伸展振动， ν_2 ：H-O-H的弯曲振动，以及 ν_3 ：OH的非对称伸缩振动。在水蒸气的透射光谱中，这些振动模式的谱带分别在 2.73μ （ 3651.7cm^{-1} ）、 6.269μ （ 1595cm^{-1} ）和 2.66μ （ 3755.8cm^{-1} ）。这三条谱带又分裂成许多由转动精细结构所产生的尖锐谱带，因此根据这些微细结构很容易把水蒸气和其它形式的 H_2O 或本文所研究的物质里的OH基团区分开来。在液相情况下，这些谱带分别位移至 3.106μ （ 3219cm^{-1} ）、 6.08μ （ 1645cm^{-1} ）和 2.903μ （ 3445cm^{-1} ），且以单个宽谱带的形式出现，宽谱带中没有可分辨的精细结构。当呈固相冰时，相应的基谱振动谱带出现在 3.105μ （ 3220cm^{-1} ）、 6.06μ （ $1630-50\text{cm}^{-1}$ ）和 2.941μ （ 3400cm^{-1} ），它们也是没有精细结构的单个宽谱带。从蒸气过渡到液体和固体，随着转动能力的消失，光谱的结构也退化。相应谱带的频率发生较大的位移，说明产生了氢键。从实验已观察到， ν_1 和 ν_3 这两个伸缩振动的频率在液体和固体中比气体中显著变低了，而弯曲振动 ν_2 的频率却有所升高，这就是氢键的特征。在本文所研究的矿物中，水分子可以以几种不同的形式存在：捕集在微小间隙或孔穴中的自由分子，像乳石英；单个或成团地成为晶格的基本组成部分，如石膏这样的各种水合物；水分子存在于晶体结构的特定位置上，但不是晶体结构的基本组成部分，如普通类型的沸石；或者水分子物理吸附在矿物颗粒的表面上。不管是哪种情况，水分子本身所处位置的变化（矿物晶体结构内部的或外部的），都将导致基谱振动模式频率的很大改变，并且必定会使每个基谱振动分裂成几个单独的谱带。在某些光谱中，例如绿泥石的光谱，

根据水分子相对于晶体结构的取向，存在着两种类型截然不同的水，故这些材料呈现两组彼此相异的水谱带 (Wood and Nassau 1968)。

在近红外光谱区中，只能出现水的基谱振动的倍频或合频谱带。对于孤立的水分子，能够出现的比较强的谱带是： $(\nu_2 + \nu_3)$ ，在 1.875μ ； $(2\nu_2 + \nu_3)$ ，在 1.454μ ； $(\nu_1 + \nu_3)$ ，在 1.379μ ； $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$ ，在 1.135μ ；和 $(2\nu_1 + \nu_3)$ ，在 0.942μ 。在矿物和岩石的光谱中，只要有水存在，就会出现两个特征谱带：在 1.4μ 的 $2\nu_3$ 和在 1.9μ 的 $(\nu_2 + \nu_3)$ 。这两个谱带，形状可能很尖锐，分离良好，也可能形状很宽。如果谱带形状尖锐，则说明水分子位于很准确的有序位置上；如果谱带很宽，则说明水分子位于比较无序的位置或水分子占有一个以上的位置。 1.4μ 和 1.9μ 谱带同时出现，是结构中存在着某种形式的未离解的水分子的鉴定依据，即水合作用的水或捕集在晶格里的水。只出现 1.4μ 谱带，而无 1.9μ 谱带，则说明材料中所存在的 OH 基团是羟基，而不是水中的 OH 基团。

(b) 羟基离子 OH^- ：不仅因为 OH^- 以结构成分的形式存在于大部分材料的结构中，而且还因为只要水以上述任何一种形式存在都会出现 OH^- 伸缩振动，因此， OH^- 伸缩振动引起硅酸盐材料在近红外光谱区产生一些极常见的特征。羟基离子只有一个氧—氢伸缩基谱振动，并且是红外活性振动。它出现的位置约在 3600cm^{-1} 附近，究竟出现在什么位置，则取决于 OH 所在的位置。由于材料中的 OH^- 基团可以出现在不同的位置（因此处于不同的势场中），所以同一种运动会产生几个不同的谱带。例如滑石样品在波长 3677 、 3662 与 3645cm^{-1} 上的三个很尖锐的谱带，与晶格中处于不同位置上的三个 OH^- 基团有关，而在该晶格中，占据了最紧邻的八面体位置的分别是 3Mg 、 $2\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{Mg} + 2\text{Fe}^{2+}$ (Vedder 1964)。 ν_{OH} 的倍频 ($2\nu_{\text{OH}}$) 在近红外光谱区的 1.4μ 处产生一个谱带。如前所述，这是一个极常见的谱带。在某些情况下，这种 OH^- 伸缩振动模式与晶格振动或摆动振动模式相结合，可以形成合频。在本文的近红外光谱区，这种合频所产生的两个常见谱带在 2.2μ 和 2.3μ 。

