

单斜辉石中缺陷 OH 结合机理的变温红外光谱实验研究

杨 燕 夏群科 李 佩 郝艳涛 杨晓志

(中国科学院 壳幔物质与环境实验室, 中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 利用变温红外光谱及偏振实验的结果, 依据晶体化学理论及键长与振动频率的关系, 从热膨胀速率这一新的角度探讨了单斜辉石中缺陷 OH 的结合机理。单斜辉石中 OH 的红外吸收峰主要有 3 组: $3\ 600\sim 3\ 620\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\ 500\sim 3\ 540\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 445\sim 3\ 465\text{ cm}^{-1}$ 。第 1 组峰对应的 OH 结合方式是 $\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} + 1/2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$, 第 3 组峰对应的 OH 结合方式是 H 填充 M2 空位。第 2 组峰对应的 OH 结合方式复杂, 可能和多个位置有关。第 2 和第 3 两组 OH 偶极的振动方向一致, 都是 M1 和 M2 的共棱 O2—O1, 而第 1 组 OH 偶极的振动方向则是 M2 的 O2—O3 棱。

关键词: 单斜辉石 红外光谱 变温 OH 结合机理

中图分类号: P578.954 O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)05-0429-07

FTIR investigations of OH defects in clinopyroxenes at varying temperatures and their incorporation mechanisms

YANG Yan, XIA Qun-ke, LI Pei, HAO Yan-tao and YANG Xiao-zhi

(CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Based on FTIR experiments of diopsides and omphacites at varying temperatures, this paper discussed the incorporation mechanisms of OH defects in clinopyroxene minerals from a new point of view, i. e., thermal expansion. There are three groups of OH absorption bands in clinopyroxene minerals, namely, $3\ 600\sim 3\ 620\text{ cm}^{-1}$, $3\ 500\sim 3\ 540\text{ cm}^{-1}$, and $3\ 445\sim 3\ 465\text{ cm}^{-1}$. The OH incorporation mode of Group 1 bands is $\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} + 1/2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$, while the M2 vacancy is responsible for the OH incorporation mode of Group 3 bands. The OH incorporation mode of Group 2 bands is complex and might be related to several different positions. The OH dipole vibration direction of Group 2 bands is the same as that of Group 3 bands, along the shared edge of M1 and M2 polyhedra O2—O1. And the OH dipole of Group 1 bands vibrates between O2 and O3 along the edge of M2 polyhedron.

Key words: clinopyroxene; FTIR; varying temperature; OH; incorporation mechanisms

名义上无水矿物(nominally anhydrous minerals, 简称为 NAMs, 如橄榄石、辉石、石榴石、长石等)中以缺陷形式存在的结构水的重要性已经被学界广泛

认同, 并得到了越来越多的关注(Smyth and Jacobsen, 2007)。但是对于 NAMs 中 H 的结合机理及其在晶体中的具体位置的认识还十分肤浅。通过对于

收稿日期: 2006-12-31; 修订日期: 2007-03-02

基金项目: 中法先进研究计划(T05-02), 国家自然科学基金(40473007), 教育部“新世纪优秀人才支持计划”, 中国科学院研究生科学与社会实践项目, 中国科学技术大学研究生创新基金

作者简介: 杨 燕(1979-), 女, 硕士研究生, 地球化学专业。

单斜辉石和斜方辉石的变温红外光谱的初步研究(杨燕等, 2007), 笔者发现: 单斜辉石和斜方辉石的红外谱图随温度变化的趋势相同, 即 OH 的伸缩振动峰位都是随温度升高而向低波数移动, 而且这种变化是可逆的, 峰位的移动主要受 H 所取代的阳离子的位置或晶格空隙的热膨胀的影响。因此, 检查 OH 不同峰位变温状态下的移动规律和化学成分之间的关系可能是研究 OH 结合机理的途径之一。本文以单斜辉石为例, 利用变温红外光谱的实验结果, 结合晶体化学理论及键长与振动频率的关系, 试图

