辉石的拉曼光谱

王 蓉,张保民*

中国地质大学地球科学学院,湖北武汉 430074

摘 要 由拉曼光谱仪测试巨晶普通辉石及包体中的顽火辉石、透辉石拉曼光谱,描述了谱图的位置、形态 和相对强度,分析了振动模式,同时对相应的离子基团如非桥氧 Si —O —,桥氧 Si —O⁰,O —Si —O,M —O 做了谱带归属。通过不同切片方向的谱带强度相对大小及某些谱带的缺失,初步研究了辉石族矿物晶体结 晶学定向问题。

关键词 辉石; 拉曼光谱; 矿物定向 中图分类号: O433.1 文献标识码: A D

DOI: 10. 3964/ j. issn. 1000-0593 (2010) 02-0376-06

引 言

2

辉石不仅是一种重要的造岩矿物,而且还是下地壳、上 地幔中重要的水储库之一^[1-3]。对于辉石的分子谱学研究, 一定程度上能反映其结构物性的改变、构造环境分析、及结 构 OH^{(4,5]}的进入确认等。而到目前为止,对于辉石的比较 完整的拉曼谱学研究相对比较少,已有宝石级透辉石的拉曼 光谱^[6]的研究和归属,以及顽火辉石的原位高温拉曼光谱研 究。上述辉石拉曼光谱的工作,为辉石的拉曼光谱深入研究 奠定了基础。

本文在已有的工作基础上,从位置、形态以及相对强度 描述普通辉石、透辉石及顽火辉石的拉曼光谱,并对其进行 归属,为拉曼光谱鉴定辉石提供了直接依据;通过谱带强度 的改变及谱带的缺失,初步对矿物晶体进行结晶学定向研 究,无疑,对宝石学具有实际意义,同时为结构水进入辉石 晶格中的位置提供了一定的依据,也为研究区增添了分子谱 学的新资料,对地幔辉石的分子谱学研究有重要意义,对矿物谱学也具有重要的科学意义。

1 样品制备和分析方法

样品分别采自海南文昌福基田、广东徐闻张畴村和海康 英峰岭、福建明溪林地、江西安远和福建龙海牛头山。辉石 样品各包体经粉碎-分选-酸煮-水洗-烘干-超声波-挑纯等工序 制出。由电子探针成分分析投图、X射线粉晶衍射对比和红 外粉末光谱测定,所测试对象的矿物成分主要是普通辉石、 透辉石和顽火辉石,其中巨晶辉石主要是普通辉石,包体中 为单斜辉石族的透辉石和斜方辉石族的顽火辉石。

实验所用拉曼光谱仪仪器型号为 Renishow RM-1000, 激发光源为 Ar⁺, = 514.5nm,样品功率:1 mW,狭缝 25 µm,扫描波数范围为 200~4 000 cm⁻¹,波数扫描速度为 3 cm⁻¹ · Step⁻¹,1 s · Step⁻¹,常温测试。样品为晶体,未做 任何破坏,不管是晶面还是切片,皆直接放入仪器测试。



Fig. 1 Raman spectra of megacryst pyroxene

收稿日期: 2009-03-02,修订日期: 2009-06-06
 基金项目: 国家自然科学基金项目(40372027)资助
 作者简介: 王 蓉,女,1976年生,中国地质大学地球科学学院博士研究生 e
 ★通讯联系人 email:zbmgmy @163.com

e-mail : joangemm @yahoo.com.cn



Fig 3 Raman spectra of cpx in inclusion

2 分析与讨论

由切片或原矿物颗粒所获得的辉石拉曼光谱分别如下, 图1所示为普通辉石的激光拉曼谱,图2所示为透辉石的激 光拉曼光谱,图3所示为顽火辉石的激光拉曼光谱(图示中, 表示平行。轴方向; 表示垂直。轴方向)。