这里应该说明的是，在某些材料中，例如云母族， OH^- 基团有很强的方向取向作用。这种取向作用的任何变化（如 Si-Al 置换作用引起的变化）将导致 OH^- 基团存在环境的微小差异，结果使 1.4μ 处的谱带发生展宽。

硅酸盐矿物的光谱

闪石族

是一种重要的矿物族，主要是铁镁矿物经蚀变或重结晶而形成，因此最常见于蚀变火成岩或变质岩中。除含有羟基外，闪石族的化学成分与辉石族相似，其一般的化学式为 $\text{A}_{2-3}\text{B}_5(\text{Si}, \text{Al})_{11}(\text{OH})_2$ ，式中 A 主要是 Mg 、 Fe^{+2} 、Ca 和（或）Na；B 主要是 Mg 、 Fe^{+2} 、Al 和（或） Fe^{+3} 。最普通的闪石族形成透闪石—阳起石系列 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ，其中，阳起石是系列中富铁一端的矿物和一个复杂的类质同象系列，这个类质同象系列叫做普通角闪石，其一般化学式为 $(\text{Ca}, \text{Na})_3(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Ti})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$ 。

(图1) S-1A 闪石, 变种: 透闪石 (18B)① N.Y.St. Lawrence Co., 该样品在靠近 1μ 处有一个十分显著的宽谱带, 表明样品含有某种二价铁离子。由于OH伸缩振动的倍频和合频, 分别在 1.4μ 有一很尖锐的谱带, 在 2.0μ 和 2.5μ 之间有一些次尖锐的谱带。特别是在 2.2μ 和 2.2μ 处还有两个谱带, 它们是由OH相对于晶格的伸缩振动产生的。在 1.9μ 处的弱谱带, 可能是由样品中微量的 H_2O 分子引起的。

闪石, 变种: 透闪石 18B ST. LAW. CO. NY

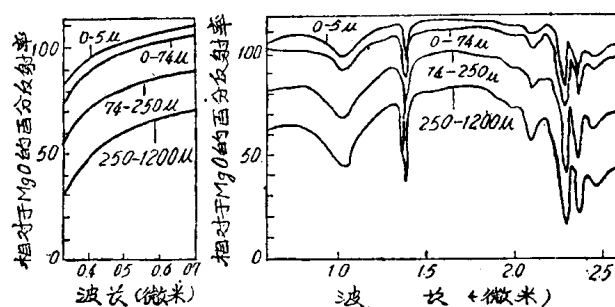


图 1

(图2) S-1B闪石, 变种: 透闪石 (18) 纽约 St. Lawrence公司。该样品与前一样品 (S-1A) 相同, 但是用圆盘破碎机碾磨制样, 以它作为研究碾磨机钢污染的光谱影响的例子。不透明的研磨机钢屑, 其最明显的影响是降低了粒度较细的粒子在可见及近红外光谱区的反射率, 在该粒度范围内使二价铁离子谱带和很尖锐的羟基谱带的相对强度也大大降低, 但是对 2.3μ 和 2.4μ 处的两个谱带的影响较小。

闪石, 变种: 透闪石 18 ST. LAW. CO., N. Y.

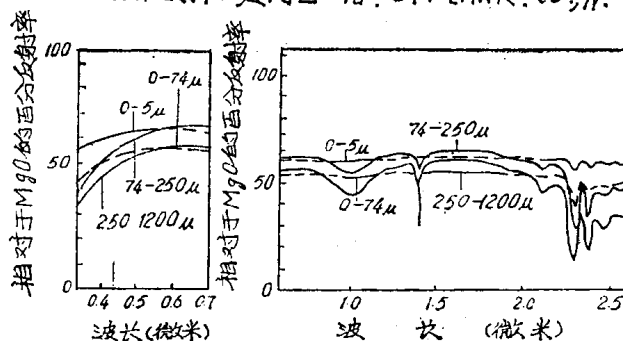


图 2

(图3) S-1C 闪石, 变种: 阳起石 (22B) Chester, Vt. 它是透闪石-阳起石类质同象系列中的富铁端员。在 0.7μ 和 1.0μ 附近出现两个宽谱带。第一个谱带是由三价铁离子产生的, 三价铁离子的次级效应是使光谱曲线在蓝波长区迅速下降, 结果在 0.53μ 附近形成一个极大, 这个极大使该矿物具有绿色。靠近 1μ 处的谱带是由二价铁离子产生的。一些尖锐的谱带则是由羟基引起的, 情况与样品 S-1A 相同。 2μ 左右粒度级的光谱曲线有一平直部分, 它与其它光谱曲线交叉。出现平直部分的原因显然是由于样品受到黄铁矿(?)的很轻微的污染的关系。

① 这里的S-1A系本文所列举矿物种类的编号, 18与B系样品编号, 其它各篇同此——编注。

闪石. 变种: 阳起石 22B CHESTER, VT.

