

显微-红外光谱在岩石矿物鉴定中的应用

李祥虎

重庆市地质矿产测试中心 重庆 400042

【摘要】：显微—红外光谱测试技术(Micro—FTIR)主要用于微区样品分析鉴定。用显微镜观察被测样品的微观形态并直接测试样品特定部位的化学结构，得到该微区物质的红外谱图。通过实验建立了显微—红外光谱矿物分析方法，并建立了标准矿物红外光谱检索谱图库。本文利用此方法对岩石中碳酸盐类矿物进行鉴定，取得了很好的应用效果。

【关键词】：显微-红外检测；岩石矿物鉴定；红外光谱

1.前言

准确鉴定出各种岩石矿物具有重要的地质意义。早在 20 世纪 60 年代，红外光谱就用来鉴定纯矿物，并得到广泛应用。国际矿物及新矿物命名委员会规定红外光谱数据是矿物的基本数据，由此可见红外光谱在矿物鉴定中的重要作用。在岩石薄片鉴定中，对于光性特征相近的岩石矿物，如钠长石与更长石、角闪石亚种、碳酸盐矿物等，不容易区别。而准确鉴定出岩石矿物，为岩石的定名就起到了重要作用。如：钠长石常产于低级变质岩中，它是低级变质作用的产物；而更长石则常见于较高级别的变质岩中。如何开发一个新的测试技术，能在微区下配合岩石薄片鉴定岩石矿物就成为亟待解决的问题。

2.显微-红外光谱法鉴定岩石矿物概述

2.1 概述

矿物的定性分析是岩矿鉴定的主要内容之一，目前光学显微镜仍然是矿物定性分析的主要测试手段之一，但是由于部分岩石中矿物的光性特征差异较小、薄片厚度差异引起的光学特性的变化及偏反光显微镜自身的分辨率与放大倍数等因素的影响，无法形成矿物定性分析的标准鉴定方法。此外由于鉴定人员专业水平等差异，在岩矿鉴定过程中会出现错判、漏判等情况，无法准确对岩石中矿物进行精准分析。

红外光谱仪通过对矿物的反对称伸缩振动、对称伸缩振动、伸缩振动等进行测试，可获得矿物精准的分子结构信息，进而准确、快速地对矿物进行定性分析，而且通过建立矿物的数据库，形成矿物标准的定性分析方法，从而可以避免鉴定人员专业水平差异等因素而导致的误差。

2.2 原理及特点

显微—红外光谱就是利用带有显微镜的傅里叶变换红外光谱仪进行微区样品分析，通过显微镜观察被测样品的外观形态或物理微观结构，并直接测试样品某特定部位的化学结构，得到其红外谱图。

红外光谱作为物质结构分析的四大谱学之一，具有分析速度快、操作简便、良好重复性、高灵敏度及信噪比高等优点。同时红外附件也在不断地发展，不断地更新换代，先进的红外附件的出现，使傅里叶红外光谱功能更为全面，性能更加稳定。

3.样品制备及分析条件

3.1 样品制备步骤

(1)红外光片的磨制，结合岩性，薄片厚度要求在 0.05~0.09 mm，不加盖片。

(2)在显微镜下找到目标矿物，并做好标记，便于显微红外光谱分析鉴定。

(3)将薄片放在丙酮中浸泡 4 h，除去其中的 502 胶，并将岩片和载玻片分开。

(4)对于需要鉴定的岩石薄片，首先要在酒精灯下加热去掉盖片，然后用酒精棉擦拭薄片表面，除去冷杉胶，再移至显微镜下找到要鉴定的未知矿物，作出标记，重复步骤(3)。

3.2 仪器分析条件

德国布鲁克公司(Bruker)生产的 Vertex70 型傅里叶变换红外光谱作为第三代红外光谱，光谱范围 15000~370 cm⁻¹，具有波数准确度高精度优于 0.01 cm⁻¹ 分辨率高(对矿物的分析中一般采用 4 cm⁻¹)、高光通量、低噪音、测量速度快、操作方便、重复性好、灵敏度高、试样用量少仪器结构简单等优点，可有效探测不同晶体结构问的细微差别。本次研究采用的检测器型号为 MCTA，扫描范围 4000~650 cm⁻¹，扫描 128 次，分辨率 8 cm⁻¹。

3.3 建立矿物的红外光谱标准谱图库

与人工合成的物质材料不同，天然产出矿物的化学组成有一定的变化范围。而不同产地、不同产出环境的同一种矿物的化学组成是不会完全相同的，甚至在同一产地、同一产出环境的同一种矿物的化学组成也不一致。虽然已有一些矿

物的谱图库公开发表,但有的使用矿物命名不规范,有的谱图质量参差不齐,有的甚至有错误的谱图,因此需要每个实验室建立自己的标准矿物谱图库。标准样品分2种方法分别建立谱图库,一种是采用中红外区 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,溴化钾压片,样品与溴化钾的比例为1:150,检测器DTGS,扫描128次,分辨率 4 cm^{-1} ;另一种是采用显微-红外光谱,样品制成岩石薄片,先用显微镜观察,目标矿物作上标记,去掉502胶后再测其红外光谱,扫描范围 $4000\sim 650\text{ cm}^{-1}$,检测器MCTA,扫描256次,分辨率 8 cm^{-1} 。这样做的优点是一块岩石样品可以得到许多标准矿物,目前实验室已有240张标准谱图可供检索用。

