

# 红外光谱镜面反射法应用于文石晶体取向测试的探讨

徐志, 李锐, 郭倩, 曹姝旻

(广东省地质实验测试中心, 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广东广州 510080)

**摘要:**采用傅里叶变换红外光谱仪 KBr 粉末压片法和原物镜面反射法对 8 件文石样品进行测试, 对比了两种方法的差异。深入探讨文石晶体在不同方向上红外镜面反射光谱的变化, 发现文石的红外镜面反射光谱具有显著的各向异性: 在垂直、平行和斜交于文石 c 轴的面上  $[CO_3]^{2-}$  产生的  $\nu_3$  振动反射峰宽化易出现变形和位移现象;  $\nu_2$  振动反射峰峰位和相对强度发生明显的规律性变化。由此, 认为红外镜面反射光谱可用于文石晶体取向的研究。在此基础上, 对 5 件养殖珍珠表面和剖面进行测试对比。结果显示, 从养殖珍珠表面获得的红外镜面反射谱与文石垂直于 c 轴的底面所得相同; 养殖珍珠剖面上测得的红外镜面反射谱与文石平行/斜交于 c 轴的面所得谱类似, 于是推断养殖珍珠中文石晶体是以 c 轴指向球心的方式排列的。

**关键词:** 红外光谱; 镜面反射; 文石晶体; 晶体取向

中图分类号: TN219 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2015)02-0171-05

## Discussion about the Test of Aragonite Crystal Orientation by IR Spectral Reflection

XU Zhi, LI Rui, GUO Qian, CAO Shu-min

(GuangDong Province Research Center For Geoanalysis, Guangdong Gemstones & Precious Metals Testing Center,  
Guangzhou 51008, China)

**Abstract:** 8 pieces of aragonite samples were tested with Fourier transform infrared spectrometer KBr powder tabletting and spectral reflection method, and the differences between the two methods are compared. The differences of IR spectral reflection spectrum from aragonite crystals different directions are discussed emphatically, and the difference is very significant in the vertical, parallel and oblique c-axis of aragonite crystals. The reflection peak that made by  $[CO_3]^{2-}$   $\nu_3$  widening will induce deformation and displacement; The peak position and relative strength of  $\nu_2$  significantly changes regularly. Thus, the spectral reflection IR spectrum can be used in test of aragonite crystal orientation. On this basis, the surface and section of 5 pearls are used to compare. The results show that the spectral reflection IR spectrum measure from the pearl surface is same to that from aragonite bottom surface which is perpendicular to the c-axis, and that from the pearl section is similar to that from the plane parallel or oblique aragonite c-axis. Then, we can conclude that the aragonite in pearls is arranged by the way of crystal c-axis pointing to its core.

**Key words:** infrared spectroscopy, spectral reflection, aragonite crystal, crystal orientation

## 0 引言

红外光谱技术应用于矿物测试分析多采用 KBr 粉末压片透射法, 具有样品用量少, 快速便捷等优点<sup>[1]</sup>。而镜面反射红外光谱技术在宝石学领域应用广泛<sup>[2]</sup>, 其基本原理是: 利用红外光照射样品表面产生镜面反射, 其中部分特定波长的红外光能使样品分子从基态能级产生跃迁至激发态能级, 这部分红外光会

被样品强烈吸收; 反之, 未能引起样品分子能级跃迁的红外光则被反射至探测器, 通过测量红外光的反射率就得到了红外反射谱。

与透射法相比, 镜面反射法最大的优点是无需制样, 可使用固体原物直接测试。但是, 笔者结合长期的矿物、宝玉石测试工作经验发现, 镜面反法具有明显不足之处: ①反射峰宽化而显著降低分辨率; ②强度弱的峰位往往不易获得, 同时峰位易发生位移。本

收稿日期 2013-11-21; 修订日期: 2014-09-16。

作者简介: 徐志 (1975-), 硕士, 工程师, 现从事宝玉石鉴定和研究以及岩矿鉴定工作。

文主要探讨镜面反射红外光谱的另一特点,对晶体的各向异性<sup>[3]</sup>——文石表现得尤其明显。通过对不同结晶形态的文石从不同方向的测试对比进行讨论,并应用于养殖珍珠中文石晶体取向的对比研究。