根据位置、形态和相对强度等对各个样品的拉曼光谱描 述如表 1。

2.1 谱图分析

2.1.1 巨晶辉石光谱

巨晶普通辉石拉曼光谱(图 1)主要谱带(cm⁻¹):1009, 668,543,394,334。由双圈测角仪测出巨晶辉石的面角关 系,初步对巨晶辉石进行定向,并分别沿垂直 *c*轴方向和平 行*c*轴方向进行切片。由谱图可知,垂直 *c*轴的普通辉石(江 西、广东)拉曼光谱从谱带数目、位置、相对强度和形态都基 本一致; 平行 *c* 轴的拉曼光谱的谱带数目减少, 相对强度明显减弱。在广东英峰岭的样品中, 1006 和 668 的谱带强度在垂直 *c* 轴的方向明显大于平行 *c* 轴方向, 谱带尖锐, 而平行 *c* 轴方向缺失 543 和 334 吸收谱带。在江西路迳的样品中, 垂直 *c* 轴方向的谱带强度略大于平行轴方向的谱带强度, 且平行 *c* 轴方向缺失 509 谱带。

2.1.2 透辉石光谱

包体中透辉石拉曼光谱(图 2)主要谱带(cm⁻¹):1012, 670,511,396和332。研究区各地透辉石的拉曼光谱从数 目、位置及形态,基本类似,但强度有较大差异,即谱带位 置一致,而谱带强度迥异。在1012和670 cm⁻¹波数的谱带 强度相差较大,且在福建林地的 ER-cpx-6样品中,所有谱 带强度均普遍大于 ER-cpx-16 谱带;类似的现象在福建牛头 山的样品中也出现,即 FR-cpx-13 样品的谱带强度普遍强于 F-R-cpx-2 样品的强度;而在谱带几乎一致的广东张畴村的 GXZH-R-cpx 和海南福基田的 HWF-R-cpx 中,前者的谱带

名称	样品 编号	切片 方向	位置 / cm ⁻¹	相对 强度	形态	地区	名称	- 样品 编号	位置 / cm ⁻¹	相对 强度	形态	地区
普通辉石	GH Y-J		1 007 668 392	中 中 弱	窄,尖 窄,尖 宽,圆	广东英峰岭	透辉石	E-R-cpx-16	1 011 667 397	弱 ⁻ 弱 ⁻ 弱 ⁻	窄,尖 窄,尖 窄,尖	福建林地
	GH ⊁J		1 006 668 543 386 343	强强弱中中	窄 , 尖 窄 , 尖 宽 , 圆 宽 , 圆	广东英峰岭		F-R-cpx-2	1 007 681 659 343 235	中 中 弱 弱	窄窄窄窄,尖尖,尖,尖,尖	福建牛头山
	S • ¥-3		1 009 668 397 335	中 ⁺ 强弱弱	窄 , 尖 窄 , 尖 宽 , 圆 宽 , 尘	江西路迳		F-R-cpx-13	1 008 666 394 329 226	强 中 中 弱	窄窄,尖尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖,尖	福建牛头山
	S- Y13-1-J		668 509 394 334	强 弱 弱 弱	↓ 窄 窄 , 尖 窄 宽 窄 , 尖 。	江西路迳	n]k		1 026 1 010 931 682	中 + 中 + 弱 中	窄,尖圆尖; ,尖圆尖;	
透辉石	HWF-R-cpx		1 010 667 509 394 330	中 中 弱 ⁻ 弱 弱	窄窄窄,尖尖圆圆 。,尖尖圆圆	海南福基田	顾火 辉石	JAL-R-opx	660 576 404 342 238	中 ⁻ 弱- 弱- 弱- 弱-	窄 , 尖 宽 , , , 宽 , , 尖 窄 , 尖	<u> </u>
	GXZH - R-cp x		1 012 670 511 396 332	强 强 ⁻ 中 中	窄 , 尖 窄 , 尖 圆 尖 尖 尖 尖 、尖	广东张畴村		F-R-opx-16	1 006 681 659 343 234	强 ⁺ 强中-弱	窄 ? , 尖尖 窄 ? , 尖尖 ? , 尖尖 ? , 尖尖	福建牛头山
	ER-cpx-6		1 010 667 557 394 355 328 228	强 ⁺ 中 弱 中 中 中 弱	窄窄窄窄窄窄窄窄窄	福建林地		F-R-opx-18	1 006 681 660 343 233	中 強 中 明 明 日 明 明 一 日 明 一 日 一 日 一 日 一 日 一 日 一 日 一 日 一 日 一 日 一 日 一 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日	窄窄窄窄窄。	福建牛头山

