

辉石中结构羟基变温行为的红外光谱初步研究

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: 运用显微傅立叶变换红外光谱 (Micro-FTIR) 技术观察了辉石 (单斜辉石和斜方辉石) 中结构 OH 在原位连续加热、降温 and 阶段加热过程中的行为, 从而更清楚地了解了缺陷氢在晶体结构中的位置及其结合机制。样品为安徽女山新生代玄武岩中的普通辉石巨晶和橄榄岩包体中的斜方辉石。温度从室温升到 500°C, 间隔 100°C。实验结果表明, 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。

关键词: 辉石 红外光谱 变温 OH 氢键

中图分类号: P578.954 O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)04-0335-05

A preliminary FTIR study of structural hydroxyl in pyroxenes at varying temperatures

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: The behavior of structural OH in clinopyroxene (Cpx) and orthopyroxene (Opx) during successive heating, cooling and stepped heating was investigated by in-situ Micro-FTIR measurements under temperatures ranging from 25°C to 500°C at 100°C increments. The results suggest that both Cpx and Opx exhibit a decrease in OH stretching vibration frequency with increasing temperature, and the variation is reversible. The shift in absorption band frequency is controlled by thermal expansivity of the OH site or lattice interstice.

Key words: pyroxene; FTIR; varying temperature; OH; hydrogen bond

名义上无水矿物 (nominally anhydrous minerals, NAMs) 中“水”的发现引起了国内外许多学者的兴趣, 因为即使氢作为一种微量取代物进入矿物中, 其对矿物的物理化学性质也有很大的影响 (Mackwell *et al.*, 1985; Karato, 1990; Graham and Elphick, 1991; Meade and Jeanloz, 1991; Inoue, 1994; Mei and Kohlstedt, 2000; Hofmeister, 2004; Wang *et al.*, 2004)。X 射线/中子衍射和光谱方法都能用来研究晶体结构中的含水组分, 但是红外光谱方法由

于其对氢的高度敏感性更有利于用来测试名义上无水矿物中的微量氢, 并且随着红外分析技术的改进和新仪器的开发, 红外光谱仪可以和很多附件联用, 从而能进行更加广泛、深入、准确的研究。它不仅定性确定常温下矿物中“水”的存在形式, 定量测其含量, 还能通过联用高温高压装置来研究其“水”赋存状态对温压变化的响应, 进而探测“水”结合的机理及进入矿物晶格中的位置。目前很多矿物中氢的结合机理和取代位置还没有明晰的解释。由于温

收稿日期: 2006-10-10; 修订日期: 2006-11-06

基金项目: 中法先进研究计划资助项目 (T05-02), 国家自然科学基金资助项目 (40473007), 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目; 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资助项目

作者简介: 杨燕 (1979-), 女, 硕士研究生, 地球化学专业。

度、压力、离子的活度都能影响名义上无水矿物中的“水”，所以研究这3个因素有助于了解结合机理和取代位置这两个基础问题。Lu & Keppeler (1997) 和 Mosenfelder 等 (2006) 初步研究了橄榄石及其高压相中的氢随压力变化的情况。至于温度的影响，也已经有人做了一些工作，例如，Suzuki 和 Nakashima (1999) 研究了石英中氢的变温行为，发现其结构 OH 的伸缩峰位随温度升高向高波数移动；Lu & Keppeler (1997) 发现石榴石中的结构 OH 伸缩峰随温度升高向低波数移动；Bromiley 和 Keppeler (2004) 在硬玉和富钠单斜辉石中羟基溶解性的实验研究中也提到了合成单斜辉石中“水”的变温行为也是随温度升高向低波数移动。本文报道对斜方辉石和普通辉石中结构 OH 变温行为的实验结果。

1 样品及分析方法

样品均采自安徽女山的新生代玄武岩，单斜辉石为富 Al 的普通辉石巨晶 (Xia *et al.*, 2004)，斜方辉石则为橄榄岩包体中的顽火辉石。样品均加工为双面抛光、平行的薄片。

