

黑云母的红外光谱研究

钱汉东 季寿元

(南京大学地质系)

刘 云

(中国科学院南京地质古生物研究所)

关于云母族矿物的红外光谱研究, 国内外一些学者曾做过不少工作^[1,2,3,4]。笔者就近年来所收集到的一些产自宁芜地区、南岭地区花岗岩类岩石中27个黑云母样品, 进行了红外光谱测定, 确定了某些特征吸收峰的偏移及其与化学组分之间的关系, 并探讨了黑云母矿物中主要金属阳离子的相互置换和晶体结构的关系。

黑云母属三八面体型的2:1层状结构硅酸盐矿物。结构中上下四面体片(T)以尖顶相对, 中间夹氢氧镁石型 $[Mg-O_4(OH)_2]$ 八面体片(O), 构成T—O—T型结构层。占有四面体晶位的阳离子主要为Si, 约有1/4的Si可被 R^{3+} (主要为 Al^{3+} 、次为 Fe^{3+})取代。占有八面体晶位的阳离子主要为 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} , 次为 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 等。由T—O—T所组成的结构层则通过层间大阳离子 K^+ (少量的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)彼此相连接。结构中主要阳离子间的类质同象置换关系复杂, 在八面体片中主要有 $Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$, $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$; 在四面体片中则有 $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ 、 $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$, 阴离子中主要有 $F^- \rightarrow (OH)^-$ 和 $O^{2-} \rightarrow 2(OH)^-$ 等。此外, 还有一些其他的置换方式。

一、试样与方法

所有样品均有单矿物分析数据。按福斯特(Foster, M.D. 1960)的分类^[5], 分别属于 Fe^{2+} —黑云母和 Mg —黑云母二个系列(表1)。将矿物化学式中Y组分含量投影在 Fe^{2+}

+ Fe^{3+} — Mg — Al^{3+} 三角图上(图1), 结果可以看出 Fe^{2+} —黑云母系列明显偏向 Fe^{2+} + Fe^{3+} — Al^{3+} 一侧; 而 Mg —黑云母系列则明显地偏向 Fe^{2+} + Fe^{3+} — Mg 一侧, 其间有一空白区。

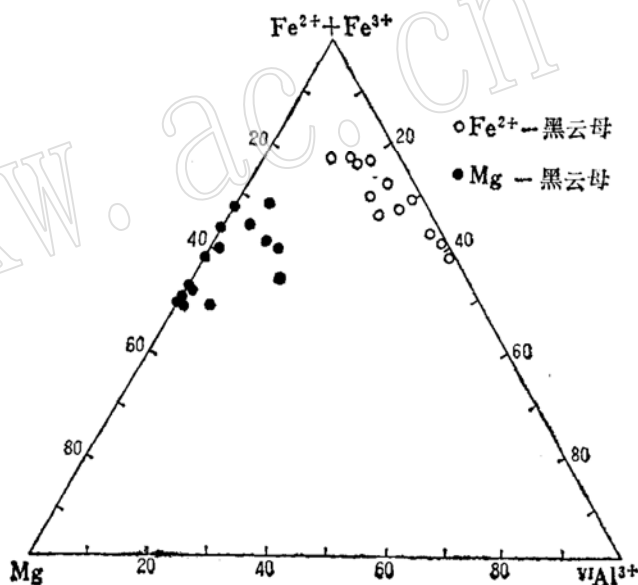


图1 黑云母化学成分中Y组分在 Fe^{2+} + Fe^{3+} — Mg — Al^{3+} 三角图上的投影

Fig 1. The Y-components of biotites projected on the $Fe^{2+}Fe^{3+}$ — Mg — Al^{3+} diagram

考虑到分析趋势的适应性, 可能会因仪器型号和性能不同而不同, 故将试样分别在Perkin—Elmer 577型、东德IR—71型和日本岛津—450型三种仪器上测试, 试验中分别对仪器作了校正。其后又在美制FT—IR 170SX型傅里叶变换红外光谱仪上重复检测, 各特征峰的波数值及图谱均由电子计算机自动处理打印绘制。实验研究表明, 不同