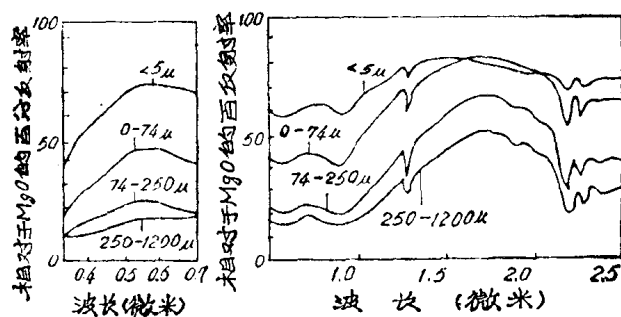


图 3

(图 4) S-1D 闪石, 变种: 阳起石 (116B) San Bernadino, Calif. 除了样品没有污染, 以及在 0.85μ 附近有一个三价铁离子的弱谱带以外, 谱图的注解说明与样品 S-1C 相同。

闪石. 变种: 阳起石 116B SAN BERNADINO, CALIF

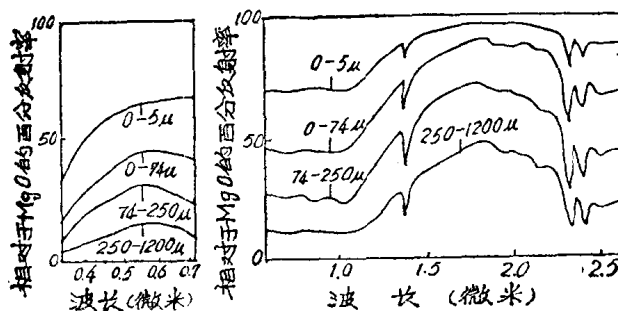


图 4

(图 5) S-1E 闪石, 变种: 角闪石 (115B) Brewster, N.Y.。这是一种深绿色的不纯样品, 在 $0.6-1.1\mu$ 之间的范围内, 它呈现双重谱带结构, 这是同时存在三价和二价铁离子的典型特征。由于存在浅灰色的污染物 (白云母), 故样品的反射率增高, 在最大的粒度级, 尤为明显, 其原因就在此。角闪石的特点是羟基谱带不及透闪石和阳起石的强。在可见区 0.5 、 0.45 和 0.4μ 附近的弱谱带是由二价和三价铁离子产生的。

闪石. 变种: 角闪石 115B BREWSTER, N.Y.

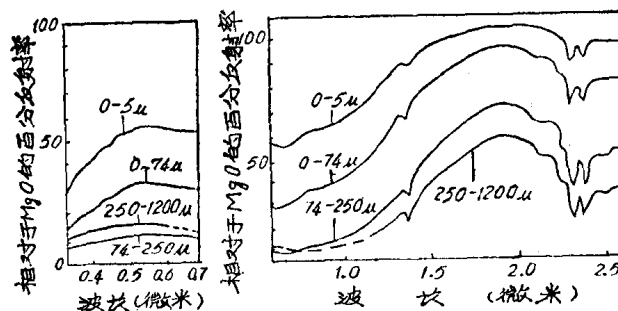


图 5

(图6) S-1F闪石, 变种: 角闪石 (196B) Clintonville, N.Y.。含有长石的不纯样品。二价和三价铁离子的宽谱带, 降低了近红外区整个短波部分的反射率。在 0.7μ 处的微弱谱带结构, 只有在最细的粒度级中才能看到。羟基谱带不如透闪石和阳起石的强, 特别是 1.4μ 的谱带 (注意一般化学式)。

闪石. 变种: 角闪石 196B CLINTONVILLE, N.Y.

