

波伏棱 (Povlen) 型羟基纤蛇纹石的谱学研究

朱和宝

(中国科学院地球化学研究所)

江绍英

(建材部地质研究所)

邵涵如 吴卫芳

(中国科学院高能物理研究所)

主题词: 蛇纹石; 吸收光谱; 红外光谱; 穆斯堡尔 (Mössbauer) 谱; 电子顺磁共振谱; 核磁共振谱

提 要: 波伏棱型羟基纤蛇纹石是波伏棱型纤蛇纹石矿物的新变种。本文报导它的吸收光谱、红外光谱、穆斯堡尔谱、电子顺磁共振谱和核磁共振谱。

研究表明, 吸收光谱是 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的晶场跃迁以及 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 的荷移跃迁引起的; 红外光谱是OH和Si-O的伸缩振动、OH转动以及 $\text{Mg}-\text{O}$ 和Si-O的弯曲振动引起的; 穆斯堡尔谱是 Fe^{2+} 八面体、 Fe^{3+} 八面体和 Fe^{3+} 四面体引起的; 电子顺磁共振谱是 Mn^{2+} 八面体、 Fe^{3+} 八面体和 Fe^{3+} 四面体引起的; 核磁共振谱是管道水、镁八面体和硅氧四面体上的OH引起的; 矿物加热到825℃时, 结构开始破坏并出现镁橄榄石相。

此外, 本文还解释了该蛇纹石颜色的本质, 阐明了上述过渡金属离子和OH在该矿物中的结构环境。

1981年作者在四川石棉矿广元堡采区工作时, 在超镁铁质岩型热液温石棉(纤蛇纹石石棉)矿床的含棉蛇纹岩围岩中, 发现了一种黄绿色—深绿色的板条状蛇纹石, 经研究确定为波伏棱型羟基纤蛇纹石, 这是我国新发现的波伏棱型纤蛇纹石的富羟基(OH)变体^[1]。

本文对它的谱学研究成果报导, 在国内外尚属首次。

吸收光谱

测量是在吸收光谱仪上进行的, 紫外和可见谱区使用Specord 双光束吸收光谱仪, 近红外谱区使用中国科学院地球化学研究所组装的单光束吸收光谱仪, 实验结果见图1。

化学分析结果(表1)表明, 波伏棱型羟基纤蛇纹石含有多种类质同象置换的过渡金属离子, 其中主要是铁, 其它过渡金属的含量都很低, 后者不可能对其吸收光谱有影响。

铁离子吸收光谱的配位场理论解释是困难的, 本文的理论分析基于立方场近似, 不考虑晶格畸变的影响, 并忽略了旋-轨耦合相互作用。

Fe^{3+} 离子属于 $3d^5$ 电子组态, 在立方对称场中, 其谱项只有一个六重态, 因此, 只能期待基态(6A_1)与不同的四重激发态之间的自旋禁戒跃迁。实验观测到的和理论上计算出来的该蛇纹石中 Fe^{3+} 离子的跃迁频率, 以及本文对它们的识别, 均列在表2中。

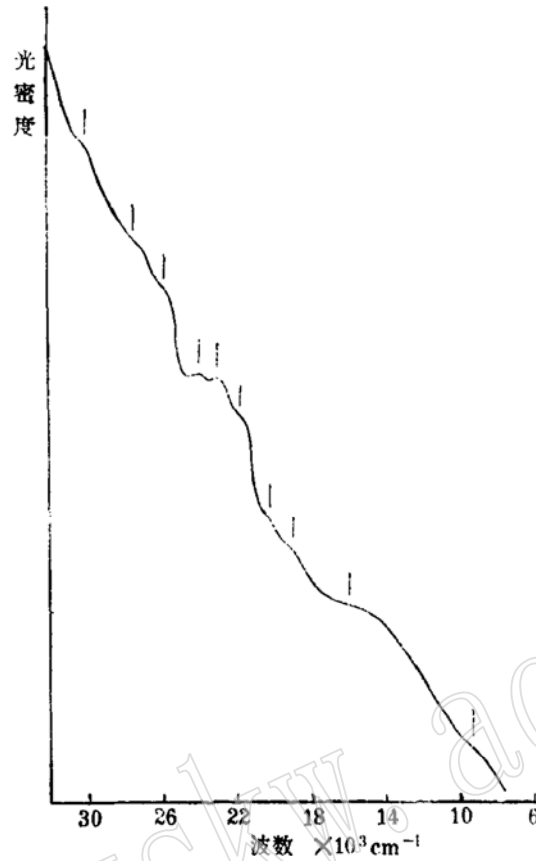


图 1 波伏棱型羟基纤蛇纹石的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of Povlen type hydroxyl-chrysotile

