

海洋沉积物中石英、长石和方解石的 红外光谱定量测定

杨和福

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

提要 本文利用经典的红外光谱定量分析原理, 选用 798 cm^{-1} , 775 cm^{-1} 和 875 cm^{-1} 分别作为石英、长石和方解石的分析吸收带, 测定了东海陆架表层沉积物中这三种矿物的百分含量, 结果表明, 这三种矿物在该陆架的含量变化范围为石英 10—70%, 长石 25—65%, 方解石 5—40%。从内陆架到外陆架, 南部区域到北部区域其含量分布各有差异, 主要与物质来源和沉积时代有关。

目前在矿物定量手段不足的情况下, 利用红外光谱进行矿物定量测定是一种很有效的方法。用此方法对于石英、长石和方解石的定量测定曾有过报道^[1]。本文利用经典的红外光谱定量理论, 对海洋沉积物的这三种矿物定量作一探讨。

一、矿物红外光谱定量分析的经典理论

兰柏-比耳 (Lambert-Beer) 定律是矿物红外光谱定量测定的主要依据, 这个定律可简写为:

$$A = abc^{[2]} \quad (1)$$

式中, A 是吸光度, 由透过率 (T) 换算而成:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2)$$

a 是吸收系数 (同一物质在不同波数处的吸收系数是不同的, 而不同浓度的同一物质在相同波数处的吸收系数是相同的); b 是样品池厚度 (在矿物分析中, 使用 KBr 压片法, 所以 b 又为片剂的厚度); c 为样品浓度。

A 具有加和性, 这给多组分混合样品的定量分析提供了理论依据。三组分的混合样品, 浓度分别为 c_1, c_2 和 c_3 ; 在分析波数 ν 处的吸收系数各为 a_{ν_1}, a_{ν_2} 和 a_{ν_3} ; 在这个分析波数处的总吸光度为:

$$\begin{aligned} A_{\nu} &= A_{1\nu} + A_{2\nu} + A_{3\nu} \\ &= a_{\nu_1}bc_1 + a_{\nu_2}bc_2 + a_{\nu_3}bc_3 \end{aligned} \quad (3)$$

对于三组分的样品, 应选择三个分析吸收带, 得下列方程组:

$$\begin{cases} A_1 = a_{11}bc_1 + a_{12}bc_2 + a_{13}bc_3 \\ A_2 = a_{21}bc_1 + a_{22}bc_2 + a_{23}bc_3 \\ A_3 = a_{31}bc_1 + a_{32}bc_2 + a_{33}bc_3 \end{cases} \quad (4)$$

由式(4)可知,只要得出各分析吸收带的总吸光度和吸收系数,就可解出各组分的含量。

二、吸收系数和相关系数的确定

1. 仪器设备及试剂: 仪器为美国 P-E 公司 599B 型红外分光光度计; 设备为美国 P-E 公司 15t 压片剂及 13mm 压模, 玛瑙研钵, 红外灯等; 试剂为溴化钾(分析纯, 经干燥处理, 无红外杂质峰)。

2. 标准曲线的制备: 根据分析对象, 分别对石英、长石和方解石纯矿物样¹⁾, 进行光谱测定(见图 1)。选定分析吸收带后, 按如下步骤作各带的工作曲线:

分别称取 10mg 各纯样(经干燥), 加溴化钾 990mg, 在红外灯下混磨 15 分钟, 放在称量瓶中作为标样, 然后按表 1 配比标准系列。

表 1 不同含量标准系列配比¹⁾

Tab. 1 The preparation of standard series for different quantity

样品编号	取标样 (mg)	含纯样 (mg)	加 KBr (mg)
1	10.00	0.10	190.00
2	20.00	0.20	180.00
3	30.00	0.30	170.00
4	40.00	0.40	160.00
5	50.00	0.50	150.00
6	60.00	0.60	140.00
7	70.00	0.70	130.00
8	80.00	0.80	120.00
9	90.00	0.90	110.00
10	100.00	1.00	100.00

1) 1—10 号样品的总量均为 200.00。

标准系列中每个样品再混磨 15 分钟后, 在 15t 压片机上以 12t 压力抽空加压 3 分钟, 压成透明小片剂, 再取同量溴化钾, 以相同方式压成小片剂作空白。小片剂分别用样品支架固定后, 把样品放入仪器的样品光路, 空白放入参比光路, 进行 6 分钟扫描, 即可得标准系列图谱。