从热膨胀这一新的角度来探讨单斜辉石中缺陷 OH 的结合机理。

1 样品及分析方法

单斜辉石为来自河北汉诺坝新生代玄武岩的橄榄岩包体中的透辉石和大别山双河和碧溪岭超高压变质榴辉岩中的绿辉石。样品描述、辉石的化学成分及红外光谱数据详见盛英明等(2005)和郝艳涛等(2007)。与本文有关的数据见表 1 和表 2。

表 1 汉诺坝橄榄岩包体透辉石相关数据

Table 1 Relevant data of diopsides from Hannuoba peridotite xenoliths

样号	P2	P4	P6	P14	P17	平均值
Al ^{IV} /apfu	0.08	0.05	0.09	0.09	0.07	0.08
Na/apfu	0.08	0.05	0.07	0.08	0.07	0.07
H/apfu	0.002 174	0.001 164	0.003 694	0.003 465	0.003 835	0.003
dv/dT	0.101 55	0.087 98	0.099 44	0.104 42	0.097 87	0.098 25

Al^{IV}: 四配位的 Al; dv/dT: 3 600~3 620 cm⁻¹ 峰位随温度移动的梯度 (cm⁻¹/°C)。

表 2 大别山榴辉岩绿辉石相关数据

Table 2 Relevant data of omphacites from Dabieshan eclogites

样号	SH5	SH6	SH9	SH14	BXL01	平均值
Al ^{IV} /apfu	0.006	0.012	-0.003	0.011	0.013	0.008
M2 空位/apfu	-0.003	0.003	0.013	0.002	0.011	0.005
dv/dT(3 520 cm ⁻¹)	0.016 88	0.016 39	0.015 6	0.014 49	0.019 69	0.016 61
dv/dT(3 450 cm ⁻¹)	0.011 82	0.007 34	0.006 98	0.006 37	0.004 25	0.007 35

Al^{IV}: 四配位的 Al; dv/dT: OH 峰位随温度移动的梯度 (cm⁻¹/°C)。

红外光谱仪为 Nicolet 5700, 配接 continuum 红外显微镜。分束器是 KBr, 检测器是用液氮冷却的 MCT, 光圈是 25 μm×25 μm 或 50 μm×50 μm, 扫描 128 次, 分辨率是 4 cm⁻¹, 测量的波数范围是 4 000~2 500 cm⁻¹。

偏振实验在室温下分别测了 0°、30°、60°、90°、180°时的红外光谱, 选相差较大的 0°和 90°分别进行变温实验。

原位变温红外分析使用的是配接在红外显微镜上的 Linkam THM600 冷热台, 冷热台温度通过 Linkam TMS94 加以控制, 精确度为 0.1°C。本次实验的温度间隔是 100°C, 从室温一直升到 500°C, 升温速率是 10°C/min, 每一个温度下的稳定时间设为 20 min。每一个温度下都测一次背景。详细观察矿物中同一分析区域在不同温度下谱图的变化。

所有实验在中国科技大学地球和空间科学学院

的红外光谱实验室完成。

2 实验结果

2.1 汉诺坝橄榄岩包体中的透辉石

室温下透辉石的 OH 红外吸收峰位有 3 组: 3 600~3 620 cm⁻¹、3 500~3 540 cm⁻¹ 和 3 445~3 465 cm⁻¹, 其中第 1 组峰强, 其他两组弱(图 1)。因此, 本文用这些样品来研究第 1 组峰对应的 OH 的变化情况和结合机理。

代表性的透辉石变温红外光谱示于图 2。第 1 组峰随着温度的升高向低波数位置发生明显漂移, 和以前的结果(杨燕等, 2007)类似。峰位随温度变化的梯度见图 3。有趣的是, 温度变化梯度与样品中四次配位 Al 的含量表现出明显的正相关, 与 Na 含量也表现出正相关(图 4)。