## 1 仪器及测试条件

采用 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪,光源 MIR, 分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描时间 16 ms, 扫描次数 32 次, 测量范围  $400\sim2000\text{ cm}^{-1}$ 。所得图谱不做平滑处理。

## 2 样品情况

文石( $\text{CaCO}_3$ ),又称霰石,与方解石为同质多象。属斜方晶系,斜方双锥晶类,晶体呈柱状或矛状,但少见。常见假六方对称的三连晶,集合体常呈纤维状、柱状、晶簇状、皮壳状、鲕状、豆状、球粒状、钟乳状等。文石不稳定易转变为方解石,故自然界中文石少见。珍珠以及多数软体动物的贝壳内壁珍珠质部分也是由极细的片状文石沿着贝壳面平行排列而成<sup>[4]</sup>。

表 1 文石样品

Table 1 Aragonite sample

序号	结晶形态	照片	规格/mm
1	束状集合体, 单体呈长柱状	图 1(a)	长 41, 底截面 $\phi 7$
2	束状集合体, 单体呈长柱状	图 1(b)	长 18, 底截面 $\phi 6$
3	束状集合体, 单体呈长柱状	图 1(c)	长 17, 底截面 $\phi 4$
4	束状集合体, 单体呈长柱状	图 1(d)	长 11, 底截面 $\phi 5$
5	束状集合体, 单体呈长柱状	图 1(e)	长 14, 底截面 $\phi 3$
6	束状集合体, 单体呈长柱状	图 1(f)	长 11, 底截面 $\phi 3$
7	束状集合体, 单体呈长柱状	图 1(g)	长 26, 底截面 $\phi 2$
8	晶簇状, 单体呈假六方柱状	图 1(h)	测试单体长 4, 底截面 $\phi 3$

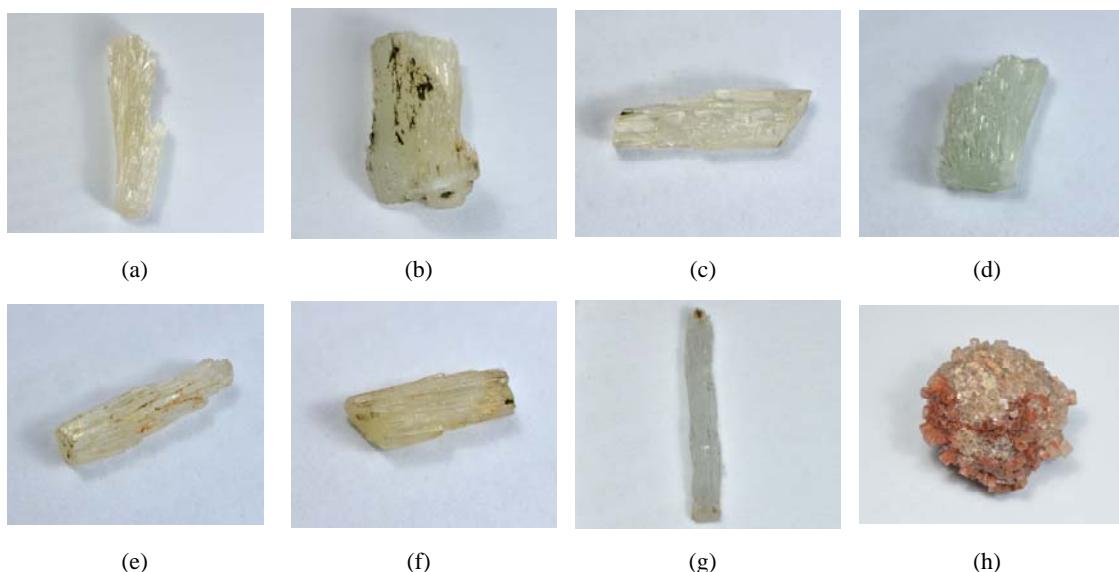


图 1 文石样品照片

Fig.1 Pictures of the aragonite samples

本文测试样品有文石 8 件, 结晶形态详见表 1, 外观照片见图 1。养殖珍珠 5 件,  $\phi 10\sim\phi 13\text{ mm}$ 。其中 8 号样品为晶簇, 单体呈假六方柱状, 取下�单体进行红外光谱测试。并且 8 号样品及养殖珍珠样品经过 XRD 测试验证矿物成分为文石, 未检出方解石。