分别以基线法, 按公式(1)计算出各矿物不同含量标准图谱中分析吸收带的吸光度值(见表 2)。

分别作各吸收带的吸光度值与含量的相关曲线图, 即工作曲线(见图 2, 3, 4, 5)。

3. 吸收系数: 分别根据工作曲线的斜率计算出各吸收带的吸收系数值(见表 3)。

4. 相关系数: 表示矿物在不同吸收带上吸光度(A)与相应含量(c)之间的相关程度

1) 纯矿物样品由本所地质室提供。

表 2 标准系列中各分析吸收带吸光度值

Tab. 2 Absorbance for analytical bands in standard series

矿物吸收带 吸光度值 含量 (mg)	石 英		长 石	方 解 石
	798 (cm ⁻¹)	777 (cm ⁻¹)	773 (cm ⁻¹)	875 (cm ⁻¹)
0.10	0.0290	0.0260	0.0165	0.0530
0.20	0.0580	0.0550	0.0340	0.1050
0.30	0.0875	0.0826	0.0520	0.1600
0.40	0.1170	0.1100	0.0681	0.2100
0.50	0.1461	0.1370	0.0847	0.2640
0.60	0.1755	0.1651	0.1026	0.3160
0.70	0.2045	0.1930	0.1180	0.3680
0.80	0.2340	0.2202	0.1350	0.4200
0.90	0.2590	0.2481	0.1519	0.4620
1.00	0.2890	0.2751	0.1680	0.5250

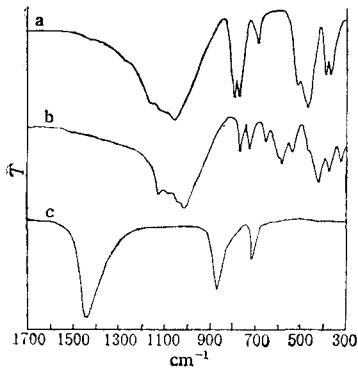


图 1 石英、长石、方解石标准矿物红外光谱
Fig. 1 The infrared spectrum of standard minerals for Quartz, Feldspar and Calcite
a. 石英; b. 长石; c. 方解石。

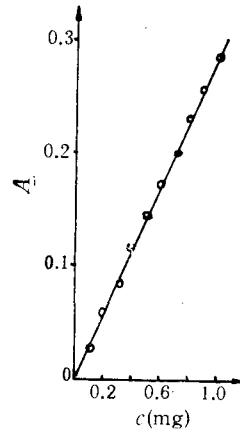


图 2 石英 798cm⁻¹ 吸光度与含量关系
Fig. 2 Relation between quantity and absorbance of Quartz in 798cm⁻¹

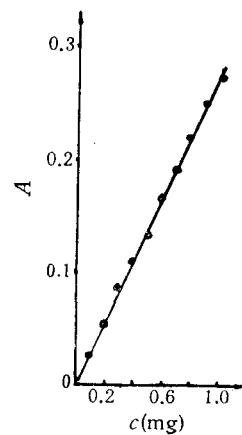


图 3 石英 777cm⁻¹ 吸光度与含量关系
Fig. 3 Relation between quantity and absorbance of Quartz in 777 cm⁻¹

可用相关系数 (r) 表示, 相关系数由下式求得:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})(A_i - \bar{A})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2 (A_i - \bar{A})^2}} \quad (5)$$

石英、长石和方解石纯矿物的相关系数值列于表 4。从表 4 可见, 这三种矿物的相关系数

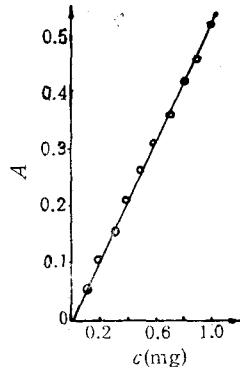


图 4 方解石 875cm^{-1} 吸光度与含量关系

Fig. 4 Relation between quantity and absorbance of Calcite in 875cm^{-1}

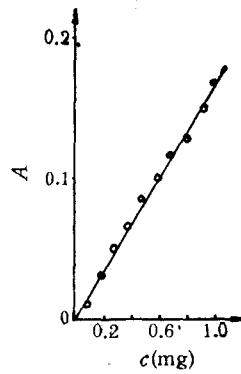


图 5 长石 773cm^{-1} 吸光度与含量关系

Fig. 5 Relation between quantity and absorbance of Feldspar in 773cm^{-1}

表 3 各吸收带的吸收系数值

Tab. 3 Absorptivity of bands

吸收带 (cm^{-1})	矿物		
	石英	长石	方解石
798	0.5750	0	0
777	0.5500	0	0
875	0	0	1.0500
773	0	0.3350	0
645	0	0.1548	0