表 1 黑云母矿物化学计算数据表

Table 1 Data calculated from the chemical composition of biotites

序号	原 编 号	岩体及岩石名称	$\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Fe}^{3+}$	Mg	ΣAl^{3+}	AMF	ΣAl^{3+}	MFA
1	Bi-8	黄山岩体 粗粒花岗岩	3.801	0.329	0.878	0.14	2.574	0.08
2	Bi-16	狮子岭岩体 中细粒斑状花岗岩	3.784	0.539	0.574	0.16	2.539	0.11
3	Bi-5	黄山岩体 粗粒花岗岩	3.753	0.412	0.692	0.14	2.498	0.08
4	Bi-11	黄山岩体 粗粒花岗岩	3.687	0.381	0.788	0.159	2.555	0.08
5	Bi-4	狮子岭岩体 中细粒斑状花岗岩	3.449	0.228	1.124	0.23	2.598	0.05
6	Bi-24	黄山岩体 粗粒花岗岩	3.279	0.102	1.368	0.28	2.297	0.02
7	Bi-17	黄山岩体 粗粒花岗岩	3.337	0.427	0.994	0.20	2.334	0.09
8	Bi-13	狮子岭岩体 中细粒斑状花岗岩	3.145	0.236	1.248	0.26	2.203	0.05
9	Bi-33	太平岩体 花岗闪长岩	3.091	2.278	—	0.134	2.458	0.14
10	Bi-2	黄山岩体 粗粒花岗岩	3.022	0.122	1.711	0.35	2.248	0.02
11	Bi-12	狮子岭岩体 中细粒斑状花岗岩	2.723	0.026	1.703	0.37	2.070	0.05
12	Bi-26	太平岩体 花岗闪长岩	2.716	2.548	0.068	0.01	2.594	0.47
13	Bi-28	太平岩体 花岗闪长岩	2.6	2.635	—	0.158	2.446	0.50
14	Gy-1 ⁻¹	福田岩体	3.206	1.611	0.254	0.069	2.766	0.023
15	Hc-3 ⁻¹	彭 公 庙	2.801	1.385	—	0.08	2.796	0.329
16	Hy-7 ⁻⁵	望 湘	2.511	1.554	—	0.106	2.920	0.379
17	Fc-4 ⁻¹	张 家 坊	2.214	2.028	—	0.086	2.686	0.474
18	Gy-3 ⁻¹	七 娘 坛 蚀变花岗岩或云英岩	1.669	0.016	1.15	0.395	2.501	0.008
19	Hy-2 ⁻²	千 里 山 花 岗 岩	1.515	0.024	0.989	0.38	2.271	0.006
20	许-1	许村岩体 花岗闪长岩	3.137	1.611	0.524	0.099	2.571	0.303
21	GG-8	九岭岩体 堇青石花岗岩	2.909	1.471	0.538	0.109	2.460	0.297

续表

序号	原 编 号	岩体及岩石名称	$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}$	Mg	$\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}}$	AMF	$\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}}$	MFA
22	犹-1	上犹岩体 黑云母花岗岩	3.213	1.243	0.232	0.049	2.670	0.262
23	竹羊-1	慈竹岩体 黑云母片麻岩	2.684	1.555	0.723	0.145	2.699	0.312
24	宁-2	宁化岩体巨 斑黑云母花岗岩	3.188	1.871	—	0.075	2.434	0.365
25	7-539	诸广山岩体	2.375	2.187	0.282	0.058	2.161	0.448
26	谏壁-1	花岗闪长岩	2.621	2.670	0.04	0.04	2.447	0.498
27	汀隘-1	花岗闪长岩	2.502	2.647	—	0.042	2.319	0.51

型号和性能的仪器所测的吸收波数值虽略微有点差异,但对所有样品而言,其吸收波数值与其成分中主要阳离子含量间的变化却表现出明显的、基本一致的线性相关的变化趋势。

样品制备采用通常的KBr压片法制样。考虑到云母类矿物的红外吸收性能特点,每个样制取两片含矿物量不同的试样进行测试。为避免样品表面吸附水对吸收光谱的干扰,摄谱前曾将部分样品在200—250℃条件下干燥处理,所摄图谱良好。

二、结果与讨论

黑云母的红外振动吸收光谱特征,按其结构情况可以近似地认为是晶体格架中结构层单元的振动,在中红外区主要有四种振动形式:高频羟基区的OH伸缩振动;Si—O伸缩振动;Si—O面外弯曲振动;Si—O弯曲振动。层间阳离子的振动主要应出现在远红外区。