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 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ ，扫描 128 次，分辨率是 $4\ \text{cm}^{-1}$ ，测量范围是 $4000 \sim 1000\ \text{cm}^{-1}$ 。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，冷热台的温度通过 Linkam TMS94 加以控制，精确度是 0.1°C 。温度间隔 100°C ，从室温一直升到 500°C ，升温速率是 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，每一个温度下的稳定时间设为 20min。每一个温度下都测一次背景。详细观察矿物中同一个分析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 室温下红外光谱图

室温下单斜辉石和斜方辉石的红外光谱分别示于图 1 和图 2。

由图 1 可以看出，单斜辉石主要有两组吸收峰： $3500\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3620\ \text{cm}^{-1}$ 。这两组吸收峰都是由结构 OH 的伸缩振动引起的 (夏群科等, 1998)，它们的归属不同，多色性行为、热稳定性均不同。 3500

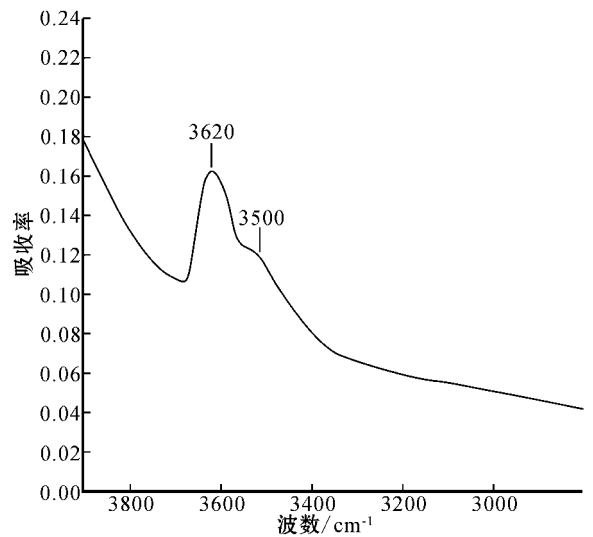


图 1 室温下单斜辉石的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of Cpx at room temperature

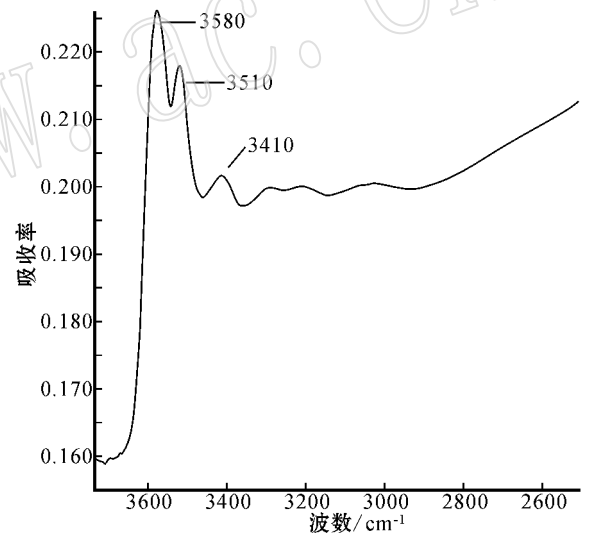


图 2 室温下斜方辉石的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of Opx at room temperature

cm^{-1} 峰和矿物中的二价离子有关，多色性是 $\gamma > \alpha = \beta$ ，热行为比较复杂； $3620\ \text{cm}^{-1}$ 峰和矿物中的三价离子有关，多色性是 $\alpha = \beta, \gamma = 0$ ，热稳定性比较好 (Skogby *et al.*, 1990)。吸收峰的位置与样品中的 Al 含量有关 (夏群科等, 1998)。

图 2 中，斜方辉石主要有 3 组 OH 吸收峰： $3580\ \text{cm}^{-1}$ 左右、 $3520 \sim 3510\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3420 \sim 3410\ \text{cm}^{-1}$ ，这和以前发表的结果一致 (郝艳涛等, 2006)。