表 1 波伏棱型羟基纤蛇纹石中过渡金属的化学分析结果(%)

Table 1. Chemical analyses of transitional metal ions in Povlen type hydroxyl-chrysotile

Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	NiO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
1.62	0.13	0.03	0.10	—	0.05

Fe²⁺ 离子属于3d⁶ 电子组态, 它等效于3d⁴ 空穴组态。在立方对称场中, Fe²⁺ 离子有两个五重态, 因此, 它有一个自旋允许跃迁。此外, 还可期待基态 (⁵T₂) 与不同的三重激发态之间的自旋禁戒跃迁。实验观测到的和理论上计算出来的该蛇纹石中 Fe²⁺ 离子的跃迁频率, 以及本文对它们的识别, 也列在表 2 中。

由于蛇纹石中的 Fe³⁺ 可占据八面体和四面体两种结构位置, Fe²⁺ 也可占据八面体位置, 而八面体层与四面体层又具有共边配位, 因此, 本文将 16000cm⁻¹ 处较强的宽吸收带识别为波伏棱型羟基纤蛇纹石中 Fe²⁺→Fe³⁺ 的荷移跃迁(表 2)。

表 2 波伏棱型羟基纤蛇纹石中铁离子的跃迁频率及其识别

Table 2. Transition frequencies of iron ions in Povlen type hydroxyl-chrysotile and their assignment

识 别	跃迁频率($\times 10^3\text{cm}^{-1}$)	观 测 值	计 算 值 *	
			八面体位置	四面体位置
$\text{Fe}^{3+}, {}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^6\text{G})$		20.24		19.42
$\rightarrow {}^4\text{T}_2({}^6\text{G})$		21.70		21.81
$\rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{G}), {}^6\text{E}({}^6\text{G})$		{23.00 24.00}	23.00	23.00
$\rightarrow {}^4\text{T}_1({}^6\text{D})$		25.80	25.25	26.20
$\rightarrow {}^6\text{E}({}^6\text{D})$		27.48	27.43	27.43
$\rightarrow {}^4\text{T}_1({}^6\text{F})$		30.06		30.80
$\text{Fe}^{2+}, {}^6\text{T}_2({}^6\text{D}) \rightarrow {}^6\text{E}({}^6\text{D})$		9.38	9.00	
$\rightarrow {}^8\text{T}_1({}^6\text{H})$		19.00	18.18	
$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 荷移跃迁		16.00		

* (立方场近似。对于 Fe^{3+} 离子, 采用 $B = 633\text{cm}^{-1}$, $C = 3334\text{cm}^{-1}$, $(Dq)_{\text{八面体}} = 1300\text{cm}^{-1}$, $(Dq)_{\text{四面体}} = 578\text{cm}^{-1}$; 对于 Fe^{2+} 离子, 采用 $B = 1000\text{cm}^{-1}$, $C = 4500\text{cm}^{-1}$ ($(Dq)_{\text{八面体}} = -900\text{cm}^{-1}$ 。)

红外光谱

测量是在 Prekin-Elmer 621型红外光谱仪上进行的, 采用KBr 压片法制样, 实验结果见图 2。

表 3 波伏棱型羟基纤蛇纹石红外光谱的主要吸收带及其识别

Table 3. Main absorption bands of infrared spectra of Povlen type hydroxyl-chrysotile and their assignment

吸 收 带 归 属		频 率 (cm^{-1})
OH 伸缩振动		3696
		3679
		3638
Si-O 伸缩振动	A_1 类	1074
	E_1 类	1031 960
OH 转动		613
Mg-O 面外弯曲振动		592 567
Si-O 弯曲振动		485 443 409

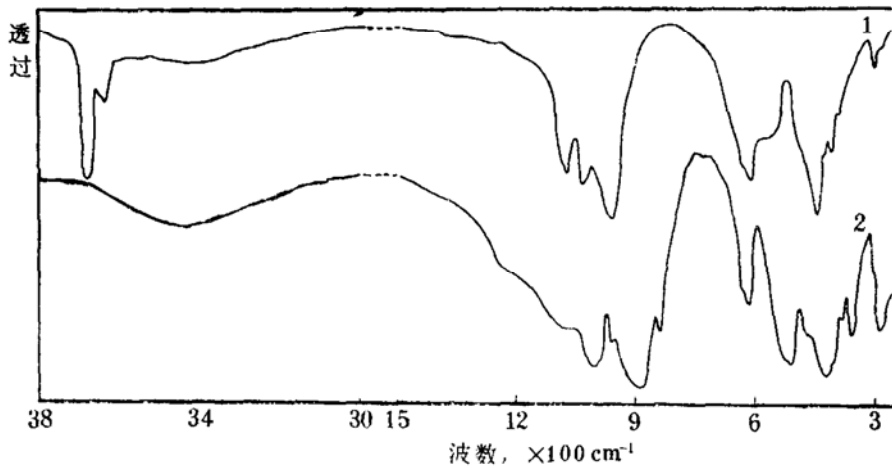


图 2 波伏棱型羟基纤蛇纹石的红外谱

Fig. 2 Infrared spectra of Povlen type hydroxyl-chrysotile

(1—未加热的原始样品; 2—脱羟基样品, 加热温度900°C, 加热时间6小时)