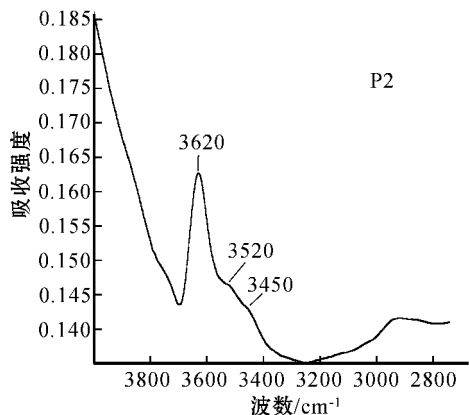


图 1 透辉石室温下代表性红外光谱

Fig. 1 Representative IR spectrum of diopside at room temperature

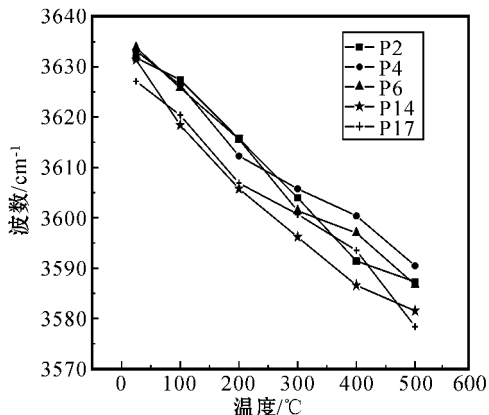


图 3 透辉石第 1 组峰位随温度变化的梯度

Fig. 3 Wavenumber change of Group 1 bands of diopsides at varying temperatures

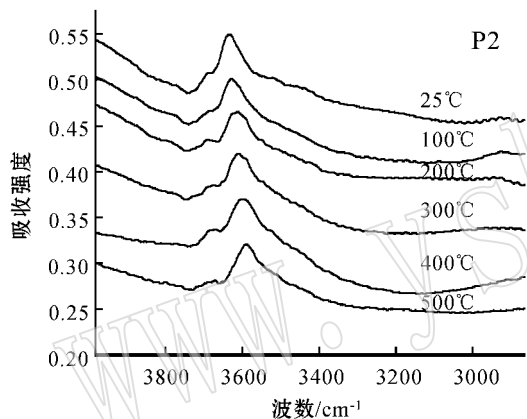


图 2 透辉石变温红外光谱

Fig. 2 IR spectra of diopsides at varying temperatures

2.2 大别山榴辉岩中的绿辉石

室温下绿辉石的 3 组 OH 峰位和透辉石的类似,但是相对强度不同,绿辉石中第 2 和第 3 组(即 $3\ 500\sim 3\ 540\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 445\sim 3\ 465\text{ cm}^{-1}$)峰明显,而第 1 组(即 $3\ 600\sim 3\ 620\text{ cm}^{-1}$)峰很弱(图 5)。因此,本文用这些样品来研究第 2 和第 3 组峰对应的 OH 的变化情况和结合机理。

代表性的绿辉石变温红外光谱示于图 6。峰位随温度变化的梯度见图 7。图 8 显示了 M2 空位数与第 3 组峰位随温度变化的梯度的关系。

图 9a 列出了室温下样品 SH14 的偏振红外光谱,角度分别为 0° 、 30° 、 60° 、 90° 和 180° 。选取 OH 振动方向相差最大的两个角度(即 0° 和 90°) ,分别进行了变温红外光谱测量,结果如图 9b。

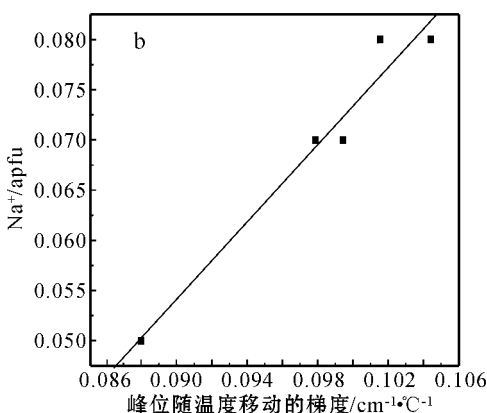
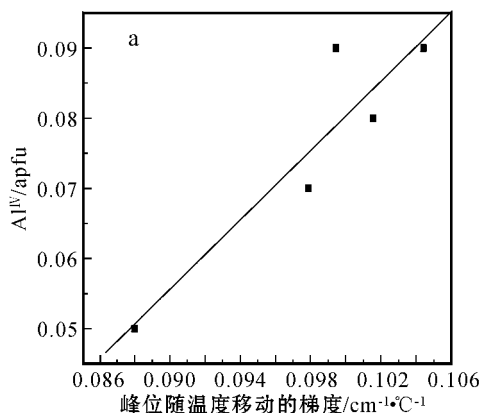