2.2 高温下单斜辉石的红外光谱

对单斜辉石分别进行了原位阶段加热和连续加热，结果见图 3、图 4。阶段加热也就是同一起点的加热，每一温度的起点都是 25°C 。

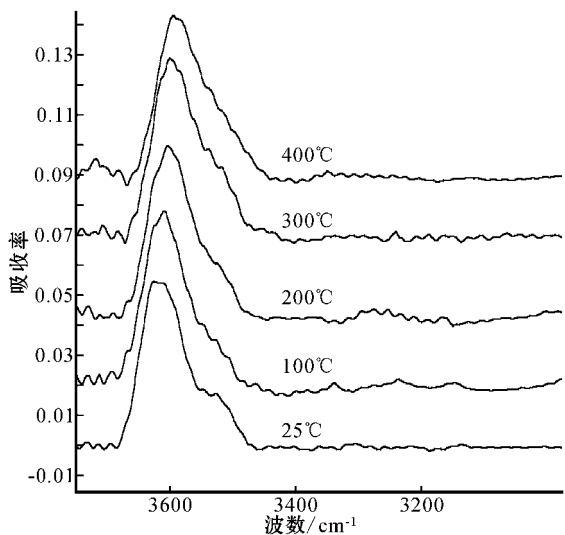


图 3 单斜辉石的阶段加热谱图

Fig. 3 IR spectra of Cpx during stepped heating experiments

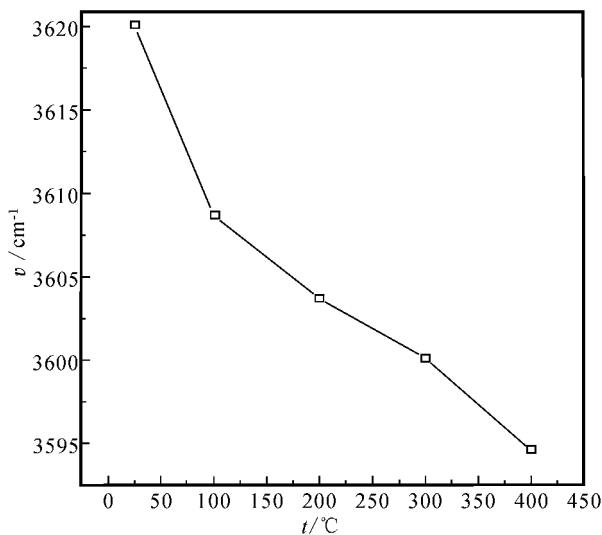


图 5 单斜辉石 3 620 cm⁻¹峰的位置随温度变化的趋势

Fig. 5 Variation of the 3 620 cm⁻¹ band of Cpx with the increasing temperature

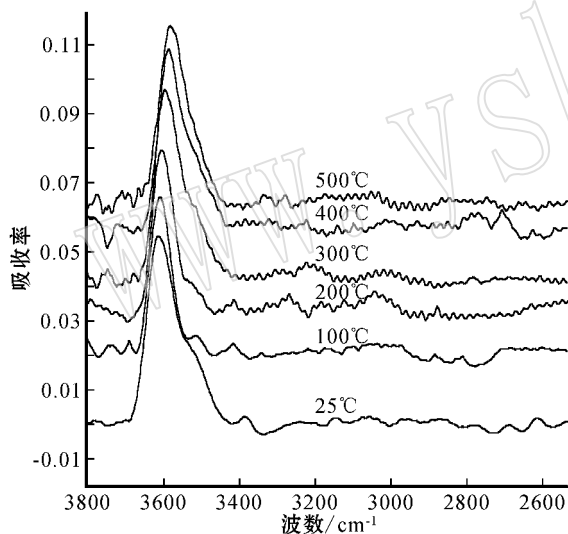


图 4 单斜辉石的连续加热谱图

Fig. 4 IR spectra of Cpx during successive heating experiments

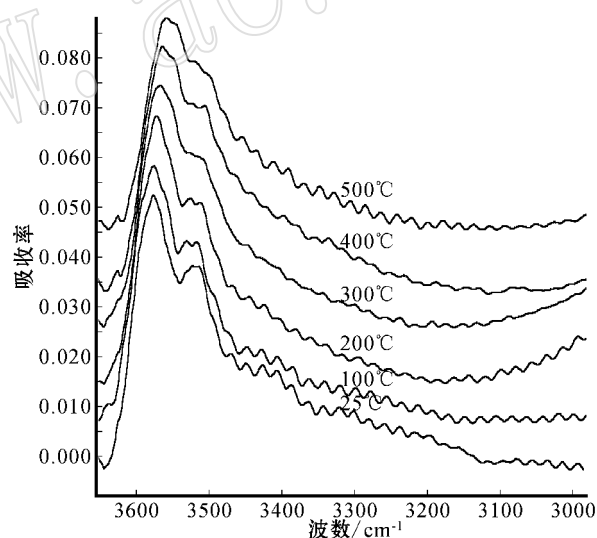


图 6 斜方辉石的连续升温谱图

Fig. 6 IR spectra of Opx during successive heating experiments

从图 3、图 4 中可以看出,两种加热的变化趋势都一样,都是随着温度的升高,3 620 cm⁻¹峰向低波数方向移动,3 500 cm⁻¹峰逐渐消失,峰形逐渐变宽,图 5 示意了 3 620 cm⁻¹峰的位置随温度变化的趋势。