根据前人⁽²⁾对蛇纹石红外谱的研究成果, 本文对波伏棱型羟基纤蛇纹石红外主要吸收带的识别见表3和表4。

表 4 脱羟基波伏棱型羟基纤蛇纹石红外谱的主要吸收带及其识别

Table 4. Main absorption bands of infrared spectra of completely dehydrated Povlen type hydroxyl-chrysotile and their assignment

吸 收 带 归 属	频 率 cm^{-1}	
波伏棱型羟基纤蛇纹石	470	
	422	
	400	
镁 橄 榄 石	840	
	1030	
	958	
	884	
	616	
	550	
顽 火 辉 石	506	
	380	
	360	
	330	
顽 火 辉 石	Si-O 伸缩振动	1080

穆斯堡尔谱

测量是在等加速穆斯堡尔谱仪上进行的, 其驱动波形为三角波, 放射源为50毫居里⁵⁷Co。测量结果以 α -Fe为标准, 按劳伦兹(Lorentzian)线型用最小二乘法微机解谱。实验结果见图3。

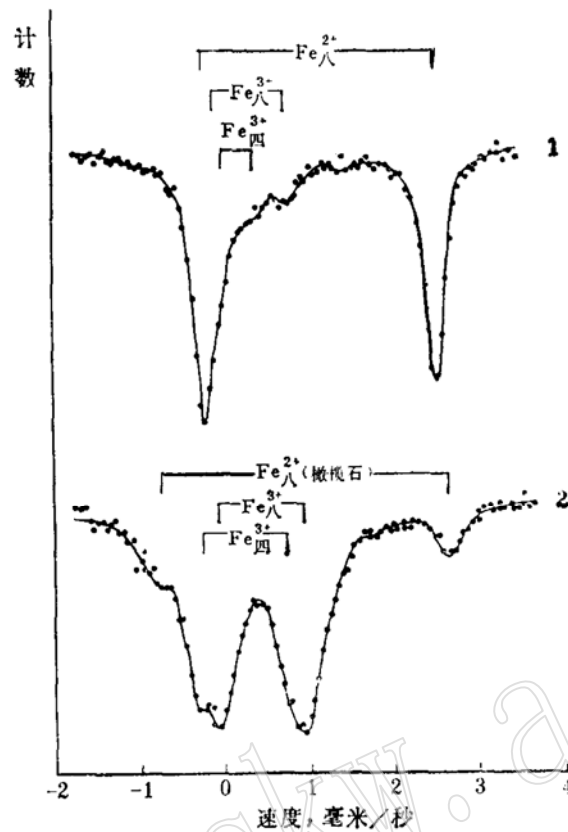


图 3 波伏棱型羟基纤蛇纹石的穆斯堡尔谱

Fig. 3 Mössbauer spectra of Povlen type hydroxyl-chrysotile

(1—未加热的原始样品, 2—脱羟基样品, 加热温度900°C, 加热时间6小时)

表 5 波伏棱型羟基纤蛇纹石的穆斯堡尔参数 (mm/s) 及其指派

Table 5. Mössbauer parameters (mm/s) of Povlen type hydroxyl-chrysotile and their assignment

Fe ²⁺ _{八面体}			Fe ³⁺ _{八面体}			Fe ³⁺ _{四面体}			Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe ²⁺ _{八面体} /Fe ³⁺ _总	Fe ³⁺ _{八面体} /Fe ³⁺ _{四面体}
I.S.	Q.S.	Γ	I.S.	Q.S.	Γ	I.S.	Q.S.	Γ			
1.13	2.72	0.14	0.35	0.77	0.21	0.14	0.36	0.17	2.26	0.61	1.58

(注: I.S. 为化学位移, Q.S. 为四极分裂, Γ 为线宽)

表 6 脱羟基波伏棱型羟基纤蛇纹石的穆斯堡尔参数 (mm/s) 及其指派

Table 6. Mössbauer parameters (mm/s) of completely dehydrated Povlen type hydroxyl-chrysotile and their assignment