图 4 透辉石中 Al^{IV} (a) 和 Na^+ (b) 与第 1 组峰位变化梯度的关系

Fig. 4 Correlations of wavenumber change grads of Group 1 bands and Al^{IV} (a) and Na^+ (b) in diopsides

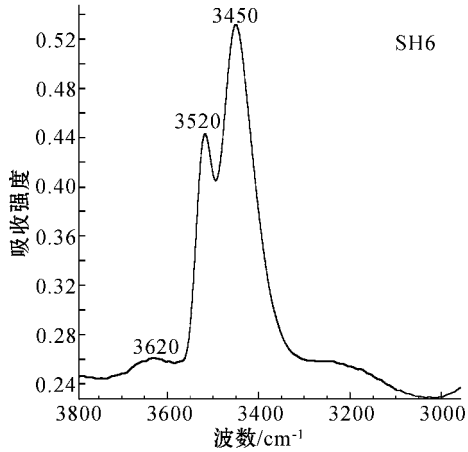


图5 绿辉石室温下代表性红外光谱

Fig. 5 Representative IR spectrum of omphacite at room temperature

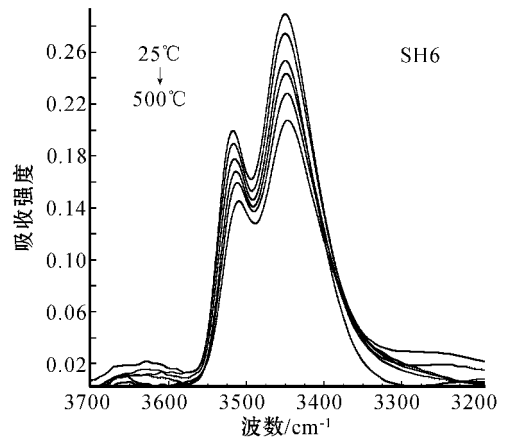


图6 绿辉石变温红外光谱

Fig. 6 IR spectra of omphacites at varying temperatures

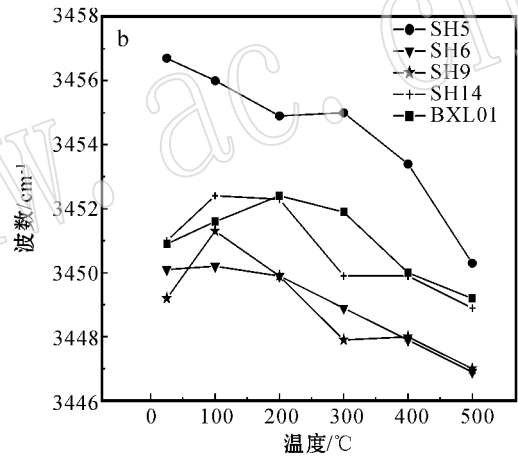
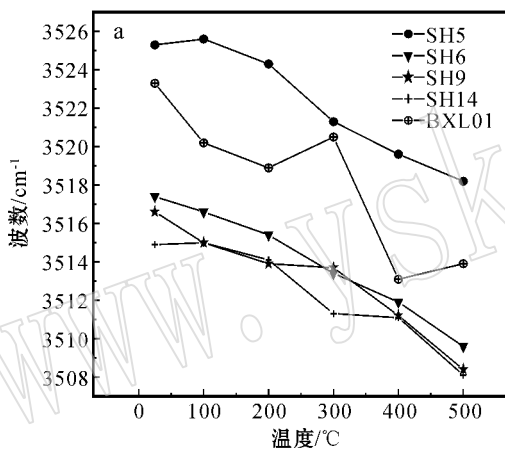