3.4 矿物鉴定

采用德国布鲁克公司生产的Vertex70型傅里叶变换红外光谱仪Hyperion显微镜,对碳酸盐岩中的白云石及方解石进行测试。

根据白云石 1441 cm^{-1} 、方解石 1426 cm^{-1} 的吸收峰可快速对方解石与白云石进行区分(图1),白云石($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$)、方解石(CaCO_3)均为三方晶系,根据选择定则白云石与方解石振动模式有对称伸缩振动(ν_1)、面外弯曲振动(ν_2)、非对称振动(ν_3)、面内弯曲振动(ν_4)。

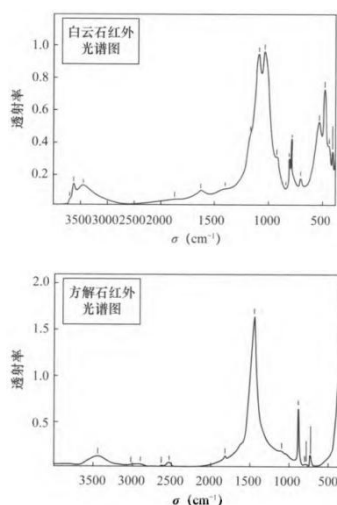


图1 两种岩石的红外光谱图

在白云石红外谱图中可以观察到在 $1500\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 般有5~6个吸收带,包括对称伸缩振动(ν_1) 1050 cm^{-1} 、面外弯曲振动(ν_2) 881 cm^{-1} 、非对称振动(ν_3) 1446 cm^{-1} 、面内弯曲

参考文献:

- [1] 潘蔚,唐毅,李瀚波,等.主要赋铀岩石可见光—短波红外光谱二向性特征初步实验研究[J].铀矿地质,2019,035(002):108-113.
- [2] 张芳,户佐乐,王东升,等.岩性不同的含水岩石近红外光谱特征对比分析[J].光谱学与光谱分析,2020,040(003):971-979.
- [3] 王祥,叶宇.碳酸钙、菱镁矿和白云石的高温XRD和红外光谱研究[C]//中国矿物岩石地球化学学会学术年会.2019.

振动(ν_4) 729 cm^{-1} 。其中 ν_3 为一宽峰吸收最强,同时也是白云石的特征吸收峰; ν_1 的吸收强度较中~弱,在 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 呈现为一肩宽峰;在 2526 cm^{-1} 出现弱的吸收峰,吸收强度与 ν_3 相差2个数量级,为反对称伸缩振动与伸缩振动的和频峰; 1819 cm^{-1} 出现的弱吸收峰为对称伸缩振动与面内弯曲振动的和频峰。方解石红外谱图中可以观察到在 $1500\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内一般有4~5个吸收带,包括碳酸钙 CO_3^{2-} 反对称伸缩振动(ν_3) 1433 cm^{-1} 、面外弯曲振动(ν_2) 878 cm^{-1} 、面内弯曲振动(ν_4) 713 cm^{-1} 、对称伸缩振动(ν_1) 红外吸收峰非常弱。其中,反对称伸缩振动(ν_3) 吸收峰最强,而且峰宽较大;在 2980 、 2873 、 2511 、 1795 cm^{-1} 还出现中~弱的吸收峰,前两个吸收峰是方解石中 CO_3^{2-} 一反对称伸缩振动吸收峰的一级倍频峰; 2511 cm^{-1} CO_3^{2-} 吸收峰是 CO_3 , 反对称和对称伸缩振动的和频峰, 1795 cm^{-1} 吸收峰是 CO_3 对称伸缩振动和面内弯曲振动和频峰。方解石中常含有 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等元素,由于不同元素的原子半径的差异会影响晶格振动频率,从而导致面内弯曲振动(ν_4) 在红外光谱图中发生变化,所以在方解石的红外光谱中可根据面内弯曲振动(ν_4) 的变化对方解石族矿物的矿物种进行鉴定(表1)。

表1 矿物红外吸收特征峰

矿物质	ν_2	ν_3	ν_4
白云石	$881\pm$	$1441\pm$	$729\pm$
方解石	$876\pm$	$1426\pm$	$713\pm$
菱镁矿	$886\pm$	$1445\pm$	$747\pm$

运用红外光谱仪进行矿物定性分析克服了光学显微镜下光性差异小、需染色对矿物区分的琐碎环节,而且随着红外光谱仪相关软件的智能化、操作的简单化及分析测试成本的降低,使得红外光谱仪在岩矿鉴定的定性分析中可得到广泛的应用。

4. 结语

综上所述,显微-红外光谱是岩石薄片鉴定的一种有效的辅助方法。可以在微区下与岩矿鉴定、扫描电镜和电子探针很好地结合,对光性特征相近的岩石矿物如碳酸盐类矿物等,可以清楚地鉴定。相信随着岩矿鉴定和各项大型检测设备的充分结合,显微红外光谱会越来越广泛地鉴定出未知矿物,为研究沉积环境、地层划分对比提供新的技术指标。