## 3 测试

### 3.1 文石粉末 KBr 压片红外光谱

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构成, 文石结构中  $[\text{CO}_3]^{2-}$  按近似成六方最紧密堆积的方式排列, 每个  $\text{Ca}^{2+}$  位于 6 个  $[\text{CO}_3]^{2-}$  之间, 共与 9 个  $\text{O}_2^-$  配位, 每个  $\text{O}_2^-$  与 3 个  $\text{Ca}^{2+}$  和一个  $\text{C}^{4+}$  相联结。在  $1500\sim600\text{ cm}^{-1}$  红外谱上出现  $\nu_1$  对称伸缩  $1083\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_2$  面外弯曲  $858\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_3$  非对称伸缩  $1475\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_4$  面内弯曲振动产生  $711\text{ cm}^{-1}$ 、 $698\text{ cm}^{-1}$  双峰吸收, 见图 2。其中,  $1107\text{ cm}^{-1}$  吸收宽化, 可能归属于水的吸收。

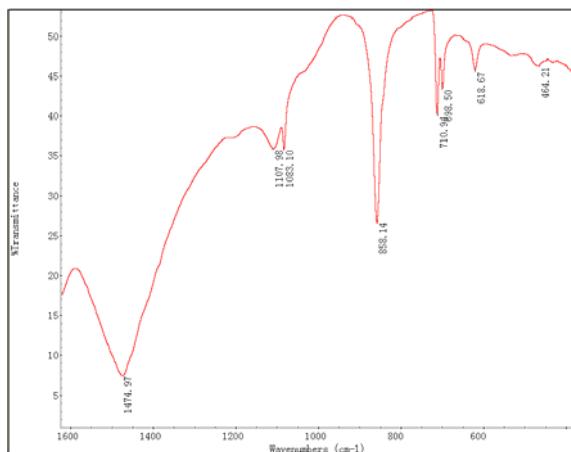


图2 8号样品粉末KBr压片红外吸收光谱

Fig.2 IR absorption spectrum of samples 8  
by powder KBr tabletting

### 3.2 镜面反射红外光谱测试

#### 3.2.1 文石样品底面镜面反射红外光谱

1~7号样品均为束状集合体，横截面呈不规则的椭圆形，部分样品经过简单的抛磨形成平整的垂直于c轴的面；8号样品呈假六方柱状，具有垂直于c轴的假六边形晶面。为了方便起见，这里将这些垂直于c轴的面统称为底面。把这些样品的底面置于红外光谱仪镜面反射台上采集图谱，结果见图3。

由图3可见，文石垂直于c轴的面主要出现3个反射峰，即以 $1516\text{ cm}^{-1}$ 为中心的宽而强的峰( $\nu_3$ )、 $871\sim878\text{ cm}^{-1}$ 之间出现较弱的一个尖峰( $\nu_2$ 振动)、 $\nu_4$ 振动所致的峰出现在 $709\text{ cm}^{-1}$ 处，强度更弱。与KBr粉末压片法相比，谱图明显不同，峰形宽化且峰位漂移，弱峰容易缺失。