波伏棱型羟基纤蛇纹石中						镁橄榄石中		
Fe ²⁺ _{八面体}			Fe ³⁺ _{四面体}			Fe ²⁺ _{八面体}		
I.S.	Q.S.	Γ	I.S.	Q.S.	Γ	I.S.	Q.S.	Γ
0.48	0.97	0.21	0.20	1.09	0.22	1.00	3.27	0.21

根据测量结果所获得的穆斯堡尔参数的值, 本文对波伏棱型羟基纤蛇纹石穆斯堡尔吸收峰的识别见表5和表6。

电子顺磁共振谱

测量是在JES-1x型电子顺磁共振仪上进行的, 工作频率为9447千兆赫, 实验结果见图4。

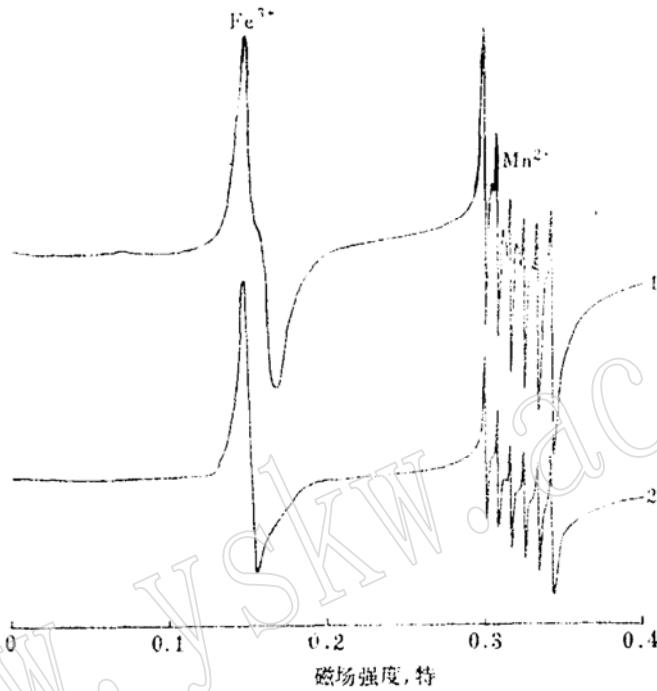


图4 波伏棱型羟基纤蛇纹石的电子顺磁共振谱

Fig. 4 EPR spectra of Povlen type hydroxyl-chrysotile

(1— $a \perp H$ 测量, 2— $a \parallel H$ 测量; a 为结晶轴 a 轴, 即纤维轴方向, H 为磁场方向)

从图中可以看出, 波伏棱型羟基纤蛇纹石的电子顺磁共振谱有两个吸收区: 一个在 $g = 2$ (磁场强度0.34特)附近, 另一个在 $g = 4.2$ (磁场强度0.16特)附近

$g = 2$ 附近的吸收是超精细结构线, 由其数目(6条)可知, 引起该吸收的过渡金属离子的核自旋为 $\frac{5}{2}$ 。根据 g 因子、超精细结构常数(表7)和核自旋的值, 本文把该区的吸收

表7 波伏棱型羟基纤蛇纹石电子顺磁共振谱的参数及其识别

Table 7. EPR parameters of Povlen type hydroxyl-chrysotile and their assignment

$a \perp H$			$a \parallel H$			
Mn ²⁺ _{八面体}		Fe ³⁺ _{八面体}	Mn ²⁺ _{八面体}		Fe ³⁺ _{八面体}	
g	A	g	g	A	g	
2.00	77	4.26	3.97	1.99	76	4.27

(注: g 为 g 因子; A 为超精细结构常数, 单位为 $\times 10^{-4}$ 特)

识别为波伏棱型羟基纤蛇纹石中八面体位置上高自旋 Mn^{2+} 离子的贡献。

$g = 4.2$ 附近的吸收与掺杂 Fe^{3+} 离子的人造高岭石中的^[3]相似,显然是由波伏棱型羟基纤蛇纹石中的高自旋 Fe^{3+} 离子引起的。根据克鲁提科夫(Крутиков)等人(1985)^[4]对纤蛇纹石石棉的研究结果,本文把该区的吸收识别为波伏棱型羟基纤蛇纹石中八面体和四面体位置上两种 Fe^{3+} 离子的共同贡献,其中 $g = 4.26$ 附近的吸收是八面体位置上的 Fe^{3+} 离子引起的,而 $g = 3.97$ 附近的吸收则是四面体位置上的 Fe^{3+} 离子引起的(表7)。

核磁共振谱

测量是在 KHC-66 型宽谱线核磁共振仪上进行的,实验结果见图 5。

从图中可以看出,波伏棱型羟基纤蛇纹石的核磁共振谱由一个窄峰(位于谱的中央)和两个宽峰(位于窄峰两侧,分别以 I 和 II 标记)构成。

为了判别这些吸收峰的归属,作者通过变温测量研究了该蛇纹石中水的热稳定性。

研究结果(图 6)表明,窄峰的热稳定性很差。当样品加热到 $150^{\circ}C$ 就消失,经差热分析(图 7)确定其脱水温度为 $121^{\circ}C$,并且具有可逆性质,结合其单峰窄谱特点,可判定它是