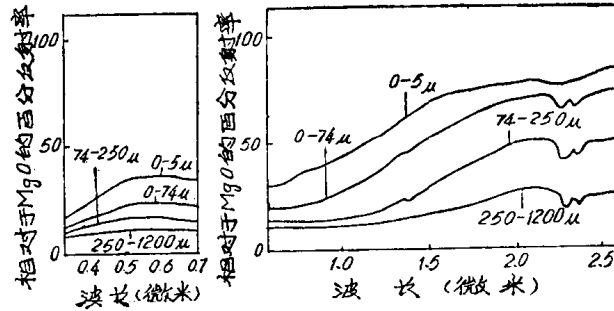


图6

(图7) S-1G闪石, 变种: 角闪石 (177B) Gore Mt, N.Y.。这是特别纯的角闪石样品。象样品S-1E和S-1F一样, 羟基谱带强度较弱, 反射率普遍降低, 尤其是波长较短的部分, 其原因可能是由于存在大量的三价和二价铁离子。

闪石. 变种: 角闪石 177B GORE MT, N.Y.

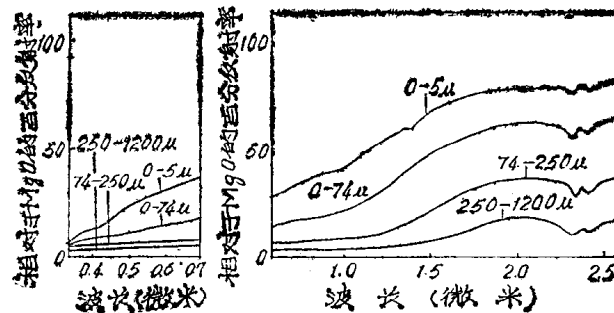


图7

红柱石. AUSTRALIA 185B

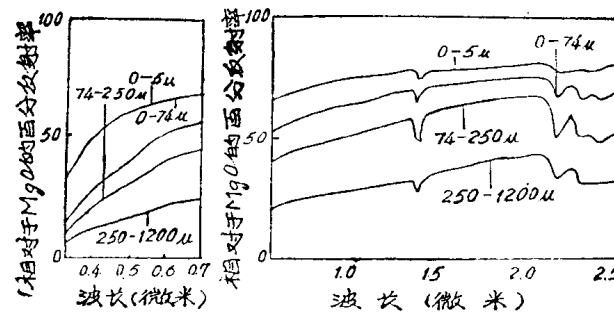


图8

(图8) S-2红柱石(185B) Australia。这种铝硅酸盐 (Al_2SiO_5) 是一种变质矿物, 通常由富铝页岩而形成。一般都有含碳物质的污染。该样品也大量存在于白云母中, 因而在 1.4μ 和 $2.2-2.6\mu$ 出现羟基谱带 (见白云母光谱图)。红柱石本身在这一光谱区并无谱带。

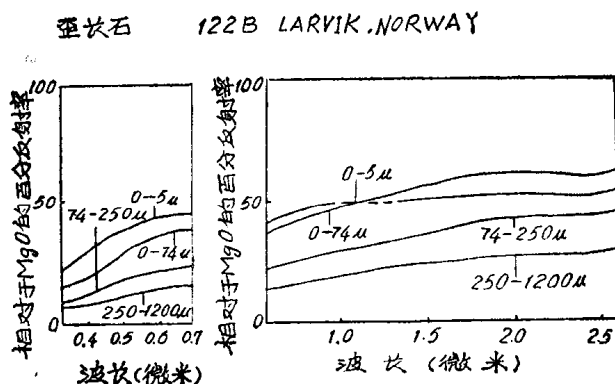


图 9

(图9) S-3 歪长石(122B) Larvik。挪威 钾长石族 的正长石和微斜长石 ($\text{K Al Si}_3\text{O}_8$) 的天然晶体中, 一般含有10—15%的 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 。当钠比钾多时, 该矿物就称为歪长石, 虽然从结构上说它更接近于钠质斜长石和钠长石, 而不是正长石。歪长石只存在于碳酸钠含量丰富的火成岩中。该样品有轻微的不透明物质 (磁铁矿, 污染, 样品反射率较低的原因即在此)。随着粒度减小, 不透明物质的污染影响亦随之增大; 在 1.1μ 之前, $<5\mu$ 的粒度级其反射率比 $0-74\mu$ 粒度级还低。未经污染的歪长石, 反射率较高, 且无光谱特征。