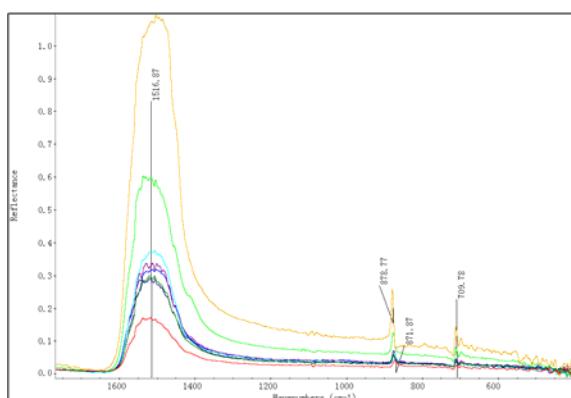


图3 底面镜面反射红外光谱

Fig.3 Specular reflection IR spectrum from the bottom

#### 3.2.2 文石样品柱面镜面反射红外光谱

翻转样品，将文石的柱面( $\parallel c$ 轴)置于镜面反射台上采集图谱，结果发生了明显的变化，见图4。

由图4，在平行于c轴的晶面上测试，不同的样品在 $1576\text{ cm}^{-1}$ 处出现或强或弱的一个反射峰， $\nu_3$ 振

动形成以 $1498\text{ cm}^{-1}$ 为中心的宽而强的峰， $\nu_2$ 振动形成以 $860\text{ cm}^{-1}$ 为中心的圆顶强峰，其强度与 $\nu_3$ 峰相当， $\nu_4$ 振动的 $711\text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_1$ 振动产生的 $1081\text{ cm}^{-1}$ 或强或弱。与图3相比，除了 $1576\text{ cm}^{-1}$ 的出现和 $\nu_3$ 的位移，最突出的变化是 $\nu_2$ ( $860\text{ cm}^{-1}$ )峰增强和位移。

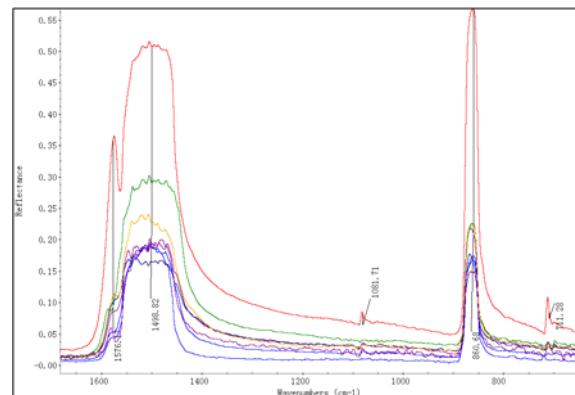


图4 柱面镜面反射红外光谱

Fig.4 Specular reflection IR spectrum from  
the cylindrical surface

#### 3.2.3 与c轴斜交面的镜面反射光谱

选择了晶形较好的3号、6号和8号3件样品，从底面磨制出与c轴大致成 $45^\circ$ 交角的面进行镜面反射测试，结果见图5。

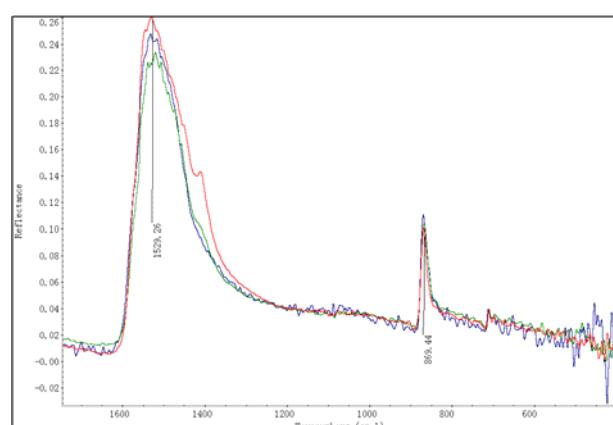


图5 斜截面镜面反射红外光谱

Fig.5 Specular reflection IR spectrum from the oblique section

图5中，在斜截面上3件样品仅出现 $\nu_3$ 振动 $1529\text{ cm}^{-1}$ 处宽而尖的峰， $\nu_2$ 振动峰出现在 $869\text{ cm}^{-1}$ 处，强度相当于 $\nu_3$ 的 $1/3$ 。

综上，不同的样品从3个不同的方向测试，镜面反射红外光谱特征见表2，变化规律是：①与 $\perp c$ 轴的面相比， $\parallel c$ 轴的面上， $\nu_3$ 振动反射强度减弱，并在 $1576\text{ cm}^{-1}$ 附近出现峰位；② $\nu_2$ 振动的峰形、峰位及相对强度的变化最为显著(峰形宽化，呈圆顶；峰位红移，以 $860\text{ cm}^{-1}$ 为中心；强度与 $\nu_3$ 相当)。③在与c轴大致成 $45^\circ$ 相交的斜截面上， $\nu_2$ 的峰位和相对