(一)、羟基伸缩振动

见于3500—3700 cm^{-1} 范围内,主要有二个吸收峰;3540~3600 cm^{-1} 处为一个明显的

小尖峰,此峰较为特征且易于鉴别;3680~3690 cm^{-1} 处的吸收峰一般显示较弱,在某些样品中有时不易辨认(图2),对于遭受氧化的天然黑云母样品而言,该波数值稍低于理想的非氧化的样品之波数值^[6]。

3540~3600 cm^{-1} 范围内的吸收峰归属于 $\text{R}^{2+}\text{R}^{3+}-\text{OH}$ 的伸缩振动($\text{R}^{2+}=\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{R}^{3+}=\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$)。图3表明,该吸收峰波数值随着配位八面体中Y组分的AMF* $[\frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Al}^{3+}}]$ 的增加而增加。Mg—黑云母系列的AMF值介于0.01~0.11间,而 Fe^{2+} —黑云母系列的AMF值介于0.14~0.40间,二系列AMF值虽然不同,但其吸收波数值与组分之间的关系表现是一致的,均为正相关性,Mg—黑云母系列相关系数 $r=0.901$,而 Fe^{2+} —黑云母系列相关系数 $r=0.845$ 。

由此可知,黑云母中的羟基团伸缩振动频率的变化受到与之配位的八面体片中阳离子的影响,特别是受到片中 Al^{3+} 含量与其它阳离子含量比值的制约。当片中有较多的

* 若Y组分中不出现 Al^{3+} 时,则 $\text{AMF} = [\frac{\text{Fe}^{3+}}{(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+})}]$

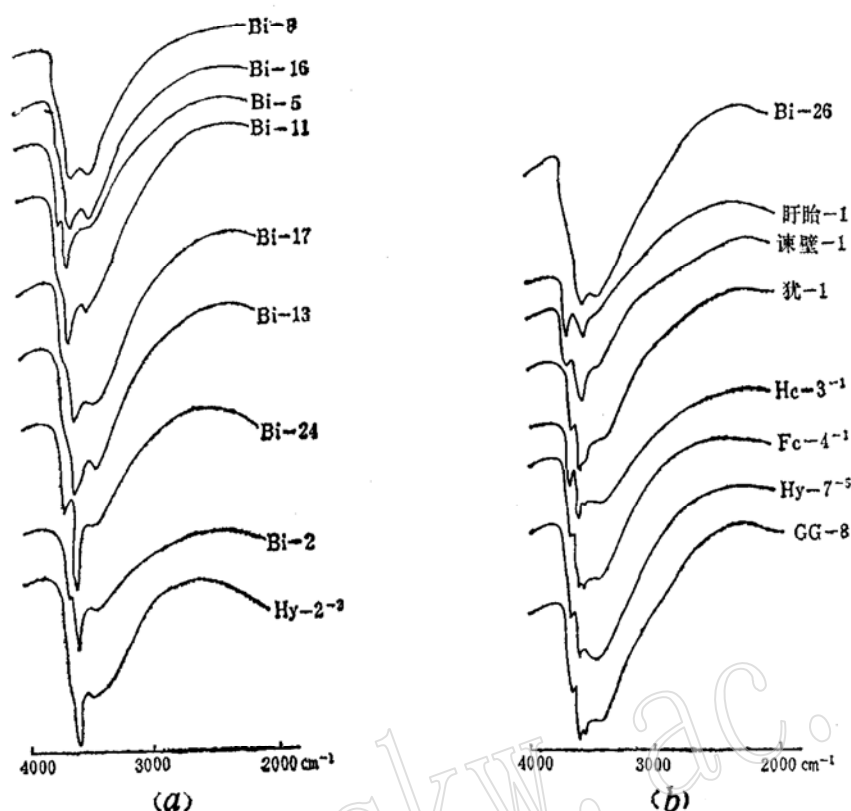


图 2(a、b) 二个不同系列黑云母矿物的羟基伸缩振动吸收峰 (a)、 Fe^{2+} -黑云母系列；
(b)、Mg-黑云母系列

Fig 2(a, b) Diagrams of infrared spectra of the hydroxyl-stretching vibration bands in two different series of biotite (a)、 Fe^{2+} -biotite series; (b)、Mg-biotite series