2.3 高温下斜方辉石的红外光谱

对斜方辉石进行了原位连续升温 and 降温实验,结果如图 6、图 7。

可以看出,这个降温过程的变化趋势和升温的趋势一致,都是随着温度升高,3 580 cm⁻¹附近的峰

向低波数移动,3 530 cm⁻¹峰位几乎不变,峰形逐渐变宽。图 8 示意了斜方辉石中 3 580 cm⁻¹左右的峰位随温度变化的趋势。

岩石薄片中存在有制样过程中使用的胶,所以加热过程中,从镜下可以看见样品呈浅黄色,而且样品取出之后有胶味,这使谱图 3 200 cm⁻¹峰左右比较乱,并且由于冷热台用配带的玻璃做垫片,不可避免有其他官能团的吸收对温度的响应,从而影响主峰的形状。因此,为了更准确的观察主峰的位置变

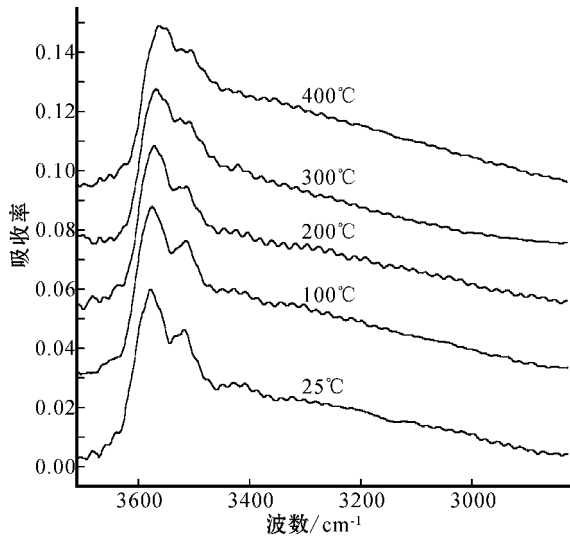


图7 斜方辉石的连续降温谱图

Fig. 7 IR spectra of Opx during successive cooling experiments

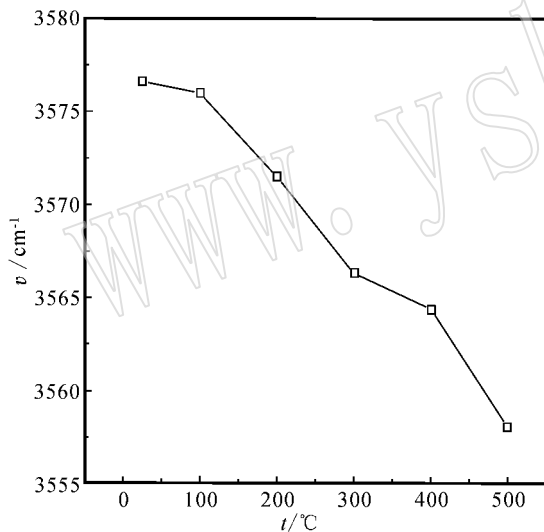


图8 斜方辉石 3580 cm⁻¹峰的位置随温度变化的趋势

Fig. 8 Variation of the 3580 cm⁻¹ band of Opx with the increasing temperature

化,本文对谱图都进行了基线校正。

3 讨论

3.1 加热历史对结构 OH 变化的影响

单斜辉石阶段加热(图3)和连续加热(图4)变化趋势一致,斜方辉石的连续升温(图6)和连续降温(图7)的变化趋势也一致,这都说明了加热的方式、加热历史不影响不同温度下结构羟基的变化,因此