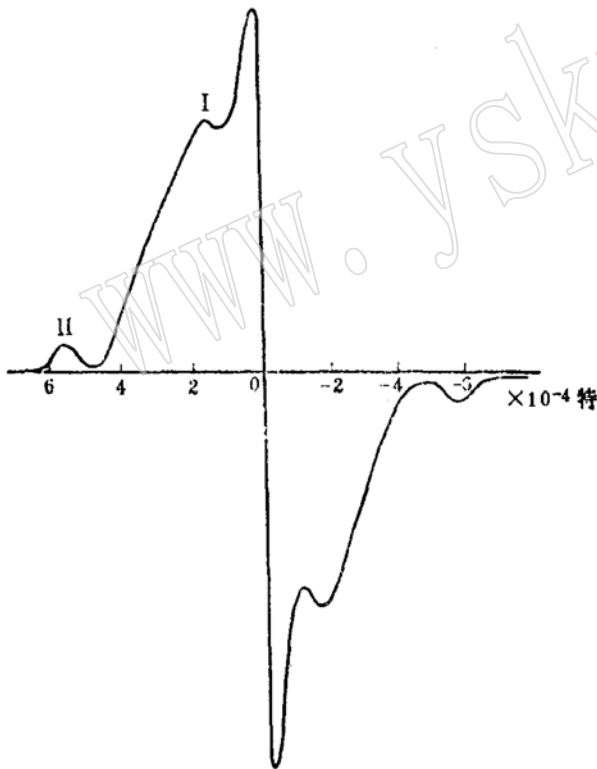


图 5 波伏棱型羟基纤蛇纹石 $a_{\perp}H$ 取向时的核磁共振谱

Fig. 5 NMR spectra of Povlen type hydroxyl-chrysotile at $a_{\perp}H$ direction

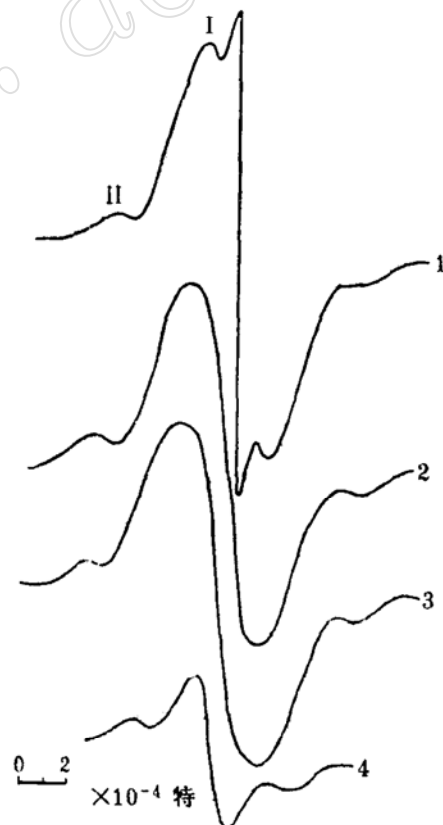


图 6 加热过的波伏棱型羟基纤蛇纹石 $a_{\perp}H$ 取向时的核磁共振谱

Fig. 6 NMR Spectra of heated Povlen type hydroxyl-chrysotile at $a_{\perp}H$ direction

(加热温度和时间: 1—未加热的原始样品; 2— $150^{\circ}C$, 3小时; 3— $500^{\circ}C$, 3小时; 4— $700^{\circ}C$, 6小时)

吸附水引起的。根据介质磁导率的研究^[5]，应是波伏棱型羟基纤蛇纹石纤维管内腔中的道管水的贡献。

宽峰的热稳定性很好，当样品加热到700℃时，宽峰 I 只是强度明显减弱而宽峰 II 则无变化（图 6），结合其单峰宽谱特点，可判定它是波伏棱型羟基纤蛇纹石中的OH引起的。经差热分析（图 7）确定，宽峰 I 和宽峰 II 的脱水温度分别为694℃和805℃。两类宽峰热稳定性和线宽（表 8）的明显差异，表明波伏棱型羟基纤蛇纹石中有两种类型的OH存在。