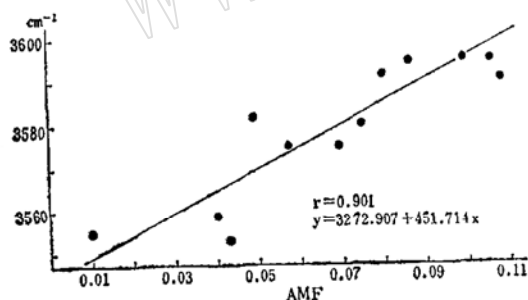


图 3 Mg-黑云母系列的AMF值与羟基伸缩振动吸收关系

Fig. 3 Correlation between the AMF value and the frequency of hydroxyl-stretching vibration of the Mg-biotite series

Al^{3+} 取代 R^{2+} 时，将使位于配位八面体上下的羟基基团之间的中心对称发生某些畸变，从而导致对称晶格产生畸变扭曲。因此，这对探讨占据八面体位置上的 Al^{3+} 含量是很意义的。

(二)、晶格振动

天然黑云母中的晶格振动，主要见于 $450 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内，按其振动类型的不同可分为二个吸收波段：

第一吸收波段： $700 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰。该范围内的吸收峰是由四面体片中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (Al) 的伸缩振动引起的。在无畸变的层状硅酸盐中 $\text{Si}-\text{O}$ 层将具有最高的对称性(C_{6v})，在 1200 和 900cm^{-1} 范围内预期将有两个(Si_2O_5)硅酸络阴离子团的伸缩振动，振动模式分别为 E_1^1 和 A_1^1 ，它们分别表现为垂直于和平行于四面体片的偶极矩。在天然黑云母中，其四面体片中由于有 Al^{3+} 取代了部分的 Si^{4+} ，它将导致与 Al^{3+} 直接键合的氧原子上多出一个负电荷，而引起层间阳离子电场的变化。同时，在四面体片中， $\text{Al}^{3+}-\text{O}$ 键长($1.748\text{\AA}$)较之 $\text{Si}^{4+}-$

O键长 ($1.618 \text{ \AA}$) 略长^[7], 因此, 势必导致晶格的畸变, 由四面体片构成的高对称性的六元环将变成低对称性的复三角形 (非理想的正六边形), 结果对称性由 C_{6v} 而变为 C_s 。所以在该吸收波段内形成一些新谱带。易于识别的吸收峰主要有两个 一个在 1000 cm^{-1} 附近, 是一个强度很强的尖锐单峰; 另一个在 720 cm^{-1} 附近, 是一个强度中等的单峰, 见图 4 (a、b)。实验表明, 这两个吸收峰中后者更有意义。随着 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 的数量增多波数值由 740 cm^{-1} 向低波数端有规律地发生偏移, 偏移量可达 $25 \sim 30 \text{ cm}^{-1}$ 。该吸收峰的波数值与黑云母的四面体片中的 Al^{3+} 含量间表现出明显的负相关性, 相关系数 $r =$

-0.762 。

第二吸收波段: 为 $450 \sim 475 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收带。该吸收带是由于 $Si-O-R^{2+}$ ($R^{2+} = Fe^{2+}, Mg^{2+}$) 间的弯曲振动所引起的。吸收带的变化主要取决于 Fe^{2+} 替代 Mg^{2+} 的数量, 同时还受到八面体片中其它阳离子的种别和置换的数量以及八面体片中羟基的平移弯曲振动的影响, 呈现出耦合的特征。

图 5 (a、b) 分别表示 Fe—黑云母系列与 Mg—黑云母系列的吸收波数与化学组分 $MFA \times 100$ [$MFA = Mg / (Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn^{2+} + Al^{3+})$] 的关系, MFA 值即表示占据配位八面体位置上的 Mg 的百分含量。