表 4 各吸收带的相关系数

Tab. 4 Relativity of bands

吸收带 (cm^{-1})	矿物		
	石英	长石	方解石
798	0.9995	0	0
777	0.9997	0	0
875	0	0	0.9720
773	0	0.8664	0

均接近于 1, 说明矿物含量与相应的吸光度成为一种高显著的正相关关系, 这为矿物定量分析提供了可靠的理论依据。

三、石英、长石和方解石混合样品的测定

单组分的定量分析可采用工作曲线法, 但此法不能用于复杂组分的定量分析。这是因为组分元数增加, 各组分元数之间免不了有干扰的缘故。其叠加带应根据吸光度的加和性, 按公式(4)进行定量分析。

1. 对比石英、长石和方解石的标准红外光谱(见图 1), 选择石英 798 cm^{-1} 和 777 cm^{-1} 的双峰带, 方解石的 875 cm^{-1} , 长石的 773 cm^{-1} 为分析吸收带。

2. 测定 7 个待定百分含量的红外光谱(见图 6)。

3. 分别在 7 个样品的红外光谱图上计算出各吸收带的吸光度值(见表 5), 并在表 3 中查出各矿物分析吸收带的吸收系数, 建立联立方程。

因为方解石在 875 cm^{-1} 处不受石英和长石吸收带的干扰, 可成为独立方程运算, 所以联立方程的运算可简单化。石英和长石在 775 cm^{-1} 处互相叠加, 利用石英 798 cm^{-1} 处不受干扰的条件, 可求得长石在 775 cm^{-1} 处的吸光度及含量。方解石、石英和长石各吸收带含量计算的联立方程可简化为:

$$\begin{cases} c_{\text{方解石}} = \frac{A_{875\text{cm}^{-1}}}{a_{875\text{cm}^{-1}} \cdot b} \\ c_{\text{石英}} = \frac{A_{798\text{cm}^{-1}}}{a_{798\text{cm}^{-1}} \cdot b} \\ c_{\text{长石}} = \frac{A_{775\text{cm}^{-1}} - a_{777\text{cm}^{-1}} \cdot b \cdot c_{\text{石英}}}{a_{773\text{cm}^{-1}} \cdot b} \end{cases} \quad (6)$$