图7 绿辉石第2组峰位(a)和第3组峰位(b)随温度变化的梯度

Fig. 7 Wavenumber change of Group 2(a) and 3(b) bands of omphacites at varying temperatures

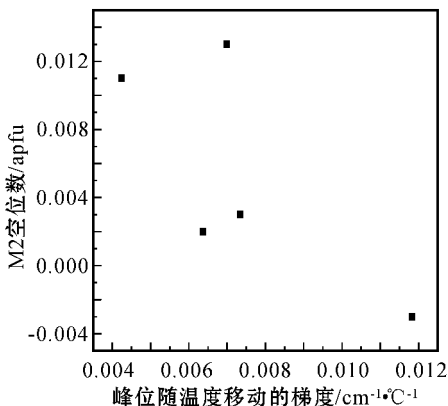


图8 绿辉石 M2 空位数与第3组峰位变化梯度的关系

Fig. 8 Correlation of wavenumber change grads of Group 3 bands and M2 vacancy in omphacites

2.3 3组峰位变化的梯度比较

由图10可知, $3600\sim 3620\text{ cm}^{-1}$ 峰随温度变化的梯度最大 ($dv/dT = -0.09\sim -0.1\text{ cm}^{-1}/\text{°C}$, 详细数据见表1)。其他两组峰变化的梯度小, 但两者幅度大致相近, 分别为: $dv/dT(3520\text{ cm}^{-1}) = -0.01\sim -0.02\text{ cm}^{-1}/\text{°C}$, $dv/dT(3450\text{ cm}^{-1}) = -0.004\sim -0.01\text{ cm}^{-1}/\text{°C}$, 详细数据见表2。

3 讨论

如上节所述, 单斜辉石中3组OH的峰位均随温度升高而向低波数移动。这种现象说明H几乎未形成氢键或者氢键非常弱, 而峰位的移动主要受H所取代的阳离子的位置或晶格空隙的热膨胀的影响

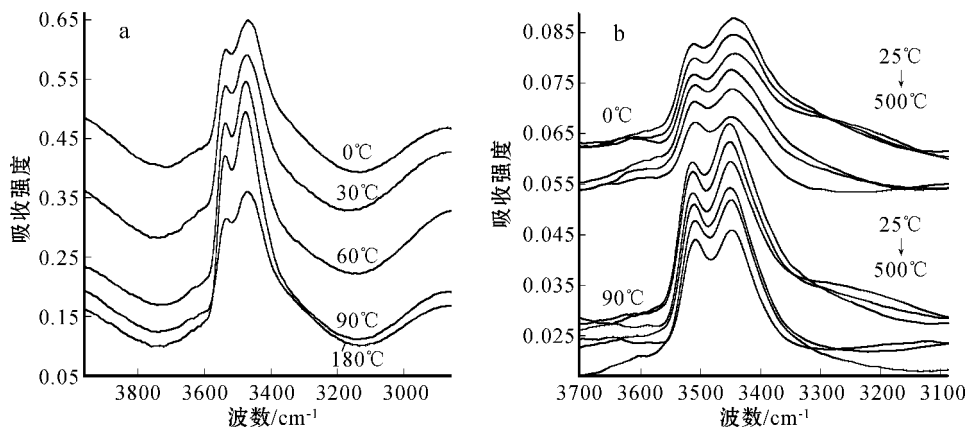


图 9 室温 (a) 和变温 (b) 状态下绿辉石 SH14 的偏振红外光谱

Fig. 9 Polarized IR spectra of omphacite SH14 at room temperature (a) and varying temperatures (b)