可以认为不同温度下结构羟基变化的原因是其热状态发生了改变,而不是发生了一些不可逆的反应。也就是说,如果假设一个函数来描述这种热变化,则该函数为状态函数。

3.2 谱图变化趋势的解释

从图5、图8可以很清楚地看出辉石中结构OH的红外吸收频率对温度的响应,即OH的伸缩振动峰随温度升高向低波数移动。本文所做的天然辉石矿物的结构OH的变温行为与Lu & Keppeler(1997)、Bromiley & Keppeler(2004)报道的高压合成的富Na单斜辉石样品及天然石榴石的变化一致,但是与Suzuki & Nakashima(1999)报道的石英的峰位变化相反,石英中结构OH的伸缩振动峰随温度升高向高波数移动。为什么辉石峰位变化与石英相反?

无论是富Na的单斜辉石还是本文报道的普通辉石、斜方辉石,OH峰位随温度变化的趋势一致,说明矿物成分应该不是引起这种变化的主要因素。因此,本文试图从晶体结构上来解释。NAMs中的微量氢一般是以点缺陷的形式进入矿物晶格中,氢进入矿物晶格中的机制及其位置都比较复杂,与矿物晶体化学有关。氢进入的机制一般有以下几种:①含三价铁的矿物,通过发生氧化还原反应产生OH;②氢进入晶格中Si空位;③氢进入晶格中金属阳离子空位;④低价阳离子取代四价Si时为了平衡电价而进入。对于石英来说,O只和Si配位,还有很多O有多余孤电子对,这样氢进入后,形成氢键的机会就大。而对辉石、石榴石来说,O除了与Si配位外,还与很多金属阳离子配位,所以相对石英来说较难形成氢键或者氢键很弱。

3.2.1 OH伸缩振动频率(ν)与氢键长度的关系

氢键是一种特殊的分子间作用力,键强度介于范德华力和化学键之间,是羟基中的氢与另一个吸电子能力较强的原子形成的一种静电引力,通常表示为O—H...O(N,F)。氢键的长度指的是两端原子之间的距离。氢键比较复杂,有各种形状,除了直线形的还有弯曲的、分叉的,不同形状的氢键,长度不同。依据 $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3592 - 304 \times 10^9 \times \exp[-d(\text{O} \cdots \text{O})/0.1321]$ (d 表示长度),则氢键越长,O—H的伸缩振动频率就越高,波数就越高(Libowitzky, 1999)。氢键与温度、压力、物质组成都有密切的关系(Williams *et al.*, 2001)。

3.2.2 温度与氢键长度、O—H频率的关系

温度升高,由于热膨胀,氢键要变长,因而 O—H 的伸缩振动要向高波数移动,这就是石英中结构 OH 的热变化趋势,说明石英中的 OH 和结构中的另外一个氧形成了氢键。

随温度升高,辉石和石榴石的 O—H 伸缩振动反而向低波数移动,与石英相反,这说明它们晶体结构不同,辉石和石榴石的 O—H 几乎没有形成氢键,其 O—H 频率的变化是由于 H 取代的那个位置的受热膨胀,即 O—H 自身的热膨胀,温度升高, O—H 键变长,键变弱,键力常数变小,根据 $\nu = 2\pi \sqrt{f/\mu}$ (f 为键力常数),则波数降低。

4 结 论

通过对天然普通辉石和斜方辉石的变温红外光谱的初步观察发现,单斜辉石和斜方辉石中结构 OH 的伸缩峰随温度升高而向低波数移动,该变化规律与前人报道的合成的富 Na 单斜辉石一致,天然石榴石的变化规律也一致,但是与石英的变化规律相反。键长可能是控制这种热变化行为的主要因素。实际上,矿物中 OH 的变温行为可能是很复杂的,例如,锆石中不同偏振方向的变化都不同(Nasdala *et al.*, 2001)。到底有没有其他因素的影响,还需进一步深入的工作。