于 $\nu_3$ 的强度界于两者之间。根据以上规律,认为可以用来测定文石的晶体取向。

### 3.2.4 养殖珍珠不同面的镜面反射红外测试

养殖珍珠的研究工作中,我们同样发现了这一变化规律。直接将完整的养殖珍珠置于镜面反射台上测试得到的红外光谱图与从养殖珍珠对半切开的剖面测得的图谱具有明显差异,见图6。

从图6可见,养殖珍珠表面测得的红外光谱主要为文石的特征谱, $\nu_3$ 振动形成以 $1484\text{ cm}^{-1}$ 为中心的宽反射峰, $\nu_2$ 振动产生弱的 $878\text{ cm}^{-1}$ 反射峰,与图3具有很高的相似性——垂直于文石的c轴;而从剖面测得的谱图 $\nu_2$ 峰位红移至 $865\text{ cm}^{-1}$ ,强度明显增强(不

同样品强弱有变化),以及 $\nu_3$ 的变化规律与图4、图5具有很强的可比性,于是推测在这些剖面上,由文石微晶以大致平行于c轴的方向排列。

养殖珍珠为生物成因,在软体动物体内形成,具有非常特殊的生长环境,一般为圆度不同的球形,具同心层状结构。根据以上对比分析认为,文石微晶以c轴指向球心的方式呈放射状排列,所以,从养殖珍珠表面测得的镜面反射红外光谱与文石晶体底面相同;在对半切开的养殖珍珠剖面上,文石呈放射状分布,部分文石微晶在剖面上平行c轴生长,部分则以斜交c轴的面出现在剖面上,于是导致了红外光谱图的变化。

表2 文石红外镜面反射光谱的各向异性

Table 2 The anisotropy of aragonite specular reflection IR spectra

测试方向	上c轴的面		// c轴的面		与c轴斜交的面	
	峰位/ $\text{cm}^{-1}$	强度	峰位/ $\text{cm}^{-1}$	强度	峰位/ $\text{cm}^{-1}$	强度
$\nu_2$	871~878	弱	860	强(与 $\nu_3$ 相当)	869	强( $\nu_3$ 的1/3)
$\nu_3$	1516	强	1498(1576分裂)	强	1529	强
$\nu_4$	709	弱	711	弱	-	弱