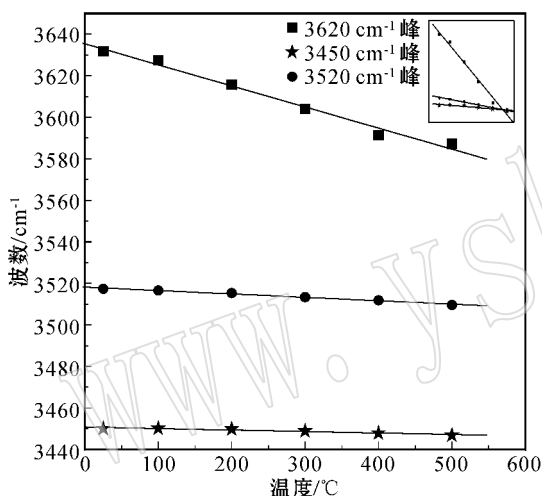


图 10 3 组峰变化梯度的比较

Fig. 10 Comparison of wavenumber change grads of the three groups of bands

(杨燕等, 2007)。3 组峰位随温度变化的梯度存在差异, 暗示它们有着不同的结合机理。

3.1 辉石结构

高温单斜辉石的空间群一般为无序的 C_2/c 。占据 O 位的是电价平衡 (charge-balanced) 的 O1、未充分成键 (underbonded) 的 O2 和充分成键 (overbonded) 的 O3, 其中 O3 是桥氧。阳离子则占据 T 位、M1、M2 位, 互相之间由各种配位多面体连接而成。M1 位: 六配位, 八面体, 与该位配位的是 4 个 O1 2 个 O2。M1—O 间距离随 M1 离子半径增大而增加。M2 位: 多配位, 与之配位的是 2 个 O1 2 个 O2 2~4 个 O3。M2—O 间距离随 M1、M2 离子半径增大而增加。T 位: 四配位, 四面体, 与之配位的

是 2 个 O3, 1 个 O1, 1 个 O2。

3.2 3 个峰位对应 OH 的结合机理

了解 H 的结合机理及位置要弄清楚以下几点: H 和哪个氧结合? H 的点缺陷形式? O—H 偶极的空间取向? 基于晶体化学 Pauling 定律的键价分析, 认为结构中最未充分成键的 O 最易结合 H。单斜辉石中的 O2 位最未充分成键, 所以 H 一般和 O2 结合形成 O—H (Cameron and Phipps, 1980)。Pauling 定律的电价平衡思想可以用来了解 H 的缺陷形式, 主要有以下几种补偿电价的点缺陷形式: $Fe^{3+} + O^{2-} + 1/2H_2 \leftrightarrow Fe^{2+} + OH^-$, $Si^{4+} + O^{2-} + 1/2H_2 \leftrightarrow Al^{3+} + OH^-$, M 空位, Si^{4+} 空位 (Libowitzky and Beran, 2006)。除极少数情况外, OH 偶极的振动一般认为与 O—O 共线 (Bromiley et al., 2004), 具体的空间取向可通过偏振红外光谱实验来限定。

辉石是非均质体, 有不同的氧位, 有不同的多面体, 这些多面体受温度的影响不同, 随着温度的升高, 不同配位数的多面体有着不同的热膨胀速率, 一般是低配位数、高价态、高电负性的离子的配位体有较小的热膨胀系数。不同化学键的热膨胀系数也不同, 一般有下面顺序: $Si^{4+}-O < Cr^{3+}-O < Fe^{3+}-O < Al^{3+}-O < Fe^{2+}-O < Na^+-O < Mg^{2+}-O < Ca^{2+}-O < Li^+-O$ (Cameron and Phipps, 1981)。因为不同的多面体、不同元素对应的化学键受温度影响的能力不同, 而 O—H 又受到周围离子吸引、排斥的静电作用, 所以 OH 周围环境 (化学环境、热环境) 的变化必然导致 O—H 键的变化。基于 OH 振动与 O—O 共线, 依据键长与振动频率的关系 (Libowitzky, 1999), 可利用变温红外光谱结果, 从热膨胀这一角度

来探究 H 的结合机理,了解 H 的相对位置。

3.2.1 3 600~3 620 cm^{-1} 对应 OH 的结合机理

由图 10 可知,这组峰的峰位随温度变化的梯度最大,说明 O—H 很自由,受其他 O 的束缚力很弱,温度直接影响自由的 O—H,温度升高,O—H 由于热膨胀而造成 OH 的伸缩振动频率陡然下降。