References

- Broniley G D and Keppler H. 2004. An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 147:189~200.
- Graham C M and Elphick S C. 1991. Some experimental constraints on the role of hydrogen in oxygen and hydrogen diffusion and Al-Si interdiffusion in silicate[A]. Ganguly. *Diffusion, Atomic Ordering, and Mass Transport: Selected Topics in Geochemistry*[C]. *Adv. Phys. Geochem.*, 8:248~285.
- Hao Yantao, Xia Qunke, Yang Xiaozhi, *et al.* 2006. Water in minerals of peridotite xenoliths from Cenozoic basalts in Nushan volcano, SE China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(6):1713~1722 (in Chinese with English abstract).
- Hofmeister A M. 2004. Enhancement of radiative transfer in the upper mantle by OH- in minerals[J]. *Phys. Earth Planet Inter.*, 146:483~495.
- Inoue T. 1994. Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$ - H_2O up to 15 GPa[J]. *Phys. Earth Planet Inter.*, 85:237~263.
- Karato S, Paterson M S and Fitzgerald J D. 1986. Rheology of synthetic olivine aggregates: influence of grain size and water[J]. *J. Geophys. Res.*, 91:8151~8176.
- Karato S. 1990. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle[J]. *Nature*, 347:272~273.
- Libowitzky E. 1999. Correlation of O—H stretching frequencies and O—H...O hydrogen bond lengths in minerals[J]. *Monatsh. Chem.*, 130:1047~1059.
- Lu R and Keppler H. 1997. Water solubility in pyrope to 100 kbar[J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 129:35~42.
- Mackwell S J, Kohlstedt D L and Paterson M S. 1985. The role of water in the deformation of olivine single crystals[J]. *J. Geophys. Res.*, 90B:11319~11333.
- Meade C and Jeanloz R. 1991. Deep-focus earthquakes and recycling of water into the Earth's mantle[J]. *Science*, 252:68~72.
- Mei S and Kohlstedt D L. 2000. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates, I. Diffusion creep regime[J]. *J. Geophys. Res.*, 105:21457~21469.
- Mosenfelder J L, Deligne N I, Asimow P D, *et al.* 2006. Hydrogen incorporation in olivine from 2~12 GPa[J]. *Am. Mineral.*, 91:285~294.
- Nasdala L, Beran A, Libowitzky E, *et al.* 2001. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon ($ZrSiO_4$) [J]. *Am. J. Sci.*, 301:831~857.
- Skogby H, Bell D R and Rossman G R. 1990. Hydroxide in pyroxene: Variations in the natural environment[J]. *Am. Mineral.*, 75:764~774.
- Suzuki S and Nakashima S. 1999. In-situ IR measurements of OH species in quartz at high temperatures[J]. *Phys. Chem. Miner.*, 26:217~225.
- Wang Z, Hiraga T and Kohlstedt D L. 2004. Effect of H^+ on Fe-Mg interdiffusion in olivine, $(Fe, Mg)_2SiO_4$ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 85:209~211.
- Williams Q and Hemley R. 2001. Hydrogen in the deep Earth[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 29:365~418.
- Xia Qunke, Chen Daogong, Guo Lihe, *et al.* 1998. Structural water in mantle-derived Cpx megacrysts from Hannuoba [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(2):161~165 (in Chinese).
- Xia Q K, Dallai L and Deloule E. 2004. Oxygen and hydrogen isotope heterogeneity of clinopyroxene megacrysts from Nushan Volcano, SE China[J]. *Chem. Geol.*, 209:137~151.

附中文参考文献

- 夏群科, 陈道公, 郭立鹤, 等. 1998. 汉诺坝幔源单斜辉石巨晶中的结构水 红外光谱观察[J]. *矿物学报*, 19(2):161~165.
- 郝艳涛, 夏群科, 杨晓志, 等. 2006. 安徽火山新生代玄武岩中橄榄石包体矿物的含水性研究[J]. *岩石学报*, 22(6):1713~1722.