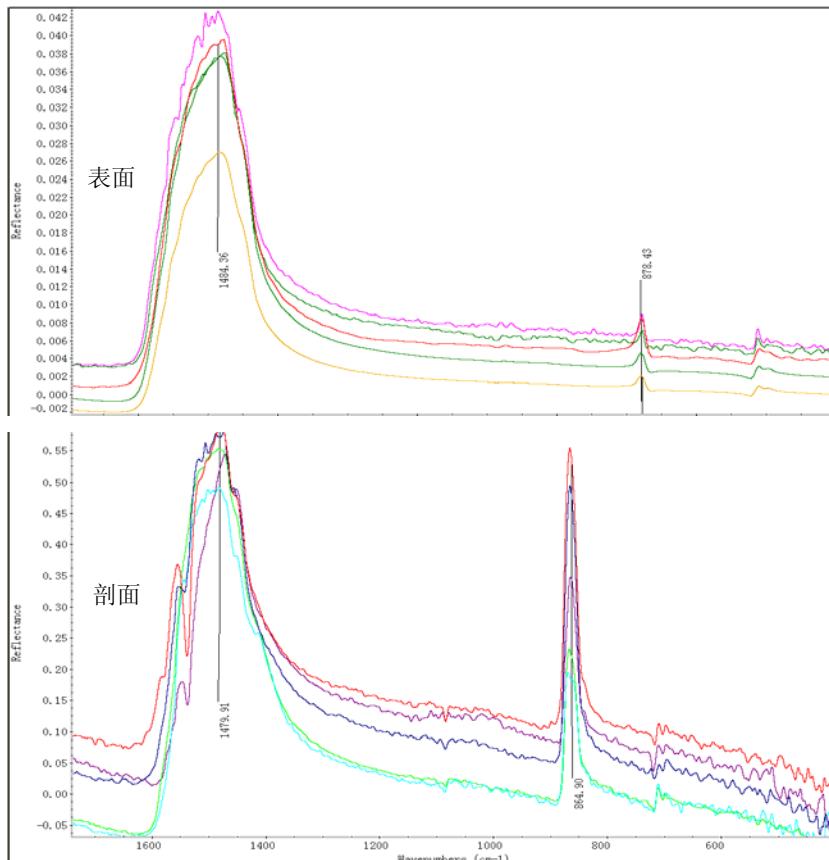


图6 养殖珍珠表面和剖面的镜面反射红外光谱

Fig.6 Specular reflection IR spectrum from the surface and section of pearl

## 4 结语

文石的对称性低,  $\text{CO}_3^{2-}$ 离子的红外活性强, 其特殊的分子结构导致了文石晶体明显的红外光谱各向异性, 相比, 我们通过简单的测试并未发现方解石具有相同的特性。从本文的工作中, 可以得出以下结论:

- 1) 红外光谱 KBr 粉末压片法, 把样品研磨成粉末均匀地分散在 KBr 中, 文石微粒呈无规律的排列方式, 采用透射法测试, 获得的红外光谱图稳定性极高, 但不能反应矿物的各向异性;
- 2) 相比之下, 镜面反射技术存在峰形宽化、峰位偏移等不足, 在物相鉴定方面不及 KBr 粉末压片法, 但同时它具有特殊的作用, 尤其是在保留样品原始状态的基础上, 能够获得晶体异向性方面的信息, 这方面的研究值得深入下去;
- 3) 本文通过从文石不同结晶方向获得的红外镜面反射谱对比, 发现其存在显著的各向异性;
- 4) 养殖珍珠不同方向上的红外镜面反射各向异性与文石具有很高的对应性, 以此推测养殖珍珠中文石的排列方式。

## 5 存在问题

文中使用的红外光谱仪光阑设置为 6 mm, 测试光斑较大, 采用显微红外光谱仪想必能获得更为精准的效果, 同时也可对细小的文石进行结晶方向的研究<sup>[5]</sup>。//c 轴的面上同时出现  $1498\text{ cm}^{-1}$ 、 $1576\text{ cm}^{-1}$  反射峰,

因未见相关探讨, 本文暂且视为  $\nu_3$  的分裂, 值得进一步探讨。

## 参考文献:

- [1] 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝, 等. 系统矿物学(下册) [M]. 北京: 地质出版社, 1982: 349-369.  
Wang Pu, Pan Zhaolu, Wong Lingbao et al. *Systematic Mineralogy(part III)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1982: 349-369.
- [2] 闻铭. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1988: 55-60.  
Wen Lu. *Mineral Infrared Spectroscopy* [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1988: 55-60.
- [3] 袁心强, 亓利剑, 郑南. 镜面反射红外光谱的原理和测试技术[J]. 宝石和宝石学杂志, 2005(4): 17-20.  
Yuan Xinqiang, Qi Lijian, Zheng Nan. Principle and technique of mirror-reflection infrared spectrum[J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2005(4): 17-20.
- [4] 谢先德, 张刚生. 珍珠层中文石晶体择优取向的 XRD 极图分析[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 300-302.  
Xie Xiande, Zhang Gangsheng. XRD pole figure analysis of the preferential orientations of aragonite in nacre[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2001, 21(3): 300-302.
- [5] 熊燕, 翁楚忻, 徐志. 白色软玉及其相似玉石的红外吸收光谱差异性比较. 红外技术[J]. 2014, 36(3): 238-243.  
Xiong Yan, Weng Chu-xin, Xu Zhi. The comparison of infrared absorption spectrum between white nephrite and similar jade[J]. *Infrared Technology*, 2014, 36(3): 238-243.