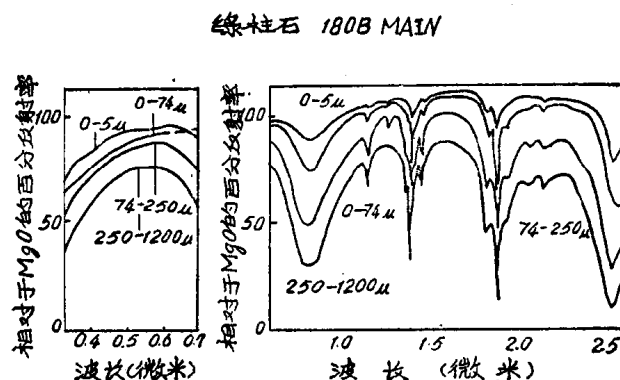


图 10

(图10) S-4绿柱石(180B) Maine。通常可以在伟晶岩和某些变质岩中找到这种铍铝硅酸盐 ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)。碱类、Na、K、Li、Cs 能少量替代 Be。尽管外观非常透明, 该样品在八面体 Al^{+3} 位置仍含有二价铁离子, 因而在 0.81μ 产生一宽谱带, 在 0.55μ 和 0.45μ 也产生谱带, 并且在可见光谱区造成强度朝短波方向逐渐减小。在近红外区所出现的尖锐谱带, 是由存在于绿柱石中特殊位置上的水引起的。Wood 和 Nassau (1968) 指出, 在绿柱石中有两种类型的水: 根据水分子的取向或是平行或是垂直于孔道位置,

他们即称之为第Ⅰ类和第Ⅱ类水。例如 1.15μ 处的尖锐谱带即表示存在第Ⅰ类水。他们把主要水谱带 1.4μ 和 1.9μ 任意一侧的尖锐谱带归属于含有转动频率的和频和差频谱带。 $0-5\mu$ 和 $0-74\mu$ 这两种粒度级的光谱曲线在可见区出现相交现象,其原因是 $0-5\mu$ 样品的成团作用,以致造成掩蔽效果,另一个原因是本文中所述的狭缝影响。

黑云母 28 BANCROFT, ONT.

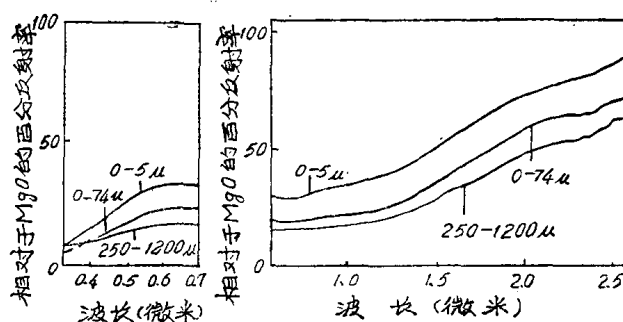


图 11

(图11) S-5黑云母(28)Bancroft. Ont. 它是一种钾-镁-铁-铝硅酸盐,基本化学式为 $K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ 。黑云母是一种火成岩中分布广泛的副矿物。二价和三价铁离子在 $0.6-1.5\mu$ 之间产生一个很宽的谱带,并且在蓝波长区使强度逐渐下降。羟基谱带在光谱中几乎观察不出来。在光谱中观察不到OH的倍频,可能有以下几种原因:由于OH基团通常都存在取向作用(因为云母薄片均按解理面排列),因此观察角会妨碍对其光谱的观察;基谱振动-OH伸缩振动的谱带在黑云母中较其它云母族宽得多,而OH的浓度在该样品中又较低(由于黑云母中的OH很容易被F、Na、 Fe^{2+} 等置换)。

菱沸石 193B, COLO.

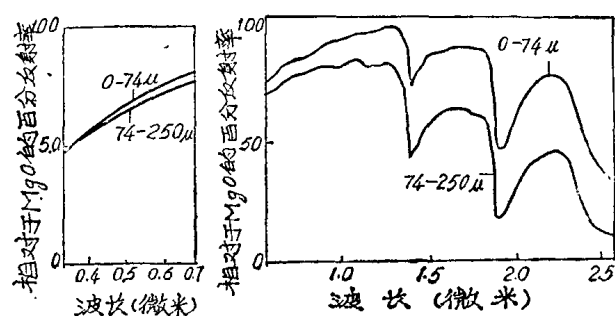


图 12

(图12) S-6菱沸石(193B) Colorado. 这种含水硅酸盐 $(Ca, Na, K)_7Al_{12}(Al, Si)_2Si_{28}O_{80} \cdot 40H_2O$ 是一种次生成因的矿物,常见于玄武岩的沿流线排列的气孔中。在近红外光谱区所出现的谱带,表征存在大量的分子水。

绿泥石族。它们是一种常见的绿色的云母状矿物,大致组成 $(Mg, Fe)_5(Al, Fe^{+3})_2Si_3O_{10}(OH)_8$ 。它们主要是铁镁硅酸盐,如辉石族、闪石族、黑云母族等经蚀