Table 1 Raman spectra of pyroxene, cpx and opx

注:表中""表示平行。独方向切片;""表示垂直。轴方向切片。

强度明显普遍大于后者。由于矿物颗粒小,实验中并未进行 相应的定向测试。据各振动的对称性和谱图的谱带强度,与 巨晶辉石比较,海南福基田 HWFR-cpx、广东张畴村 GXZH-R-cpx、福建林地 ER-cpx-6、福建牛头山 F-R-cpx-13 初步推断应为垂直 *c* 轴的切面,而福建林地 E-R-cpx-16、福 建牛头山 F-R-cpx-2 则为平行 *c* 轴切面。

2.1.3 顽火辉石光谱

-7

包体中顽火辉石拉曼光谱(图 3)主要谱带(cm⁻¹): 1026,1010,931,682,660,576,404,342。各地顽火辉石 的拉曼光谱从谱带数目、位置及形态,基本类似。同样出现 谱带强度相差较大的现象,与而普通辉石和透辉石不同的 是,谱线中谱带强度未出现普遍大于另一谱带的现象,而是 大小各异。在 F-R-opx-18 样品中,1009的谱带强度明显小 于 F-R-opx-16 中的1009 谱带,而在 681,660,343 的谱带 前者又明显比后者要强。同样由分子振动对称性和谱带强度 大小,与巨晶辉石比较,江西路迳JAL-R-opx 和福建牛头山 P-R-opx-18 初步推断为垂直 *c* 轴切片,而福建牛头山 P-R-opx-16 为平行 *c* 轴切面。

2.2 谱带归属

辉石的结构为单链硅酸盐, SiO4 四面体以共 2 个角顶的 方式扭折沿 c 轴延伸, 沿 a 轴方向堆垛。其 SiO4 四面体沿 c轴的硅氧骨干以及沿 C 轴方向的结构图见图 4。孤立的 SiO4 基团,当它保持最高对称(T_d)时,拉曼振动模式为 $A_1 + E +$ 2 F_2 ,当对称性降低,简并部分或完全解除,吸收谱带数目 增加。在辉石中,聚合成链的 SiO4 四面体消除了 V(2), V(3), V(4)的简并¹⁷¹。根据群论分析结果,普通辉石和透辉 石的对称性分类结果均为 $A + B + A_u + B_u$,其中具有拉曼活 性的为 A + B; 而顽火辉石对称性结果为 $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ $+ A_{1u} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$,其中具有拉曼活性的振动模式为 A_{1g} $+ B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ ^[8,9]。而在实际观测中,所能测出的拉曼谱

2



Fig. 4 Structrue of pyroxene

带并不能完全反应所有的振动。

在辉石硅氧四面体中,有两种氧,即桥氧和非桥氧,桥 氧由两个硅配位,与其他阳离子之间的键很弱,而非桥氧则 会连接更多的阳离子,故而 Si —O^o和 Si —O⁻的力学常数不 同,桥式氧的硅氧键长要大于非桥式氧的键长,所以桥式氧 的伸缩振动模式低于非桥氧的伸缩振动模式。波数在 1 009 和 1 024 cm⁻¹的谱带是非桥式氧 Si —O⁻的振动引起的,而 波数 856 和 939 cm⁻¹的谱带则是由桥式氧 Si —O^o引起。

当 SiO4 四面体在辉石中聚合成链时,由图 4(b)中可看 出,在 M1(非桥氧与非桥氧相对的位置)位,各辉石族都为 较小的阳离子 Mg 和 Fe 等占据,呈六配位的八面体,并以共 棱的方式联结成平行 *c* 轴延伸的八面体折状链;在 M2(桥氧 与桥氧相对的位置)位,在斜方辉石亚族中为 Mg 和 Fe 等占 据,为畸变的八面体配位,在单斜辉石中为 Ca 和 Na 等占 据,同样为八面体配位^[10]。如图 4(c),为了与配位八面体链 协调,辉石的单链需不同程度扭折,有 2 种转动方式,一种 叫 O 旋转,一种叫 S 旋转,直链时,其 O₃ $-O_3$ $-O_3$ 的角 为 180 度。O 旋转时,链角 O₃ $-O_3$ $-O_3$ 小于 180°,理想情 况下为 120°;而 S 旋转时,链角 O₃ $-O_3$ $-O_3$ $-O_3$ 大于 180°,理 想情况下为 240°。由于 2 种链角与旋转方向略有差别,故对 拉曼峰值也造成一定的影响。