图 4a 表明四配位铝数与峰位随温度变化的梯度呈正相关关系,说明该峰位的 H 结合机制可能是 $\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} + 1/2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$ 。并且从表 1 可以看出,单位结晶化学式中 Al^{IV} 数远大于 H^+ 数,因此为了电价平衡,可能会空出一部分 O^{2-} ,这样导致配位体体积增大很多,缺少 O 对 O—H 的束缚。 Al^{IV} 数越多,空出的 O^{2-} 就越多,因而 O—H 越自由,受温度影响就越大。Skogby 等(1990,1994)通过天然样品的观察和合成实验的结果也认为这组峰和 Al 有关。

图 4b 显示 Na^+ 数也与该峰位随温度变化的梯度呈正相关关系,说明弥补正电价的另一种方式是 Na^+ 加入 M2 位,从而使 M2 的 $\text{O}_2\text{—O}_3$ 棱加长, $\text{O}_2\text{—H}$ 很自由,易受温度影响。

依据键长与振动频率的关系(Libowitzkey, 1999),连有 H 的 O_2 与 OH 偶极所指向的另一 O 间距离大致为 3.5\AA ,在晶体结构中 OH 偶极的方向可能是 M2 的 $\text{O}_2\text{—O}_3$ 棱。Bromiley 等(2004)和 Skogby 等(1990)利用该吸收峰的多向性也认为该 OH 偶极的振动方向是沿着 M2 的 $\text{O}_2\text{—O}_3$ 棱。

3.2.2 3 500~3 540 cm^{-1} 对应 OH 的结合机理

由图 10 可知,3 500~3 540 cm^{-1} 峰位随温度变化的梯度很小,说明 O—H 可能受到了其他 O 的束缚(但还达不到氢键),随温度升高,O—H、O—O 间的距离均改变,但是对 OH 振动频率变化的贡献相反,而造成净的结果是该峰位随温度变化的梯度很小。

与 3 600~3 620 cm^{-1} 峰不同的是,峰位随温度变化的梯度和各种元素含量之间均没有明显的相关性,这暗示该组峰对应的 OH 的结合方式可能是较为复杂的。Skogby 等(1990,1994)通过天然样品的观察和合成实验的结果认为这组峰可能和 Fe 有关,而 Peslier 等(2002)认为与 Al(或者 $\text{Al} + \text{Cr} + \text{Fe}$)有关,Koch-Müller 等(2004)也发现该峰的吸收系数、峰位与四配位铝有关系。

依据键长与振动频率的关系(Libowitzkey, 1999)对

于这一组 OH 来说,连有 H 的 O_2 与 OH 偶极指向的另一 O 间距离大致为 2.85\AA ,在晶体结构中 OH 偶极的方向可能是 M1 和 M2 的共棱 $\text{O}_2\text{—O}_1$ 。

3.2.3 3 445~3 465 cm^{-1} 对应 OH 的结合机理

从图 9 可以看出,这组峰和 3 500~3 540 cm^{-1} 峰表现出相同的偏振行为及相似的温度依赖行为,不同的是两者受温度影响的程度不同(图 10)。

基于这组峰和 3 500~3 540 cm^{-1} 峰表现出相同的偏振行为及相似的温度依赖行为,笔者认为两者的 O—H 偶极振动方向相同,都是如前所述的 M1 和 M2 的共棱 $\text{O}_2\text{—O}_1$ 。但是两者峰位不同,受温度影响的程度也不同,说明它们 H 结合的方式不同。3 445~3 465 cm^{-1} 峰位随温度变化的梯度更小,表明 H 进入后,使 $\text{O}_2\text{—O}_1$ 间距离减小得更多。因此,笔者认为这种结合方式是 H 填充 M2 空位(M2 多面体最易变形),H 填充 M2 空位后,使体积大大减小,从而降低 O—O 距离。这个看法得到了 M2 空位数与该组峰峰位随温度变化梯度的负相关性的支持(图 8)。