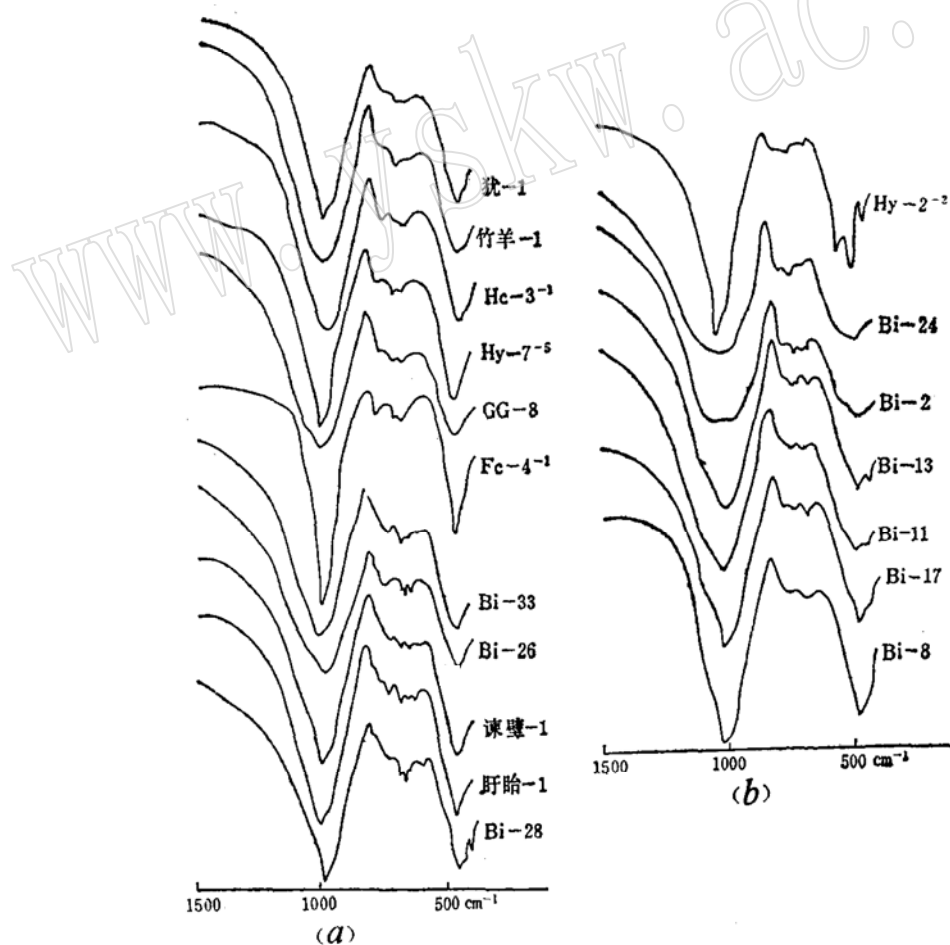


图 4(a、b) 二个不同系列黑云母矿物的晶格振动红外吸收光谱图 (a). Mg—黑云母系列; (b). Fe^{2+} —黑云母系列

Fig 4(a, b). Diagrams of infrared spectra of lattice vibrations in two different series of biotite (a). Mg-biotite series; (b). Fe^{2+} -biotite series

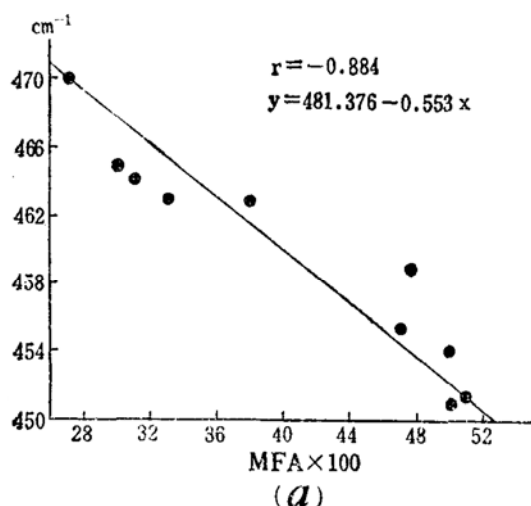


图 5(a). Mg—黑云母系列的MFA 比值
与红外吸收光谱的关系

Fig 5(a). The relationship between the
ratio of MFA and the infrared absorp-
tion frequency of the Mg-biotite series

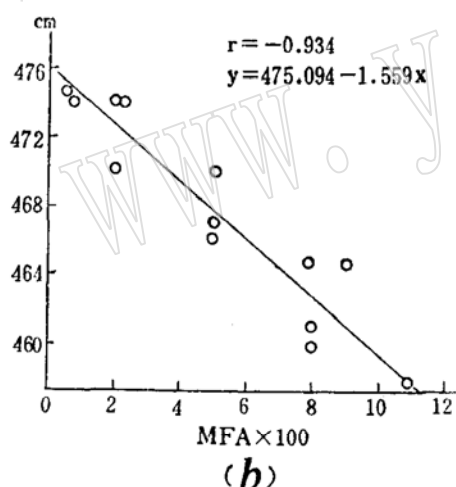


图 5(b). Fe²⁺—黑云母系列的 MFA 比值
与红外吸收光谱的关系

Fig 5(b). The relationship between the
ratio of MFA and the infrared absorp-
tion frequency of the Fe²⁺-biotite series