在畸变的八面体中,由 Si →O →Si 键合的畸变而形成一 个新型谱带,处于 750~500 cm⁻¹之间(谱带的位置取决于键 角)。聚合成链后,谱带分裂为新的谱带,在 1 200~950 cm⁻¹区域内出现 Si →O →伸缩谱带,在 750~550 cm⁻¹之间 出现 Si →O →Si 弯曲谱带。SiO₄ 的弯曲振动带集中在 650~ 300 cm⁻¹之间。而 M →O 谱带则集中在 450~200 cm⁻¹之间。 据此对各辉石谱图的归属见表 2。

name 2 raman spectral hand of pyroxene, cpx and opx									
名称	样品编号	切片方向	拉曼位移/ cm ⁻¹	分子类型	振动模式	对称性	备注		
			1 007	Si —O -	对称伸缩	Ag	内振动		
普通辉石	GH Y-J		668	Si —O —Si	对称弯曲	B_{2g}	内振动		
			392	М—О	变形振动	Ag	外振动		
			1 006	Si —O -	对称伸缩	$A_{ m g}$	内振动		
			668	Si —O —Si	对称弯曲	B_{2g}	内振动		
	GH Y-J		543	O —Si —O	弯曲振动	B_{2u}	外振动		
			386	М — О	变形振动	$A_{\rm g}$	外振动		
			334	М — О	弯曲振动	B_{1g} , A_{u}	外振动		
			1 009	Si —O -	对称伸缩	Ag	内振动		
	G 11 0		668	Si —O —Si	对称弯曲	B_{2g}	内振动		
	S- Y-3		397	М—О	变形振动	$A_{\rm g}$	外振动		
			335	М — О	弯曲振动	B_{1g} , A_{u}	外振动		
			1 009	Si —O -	对称伸缩	$A_{\rm g}$	内振动		
			668	Si —O —Si	对称弯曲	B_{2g}	内振动		
	S- Y13-1-J		509	O —Si —O	弯曲振动	B_{2u}	外振动		
			394	М — О	变形振动	Ag	外振动		
			334	М—О	弯曲振动	B_{1g} , A_{u}	外振动		
			1 010	Si —O -	对称伸缩	Ag	内振动		
			667	Si —O —Si	对称弯曲	B _{2g}	内振动		
透辉石	HWF-R-cpx		509	O —Si —O	弯曲振动	B_{2u}	外振动		
	1		394	М — О	变形振动	Ag	外振动		
			330	М —О	弯曲振动	B_{1g} , A_{u}	外振动		

able 2 Raman spectral band of pyroxene, cpx and opx^[11, 12]

<u>续表2</u>						
		1.012	Si	对称曲缩	A a	内振动
		670	51 -0 -51	对称弯曲	Baa	内振动
	GX7H-R-cny	511		李曲振动	B 2g B 2u	外振动
	блен к срх	306	M-0	<u>与</u> 山派切	D 2u	外振动
		330	M -0	变曲振动	D. A	外振动
		552	M O		Dig, Au	7111(20)
		1 010	Si —O -	对称伸缩	Ag	内振动
		667	Si —O —Si	对称弯曲	B_{2g}	内振动
		557	O —Si —O	弯曲振动	B_{2u}	外振动
	E-R-cpx-6	394	М — О	变形振动	$A_{ m g}$	外振动
		355	М — О	弯曲振动	B_{1g} , A_{u}	外振动
		328	М—О	弯曲振动	B_{1g} , A_{u}	外振动
		228	М — О	弯曲振动	B _{3g}	外振动
		1 011	Si —O -	对称伸缩	$A_{\rm g}$	内振动
透辉石	E-R-cpx-16	667	Si —O —Si	対称弯曲	B_{2g}	内振动
		397	М —О	变形振动	Ag	外振动
		1 007	Si —O -	对称伸缩	Ag	内振动
		681	Si —O —Si	对称伸缩	B_{2g}	内振动
	F-R-cpx-2	659	Si —O —Si	对称弯曲	B _{2g}	内振动
	*	343	М — О	弯曲振动	B_{1g}	外振动
		235	М — О	弯曲振动	<i>B</i> _{3g}	外振动
		1 008	Si —O -	对称伸缩	$A_{\rm g}$	内振动
		666	Si —O —Si	对称弯曲	B_{2g}	内振动
	F-R-cpx-13	394	Si —O	弯曲振动	B_{2u}	外振动
		329	М — О	变形振动	E_{2g}	外振动
		226	М — О	弯曲振动	<i>B</i> _{3g}	外振动
		1 026	Si —O	反对称伸缩	B_{2g}	内振动
		1 010	Si —O -	对称伸缩	$A_{\rm g}$	内振动
		931	Si -0^{0}	对称伸缩	Ag	内振动
		682	Si —O —Si	对称伸缩	$A_{\rm g}$	内振动
顽火辉石	JAL-R-opx	660	Si —O —Si	对称弯曲	B_{2g}	内振动
		576	O —Si —O	弯曲振动	B_{1g}	外振动
		404	М — О	变形振动	$A_{ m g}$	外振动
		342	М — О	弯曲振动	$A_{\rm g}$	外振动
		238	М—О	弯曲振动	<i>B</i> _{3g}	外振动
		1 006	Si —O -	对称伸缩	$A_{\rm g}$	内振动
		681	Si —O —Si	对称伸缩	$A_{\rm g}$	内振动
	F-R-opx-16	659	Si —O —Si	对称弯曲	B_{2g}	内振动
		343	М —О	弯曲振动	$A_{\rm g}$	外振动
		234	М —О	弯曲振动	B_{3g}	外振动
		1 006	Si —O -	对称伸缩	As	内振动
		681	Si —O —Si	对称伸缩	Aø	内振动
	F-R-opx-18	660	Si — O — Si	对称弯曲	Bro	内振动
	· x -	343	м —0	弯曲振动	A o	外振动
		233	М —О	弯曲振动	B 3g	外振动