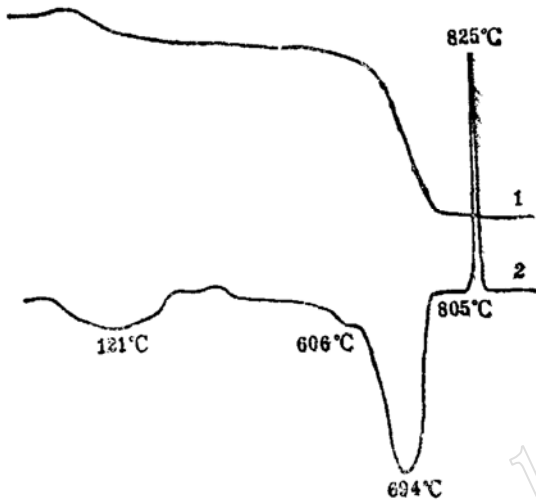


图 7 波伏棱型羟基纤蛇纹石的失重 (1) 和差热 (2) 曲线

Fig. 7 TG(1) and DTA(2) curves of Povlen type hydroxyl-chrysotile

由于宽峰 I 在所有其它蛇纹石的核磁共振谱中都普遍存在，因此，它显然是波伏棱型羟基纤蛇纹石中 $Mg^{2+}-O_2(OH)_4$ 八面体上的OH配体引起的。

至于宽峰 II 的识别则是困难的，因为尽管蛇纹石中 $Mg^{2+}-O_2(OH)_4$ 八面体上OH的结构位置有差异，其中一个OH位于八面体层的底部（称为内羟），三个OH位于八面体层的顶部（称为外羟），然而两类宽峰的强度比（图 5）并不是 1:3 的关系，两类宽峰线宽（表 8）的差别也很大，这就表明宽峰 II 不可能是波伏棱型羟基纤蛇纹石中 $Mg^{2+}-O_2(OH)_4$ 八面体上的内羟引起的，其它蛇纹石核磁共振谱中没有发现宽峰 II 的实验事实也证实了这一点。作者认为，波伏棱型羟基纤蛇纹石核磁共振谱中的宽峰 II 是其中 $Si^{4+}-O_4$ 四面体上 OH 配体的贡献，这种比正常蛇纹石多余的OH是替代 $Si^{4+}-O_4$ 四面体上的 O^{2-} 用来补偿由于 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 所造成的电荷亏损 ($Al^{3+} + OH^- \rightarrow Si^{4+} + O^{2-}$) 而进入该蛇纹石晶格的，波伏棱型羟基纤蛇纹石中 H_2O^+ 和 Al_2O_3 含量的增高以及 SiO_2 含量的降低（表 9）也证实了这一论点。此外，从结构上说，由于蛇纹石中所有的八面体都被大的 Mg^{2+} 阳离子所占据，使得八面体层与四面体层明显的不匹配，较大的 Al^{3+} (0.57 Å) 置换 $Si^{4+}-O_4$ 四面体中较小的 Si^{4+} (0.39 Å) 对于调整这种结构上的不匹配也是有利的。

作者认为，波伏棱型羟基纤蛇纹石核磁共振谱中的宽峰 II 是其中 $Si^{4+}-O_4$ 四面体上 OH 配体的贡献，这种比正常蛇纹石多余的OH是替代 $Si^{4+}-O_4$ 四面体上的 O^{2-} 用来补偿由于 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 所造成的电荷亏损 ($Al^{3+} + OH^- \rightarrow Si^{4+} + O^{2-}$) 而进入该蛇纹石晶格的，波伏棱型羟基纤蛇纹石中 H_2O^+ 和 Al_2O_3 含量的增高以及 SiO_2 含量的降低（表 9）也证实了这一论点。此外，从结构上说，由于蛇纹石中所有的八面体都被大的 Mg^{2+} 阳离子所占据，使得八面体层与四面体层明显的不匹配，较大的 Al^{3+} (0.57 Å) 置换 $Si^{4+}-O_4$ 四面体中较小的 Si^{4+} (0.39 Å) 对于调整这种结构上的不匹配也是有利的。

表 8 波伏棱型羟基纤蛇纹石核磁共振吸收峰的识别

Table 8. Discrimination among the NMR absorption peaks of Povlen type hydroxyl-chrysotile

吸收峰类型	室温线宽 ($\times 10^{-4}$ 特)	脱水温度 (°C)	识 别
窄 峰	0.9	121	纤维管内腔中管道水的贡献
宽 峰 I	3.6	694	$Mg^{2+}-O_2(OH)_4$ 八面体上 OH 配体的贡献
宽 峰 II	11.5	805	$Si^{4+}-O_4$ 四面体上 OH 配体的贡献

表 9 波伏棱型羟基纤蛇纹石中 H_2O^+ 、 Al_2O_3 和 SiO_2 化学分析结果与其理论值的比较 (%)
 Table 9. Comparison between chemical analyses and theoretical values of H_2O^+ , Al_2O_3 and SiO_2 in Povlen type hydroxyl-chrysotile (In percentage)