$$c_{\text{总}} = c_{\text{石英}} + c_{\text{方解石}} + c_{\text{长石}} \quad (7)$$

$$c_x \% = \frac{c_x}{c_{\text{总}}} \times 100\% \quad (8)$$

只要把已知数值代入方程(6), 通过简单的运算, 就可得各矿物的含量, 把所得含量分别代入(7)和(8)即得各矿物的百分含量。各组分的百分含量及误差见表 6。

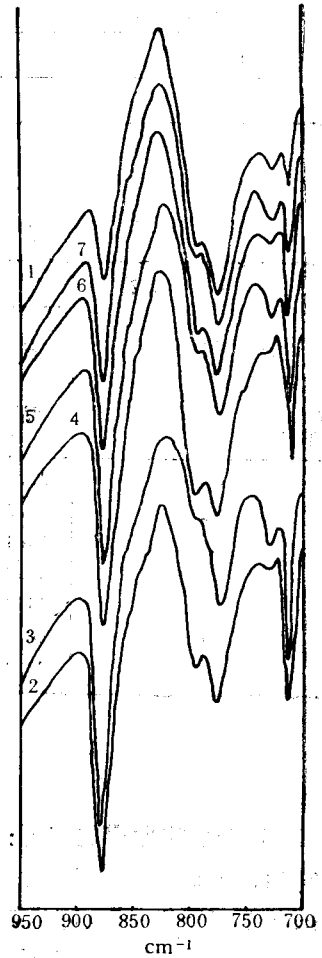


图 6 7 个组合样品主要分析吸收带的红外光谱

Fig. 6 The infrared spectrum of main analytical bands for 7 constituent samples

1) $A_{775\text{cm}^{-1}} = A_{\text{长石}} + A_{\text{石英}} = a_{773\text{cm}^{-1}} \cdot b \cdot c_{\text{长石}} + a_{777\text{cm}^{-1}} \cdot b \cdot c_{\text{石英}}$; $a_{773\text{cm}^{-1}} \cdot b \cdot c_{\text{长石}} = A_{775\text{cm}^{-1}} - a_{777\text{cm}^{-1}} \cdot b \cdot c_{\text{石英}}$; $c_{\text{长石}} = \frac{A_{775\text{cm}^{-1}} - a_{777\text{cm}^{-1}} \cdot b \cdot c_{\text{石英}}}{a_{773\text{cm}^{-1}} \cdot b}$.

表5 7个组合样品各吸收带的吸光度值

Tab. 5 Absorbance of analytical bands for 7 constituent samples

吸光度值 矿物吸收带 (cm^{-1})	样品编号						
	1	2	3	4	5	6	7
石英 798	0.1352	0.2141	0.0560	0.1943	0.1179	0.1811	0.1440
石英、长石 775	0.1701	0.2847	0.1378	0.2160	0.1868	0.2334	0.2249
方解石 875	0.3269	0.1419	0.3508	0.2808	0.3048	0.2365	0.1862

表6 组合样品中各矿物的计算结果

Tab. 6 The computing results of the mineral quantity in constituent samples

含量(%) 样品 编号	石英			长石			方解石		
	已知量	实测量	误差	已知量	实测量	误差	已知量	实测量	误差
1	33.3	34.3	+1.0	20.0	20.1	+0.1	46.7	45.6	-1.1
2	46.7	48.2	+1.5	33.3	34.3	+1.0	20.0	17.5	-2.5
3	13.3	13.9	+0.6	40.0	37.9	-2.1	46.7	48.1	+1.4
4	46.7	47.1	+0.4	13.3	15.5	+2.2	40.0	37.4	-2.6
5	26.7	27.4	+0.7	33.3	31.9	-1.4	40.0	38.9	-1.1
6	40.0	42.4	+2.4	26.7	27.2	+0.5	33.3	30.4	-2.9
7	33.3	35.2	+2.0	40.0	39.7	-0.3	26.7	25.1	-1.6

四、讨 论

1. 分析吸收带的选择: 直接关系到定量误差。在选择方解石分析吸收带时, 应注意到 1420 cm^{-1} 带吸光度太大, 而 712 cm^{-1} 带受长石 720 cm^{-1} 带干扰, 且反应不灵敏; 875 cm^{-1} 带不受干扰, 反应也灵敏且相关系数好, 宜作分析吸收带。

石英最理想的分析吸收带是 798 和 777 cm^{-1} 处的双峰带, 但在混合样品中, 石英 777 cm^{-1} 带和长石 773 cm^{-1} 带都位移到 775 cm^{-1} 左右而叠加在一起。表面看来好象不能作为分析吸收带, 但实验证明 798 cm^{-1} 以基线法测量吸光度不受其叠加带干扰, 其波数位置也不变, 而叠加带亦符合吸光度的加和性, 利用方程组法可得到长石含量的满意结果, 因此选用 798 和 777 cm^{-1} 作为石英分析吸收带是可靠的。

长石的分析吸收带有人选用 645 cm^{-1} 带^[1], 作者通过实验认为, 在海洋沉积物中, 长石的相关系数比较低, 645 cm^{-1} 带一般吸光度值较小, 反应也不灵敏, 不宜作为分析吸收带。而 773 cm^{-1} 带, 由于与石英 777 cm^{-1} 带叠加, 总吸光度变大, 反应灵敏, 且此叠加带符合吸光度加和性原理, 所以选用 773 cm^{-1} 带作为分析吸收带。

2. 误差: 由于这三种矿物相关系数的高显著性,总的误差比较小。通过实验,作者认为直接造成测定结果误差的原因有以下几种:(1)样品及溴化钾干燥程度不一致,称量差。(2)样品与溴化钾混磨不均匀和压成的片剂厚薄不一,光损失造成吸光度差。(3)样品含量过大会超过红外光谱的最佳吸收范围($A = 0.43$)^[2],过小则反应不灵敏,二者均会造成兰柏-比耳定律的误差。实验表明:方解石(875cm^{-1})含量在 $0.2\text{--}0.9\text{mg}$ 之间、石英(777 和 798cm^{-1})在 $0.2\text{--}1.2\text{mg}$ 之间、长石(773 和 730cm^{-1})在 $0.2\text{--}1.1\text{mg}$ 之间均符合兰柏-比耳定律。(4)由于上述原因,石英和长石在 775cm^{-1} 处的叠加峰带的加和性也会受到限制。当石英含量大于 1.2mg ,长石含量小于 0.2mg 时,会使所测石英含量偏低,而使长石含量偏高(由式6可得)。(5)仪器本身对定律精确度的限制,一般误差 1% 。