4 结论

依据晶体化学理论及键长与振动频率的关系,利用变温红外实验结果,从另一角度探讨了单斜辉石中 3 组 OH 缺陷的结合机理。

(1)横向比较:3 组 OH 的峰位不同,随温度变化的梯度也不同,3 600~3 620 cm^{-1} 峰变化的梯度最大,3 500~3 540 cm^{-1} 峰变化的梯度其次,3 445~3 465 cm^{-1} 峰变化的梯度最小。峰位及变化梯度的差别表明了结构上的差别,即 O—O 间距离依次减小。

(2)纵向比较:由每一峰位随温度变化的梯度与化学成分的关系推断可知:3 600~3 620 cm^{-1} 峰对应的 OH 结合方式是 $\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} + 1/2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$,而 3 445~3 465 cm^{-1} 峰对应的 OH 结合方式是 H 填充 M2 空位。3 500~3 540 cm^{-1} 峰对应的 OH 结合方式复杂,可能和多个位置有关。第 2 和第 3 两组 OH 偶极的振动方向一致,都是 M1 和 M2 的共棱 $\text{O}_2\text{—O}_1$,而第 1 组 OH 偶极的振动方向则是 M2 的 $\text{O}_2\text{—O}_3$ 棱。

References

- Bromiley G D, Keppler H, Cameron M, *et al.* 2004. Hydrogen solubility and speciation in natural, gem-quality chromian diopside [J]. *American Mineralogist*, 89 :941~949.
- Cameron M and Phipps J J. 1980. Crystal chemistry of silicate pyroxenes [J]. *Rev. Mineral*, 7 :5~92.
- Cameron M and Phipps J J. 1981. Structural and chemical variations in pyroxenes [J]. *American Mineralogist*, 66 :1~50.
- Hao Yaotao, Xia Qunke, Zhi Xiachen, *et al.* 2007. Water in minerals from peridotite xenoliths of basalts, Hebei, China: micro-FTIR results [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(2):130~140(in Chinese with English abstract).
- Koch-Müller M, Matsuyuk S and Wirth B. 2004. Hydroxyl in omphacites and omphacitic clinopyroxenes of upper mantle to lower crystal origin beneath the Siberian platform [J]. *American Mineralogist*, 89 :921~931.
- Libowitzky E. 1999. Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals [J]. *Monatsh. Chem.*, 130 :1047~1059.
- Libowitzky E and Beran A. 2006. The structure of hydrous species in nominally anhydrous minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 62 :29~52.
- Peslier A H, Luhr J F and Post J. 2002. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 201 :69~86.
- Sheng Yingming, Xia Qunke, Hao Yantao, *et al.* 2005. Water in UHP eclogites at Shuanghe, Dabieshan: Micro-FTIR analysis [J]. *Earth Science*, 30(6):673~684(in Chinese with English abstract).
- Skogby H. 1994. OH incorporation in synthetic clinopyroxene [J]. *American Mineralogist*, 79 :240~249.
- Skogby H, Bell D R and Rossman G R. 1990. Hydroxide in pyroxene: variations in the natural environment [J]. *American Mineralogist*, 75 :767~774.
- Smyth J R and Jacobsen S D. 2007. Nominally anhydrous minerals and Earth's deep water cycle [A]. Jacobsen S D and van der Lee S. *AGU Monograph* [C], 168 :1~11.
- Yang Yan, Xia Qunke, Li Pei, *et al.* 2007. A preliminary FTIR study of structural hydroxyl in pyroxenes at varying temperatures [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(4):355~339(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 郝艳涛, 夏群科, 支霞臣, *等.* 2007. 河北汉诺坝玄武岩中橄榄岩包体矿物的含水性研究: 微区红外光谱分析 [J]. *岩石矿物学杂志*, 26(2):130~140.
- 盛英明, 夏群科, 郝艳涛, *等.* 2005. 大别山双河超高压榴辉岩中的水: 微区红外光谱分析 [J]. *地球科学*, 30(6):673~684.
- 杨 燕, 夏群科, 李 佩, *等.* 2007. 辉石中结构羟基变温行为的红外光谱初步研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 26(4):335~339.