	H_2O^+	Al_2O_3	SiO_2
分 析 值	15.00	0.25	40.00
理 论 值	13.00	—	43.36

讨 论

配位场理论分析结果 (表 2) 表明, 波伏棱型羟基纤蛇纹石的吸收光谱 (图 1) 是由 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子的晶场跃迁以及 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ 的荷移跃迁引起的。吸收光谱及其配位场理论分析还可从本质上较完满地解释该蛇纹石的颜色。吸收光谱 (图 1) 表明, 可见区最强的宽吸收带位于 16000cm^{-1} 处, 而配位场理论分析 (表 1) 表明它是 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ 的荷移跃迁引起的, 因此, 波伏棱型羟基纤蛇纹石的颜色就主要取决于这种荷移跃迁。由于后者吸收了可见光的红色成分, 因此, 该蛇纹石就呈现绿色。位于可见区的 Fe^{2+} 离子的晶场跃迁, 由于都是强度弱的窄峰, 故只能影响该蛇纹石颜色的色调。

通过吸收光谱、穆斯堡尔谱和电子顺磁共振谱的研究, 还可阐明波伏棱型羟基纤蛇纹石中铁、锰离子的价态和占位。研究结果表明, 该蛇纹石中同时含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 其中 Fe^{2+} 离子只占据晶格中的八面体位置, 而 Fe^{3+} 离子则既可占据八面体位置也可占据四面体位置 (表 2, 表 5); Mn^{2+} 也只能占据八面体位置 (表 7)。这是由于 Fe^{2+} (0.83 \AA) 和 Mn^{2+} (0.93 \AA) 的离子半径大, 不容易置换硅氧四面体中离子半径小的 Si^{4+} (0.39 \AA) 的缘故。由穆斯堡尔分析获得的波伏棱型羟基纤蛇纹石中 $Fe_{八面体}^{3+}/Fe_{四面体}^{3+}$ 的比值 (表 5) 还表明, 该蛇纹石中的 Fe^{3+} 离子主要占据八面体位置, 说明 Fe^{3+} 离子在该蛇纹石中有一定程度的有序分布。

穆斯堡尔研究还可提供波伏棱型羟基纤蛇纹石形成地质环境的重要信息。 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的比值 (表 5) 表明, 波伏棱型羟基纤蛇纹石明显地以含 Fe^{2+} 为主, 说明该蛇纹石是在还原环境中形成的。

谱学研究可提供波伏棱型羟基纤蛇纹石中上述过渡金属离子和 OH 结构环境的重要信息。吸收光谱的配位场理论分析 (表 2) 表明, 在严格的立方对称场中, Fe^{3+} 离子 4A_1 (4G) 态和 4E (4G) 态是简并的, 然而实验结果表明它们是非简并的, 这种偶然简并的消除, 显然主要是由于波伏棱型羟基纤蛇纹石晶格中 $Fe^{3+}-O_2(OH_4)$ 八面体和 $Fe^{3+}-O_4$ 四面体的低对称性引起的。蛇纹石偏振红外谱的研究^[6]表明, 跃迁矩与层平行的两个 E_1 类振动是简并的, 这是由于蛇纹石晶格中的 $Si^{4+}-O_4$ 四面体具有较高的 C_{6v} 对称性的缘故。然而波伏棱型羟基纤蛇纹石红外谱的研究结果表明, 其 E_1 类振动分裂成两个明显的吸收带 (表 3), 这就表明该蛇纹石中的 $Si^{4+}-O_4$ 四面体相对于 C_{6v} 对称有较大程度的畸变。不同取向电子顺磁共振的研究结果 (图 4, 表 7) 表明, 波伏棱型羟基纤蛇纹石中 Mn^{2+} 离子的吸收近于各向同性, 因而, 该蛇纹石晶格中的 $Mn^{2+}-O_2(OH)_4$ 八面体就具有近于立方对称的结构环境; 四面体位置上 Fe^{3+} 离子的吸收具有明显的各向异性, 因而, 该蛇纹石晶格中的 $Fe^{3+}-O_4$ 四面体的对