实验结果表明,该比值与450~475cm⁻¹范围内的波数值存在着明显的负相关性。若以八面体片位置中所占据的 (Mg/Fe²⁺) × 100 的比值与该吸收峰作图,其相关趋势基本一致。由此可知,当Fe²⁺取代Mg²⁺以后,因为在八

面体位置中的镁离子半径比铁离子半径小, Mg—O核间矩较Fe—O核间矩较小,故而使吸收谱带表现出随 Mg、Fe²⁺ 含量的相对增高或降低而呈现出有规律的变化。

三、结 论

通过天然黑云母矿物的红外光谱与化学组分的研究,可以得出以下几点认识:

1. 矿物的化学组分、晶体结构和红外光谱的主要特征吸收峰三者间彼此紧密相关。因此,利用某些特征吸收峰的位置和强度变化,有利于矿物的精确鉴定,并可用以估算矿物中主要组分的含量。

2. 黑云母的羟基振动,在3540~3600 cm⁻¹范围内的吸收带在很大程度上取决于配位八面体片中^{VI}Al³⁺含量的多寡,以及它与其它阳离子的比值。

3. 黑云母的晶格振动区中1000cm⁻¹附近的吸收带,虽为一吸收性很强的特征性谱带,但与组分中R²⁺、R³⁺的相互取代关系,表现不明显,这与法默(Farmer, V. C, 1974)的结论是完全吻合的^[1]。但在450~480cm⁻¹范围内的Si—O—R²⁺面外弯曲振动吸收带,则与占据八面体位置中的R²⁺阳离子(主要为Mg、Fe²⁺)的相对含量关系甚为密切,实验结果与法默的结论恰恰相反^[1],它同样可以用来指示和估算八面体片中Fe²⁺和Mg²⁺的相对含量。

本文所用样品以及一些化学分析数据由中国地质科学院矿床所陈树荣、中国科学院贵阳地球化学研究所顾雄飞、江苏省冶金地质研究所单文圳和南京大学地质系刘昌实提供,谨此特向他们表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- [1] Farmer, V. C, 1974, The infrared spectra of minerals.

[2] Rousseaux J. M. et al. 1972, Correlation between the hydroxyl stretching bands and the chemical composition of trioctahedral micas. *Int. Clay Conf. Madrid Preprints*. Vol. 1. p117-126.

[3] Vedder W. 1964, Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. *Am. Miner.* 49. p736-738.

[4] Wilkins R. W. T. 1967, The hydroxyl-stretching region of the biotite mica spectrum. *Miner. Mag.* 36. p325-333.

[5] Foster. M. D. 1960, Interpretation of the

composition of trioctahedral micas. *U. S. Geol. Survey Prof. Pap.* 354-B:11.

[6] Rouxhet. P. G. 1970b, Hydroxyl stretching bands in micas: a quantitative interpretation. *Clay. Miner.* 8. p375-388.

[7] Bailey. S. W. 1980, Structure of layer silicates, in G. W. Brindley and G. Brown. eds., *Crystal Structures of clay minerals and their X-ray identification*. London: Mineralogical Society. p1-123.

On the Study of the Infrared Spectra of Biotite

Qian Handong, Ji Shouyuan, Liu Yun

Abstract

The infrared spectra of 27 biotite samples, collected from various granitic bodies of southeastern China including Nanling and middle and lower Yangtse Valley, were obtained on four different types of infrared spectrometers. The results are well correlated. According to Foster's classification all the samples can be divided into two series—Mg-biotite and Fe^{2+} -biotite. The MFA values ($\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mn} + \text{IVAl})$) of the Mg-biotite range from 0.01 to 0.20, while those of the Fe^{2+} -biotite from 0.4 to 1.40. The shift of some characteristic absorption bands in consequence of their chemical compositions is determined and discussed. The substitution of the major cations for each other is also discussed and referred to their crystal structure.

The investigation shows that it is possible to indicate and estimate the cation contents in the octahedral sites and the ratio of Al/Si in the tetrahedral sites of biotite by means of the infrared spectrometry.