3. 海洋沉积物样品的测定: 使用本方法对长江口及东海陆架有关沉积物样品的测定结果表明,石英含量从内陆架到外陆架逐渐升高,而从陆坡到沟槽则显著下降;南北部也有差异,从南向北逐渐升高,变化总幅度为 $10\text{--}70\%$ 。长石含量则从内陆架到外陆架逐渐减少,南部陆架高于北部陆架,变化幅度为 $25\text{--}65\%$ 。方解石含量从陆架浅海到外陆架由低到高,南北差异有北低南高的特征(见图7)。

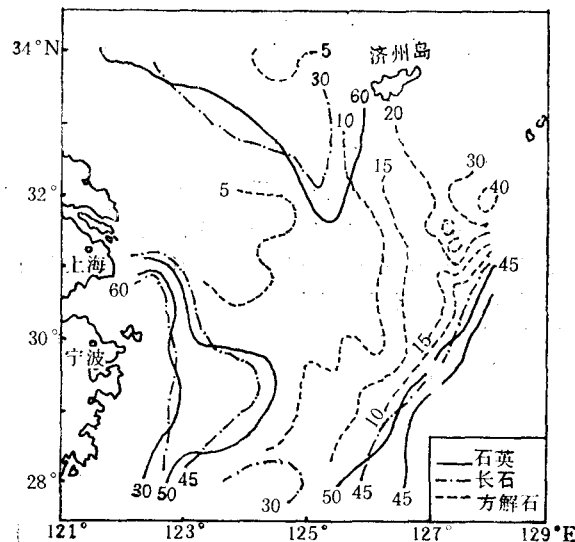


图7 3种矿物百分含量等线分布

Fig. 7 The distribution of equal quantity lines for three kinds of minerals

石英、长石的含量变化与长江和黄河等河流有关。其东西差异与沉积时代有关,而南北差异则与物质来源关系密切。南部陆架物质主要来自长江和浙江山溪、河流携带的泥沙以及母岩属中生代的中酸性和酸性岩浆岩,因此石英和长石含量高。北部受长江和黄河等河流的影响。这些河流主要经过我国古生代及古生代以前的古老变质岩,上游坡降大,加之搬运距离远,母岩多经过风化、破坏,多数长石风化成粘土而后被流、潮等水动力带到陆坡以外,因此使北部陆架的长石含量相对减少,而石英含量相对增高。

方解石除了河流携带外,其含量变化主要与沉积物中的贝壳及底栖生物遗骸(所谓生

物方解石)有关。方解石含量由西向东增高的趋势与有孔虫个数分布基本一致。

4. 本方法的应用范围: 在海洋以及其他沉积学研究中,时常需要准确地估计石英、长石和方解石的含量。如果轻矿物组分与其他矿物组分,特别是粘土矿物组分分离得好,或者其他矿物组分不干扰方解石的 875 cm^{-1} 、石英和长石的 798 和 775 cm^{-1} 带,那么利用本方法可以估计这三种矿物的含量。

参 考 文 献

- [1] 刘高魁等,1983年。黄土中方解石、石英和长石的红外光谱定量测定。矿物学报 1: 63—67。
[2] 董庆年,1977年。红外光谱法。石油化学工业出版社,230—246页。

QUANTITATIVE INFRARED SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF QUARTZ FELDSPAR AND CALCITE IN SEDIMENTS FROM SEA

Yang Hefu

(Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou)

ABSTRACT

Quartz, feldspar and calcite from sea can be quantitatively determined on the classical principle of infrared spectroscopic quantitative analysis. Analytical absorbing bands, 798 cm^{-1} , 775 cm^{-1} and 875 cm^{-1} , were used respectively for the three minerals.

The method has the advantages of simplicity, accuracy and material-saving.

The sources and distributions of quartz, feldspar and calcite in sediments from the East China Sea are briefly discussed in the paper.