称性很低；而八面体位置上 Fe^{3+} 离子的吸收具有轴对称性，因而，该蛇纹石晶格中的 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}_2(\text{OH})_4$ 八面体就具有较高的斜方对称性。吸收光谱、红外光谱和电子顺磁共振谱所获得的过渡金属离子结构环境信息是一致的。安内斯顿 (H. Annersten) [7] 等人在1978年建立了硅酸盐矿物中四面体位置上 Fe^{3+} 离子化学位移与四面体中 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ 键长的相关图，因此，依据波伏棱型羟基纤蛇纹石中四面体位置上 Fe^{3+} 离子穆斯堡尔化学位移的值—— 0.14mm/s (表5)，还可预测晶体结构未知的该蛇纹石四面体中 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ 的键长为 1.60 \AA 。核磁共振研究结果 (表8) 表明，波伏棱型羟基纤蛇纹石中有两种类型的OH，一种是蛇纹石中普遍存在的 $\text{Mg}^{2+}-\text{O}_2(\text{OH})_4$ 八面体上的OH，另一种是蛇纹石中罕见的 $\text{Si}^{4+}-\text{O}_4$ 四面体上的OH。不同取向测量的研究表明，波伏棱型羟基纤蛇纹石中的两类OH都具有斜方轴对称性。由于线宽是OH结合牢固程度的反映，因此，两类宽峰线宽的明显差异 (表8) 表明，在波伏棱型羟基纤蛇纹石中， $\text{Si}^{4+}-\text{O}_4$ 四面体上的OH结合得比 $\text{Mg}^{2+}-\text{O}_2(\text{OH})_4$ 八面体上的更牢固。

波伏棱型羟基纤蛇纹石热转变产物的谱学研究表明，当样品加热到 805°C 时就完全脱水 (图7)， 825°C 时结构开始破坏并出现新的镁橄榄石相 (图7，图3)。因此，加热到 900°C 的脱羟基波伏棱型羟基纤蛇纹石穆斯堡尔谱 (图3) 中 Fe^{2+} 相对含量的明显降低，显然是由于一部分 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，而大部分 Fe^{2+} 则用以形成新的镁橄榄石相的缘故。

潘兆鲁教授审阅了本文，工作中得到林传易、李新安、蔡秀成、唐荣柄、彭文世、陈国玺等同志的帮助，在此表示感谢。

参考文献

- [1] 江绍英, 刘 维, 1984, 波伏棱型 (Povlen type) 羟基纤蛇纹石的发现意义. 地质学报, 第2期, 136—141页.
- [2] 彭文世, 刘高魁, 1986, 蛇纹石族矿物及其热转变产物的红外光谱研究. 矿物学报, 第6卷, 第2期, 97—102页.
- [3] B. R. Anger et al., 1974. Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite. Clay Minerals, no 10, 247-255.
- [4] В.ф. Крутиков и Ф. М. Булатов, 1985. Об интерпретации спектров эпр иона Fe^{3+} в хризотиласбестах с помощью ягр-спектроскопии, Минерал. ж., т. 7, No 4, стр. 78-80.
- [5] Б. М. Моисеев и др., 1967. Протоцный магнитны резонанс в хризотил-асбесте, изв. АН СССР, неорган. материалы, т. 3, no 8, стр. 1514-1515.
- [6] S. Yariv and L. Heller-Kallai, 1975. The relationship between the I.R. spectra of serpentines and their structures. Clays and Clay Minerals, v. 23, 145-152.
- [7] H. Annersten and M. Olesch, 1978. Distribution of ferrous and ferric in clintonite and the Mössbauer characteristics of ferric iron in tetrahedral coordination. Can. Mineral., v. 16, no 2, 199-203.

A Spectroscopic Study of Povlen Type Hydroxyl-Chrysotile

Zhu Hebao

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Jiang Shaoying

(Institute of Geology, Ministry of Building Materials)

Shao Hanru, Wu weifang

(Institute of High Energy physics, Academia Sinica)

Key words: Serpentine; absorption spectrum; infrared spectrum; Mössbauer spectrum; EPR spectrum; NMR spectrum

Abstract

Povlen type hydroxyl-chrysotile is a new variety of Povlen type chrysotile, whose absorption, infrared, Mössbauer, EPR and NMR spectra are reported in this paper.

Experimentation shows that the absorption spectra are caused by crystal-field transitions of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions and charge-transfer transition of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, the infrared spectra by stretching vibrations of OH and Si—O, rotation of OH and bending vibrations of Mg—O and Si—O, the Mössbauer spectra by $\text{Fe}_{\text{octa}}^{2+}$, $\text{Fe}_{\text{octa}}^{3+}$, and $\text{Fe}_{\text{tetra}}^{3+}$, the EPR spectra by $\text{Mn}_{\text{octa}}^{2+}$, $\text{Fe}_{\text{octa}}^{2+}$ and $\text{Fe}_{\text{tetra}}^{2+}$, and the NMR spectra by pipe water in fibre and OH on Mg-octahedra and Si—O tetrahedra. It is also demonstrated that, when heated to 825°C, the structure was destroyed and forsterite phase formed.

In addition, this paper interprets the color of Povlen type hydroxyl-chrysotile and describes structural environments of the above transitional metal ions and OH in this mineral.