2.3 矿物定向

因晶体的空间格子排列在 a, b, c 轴是不同的, 每个方向的面网间距和面网密度都不相同, 由图 4(b) 辉石的结构图中可以清晰地看到, 不同方向切面上各基团或结合键的键力及作用强度也有差异, 导致不同切片方向, 对光的散射强度也存在差异。由图 1~图 3 可知, 从拉曼谱的几个要素显示不同切片方向的差别如下

(1) 拉曼位移

0

平行 c 轴的切面相对垂直 c 轴切面的谱图, 谱带位置相

同,即拉曼位移是一致的,也就是说不同切面的散射不改变

同一位置分子的振动模式。

(2) 拉曼散射相对强度

不同切片方向谱带强度明显减弱或缺失。总体上来看, 垂直 *c* 轴的辉石拉曼光谱从谱带数目上要多于平行 *c* 轴的谱 带数目,且相同谱带位置的相对强度普遍强于平行 *c* 轴方向 的谱带,并且平行 *c* 轴方向切面有可能缺失 Si —O 和 M —O 的弯曲振动,缺失的原因是因谱带位置信号过弱所致。 (3) 拉曼谱峰的形态 垂直 *c* 轴的谱图,大多数谱峰尖锐,不同于平行 *c* 轴方向, 谱峰多为宽、圆形态,半高宽明显小于平行 *c* 轴方向,说明垂直 *c* 轴方向的键合力及键强度要明显大于平行 *c* 轴方向,这可从图 4 辉石的各结构简图中明确看出。

由此,通过对矿物拉曼光谱的谱图分析,可以初步对矿 物进行结晶学定向。需要说明的是,由于实验样品限制,并 未对斜交 *c* 轴以及其他结晶学方位的拉曼谱图进行测试比 较,所以现在所得到的谱图,除已经定过向的能确定外,并 不能十分肯定地互推,相关实验将在后续工作中继续完善。

3 结 论

(1) 巨晶普通辉石拉曼光谱主要谱带(cm⁻¹):1 009, 668,543,394,334。1 009 cm⁻¹谱带应为 Si —O⁻ 的对称伸 缩振动,668 cm⁻¹为 Si — O — Si 的对称弯曲振动,543 cm⁻¹ 为 O — Si — O 的弯曲振动,394 cm⁻¹为 M — O 的弯曲振动。

(2) 包体中透辉石拉曼光谱主要谱带(cm⁻¹):1012, 670,511,396和332。1012为Si—O⁻的对称伸缩振动,670 为Si—O—Si的对称弯曲振动,511为O—Si—O的弯曲振动 谱带,396和332为M—O的变形和伸缩振动。

(3)包体中顽火辉石拉曼光谱主要谱带(cm⁻¹):1026, 1010,931,682,660,576,404,342。1026和1010为Si— O⁻非桥式氧的对称伸缩振动,931为桥式氧Si—O⁰的对称 伸缩振动,682和660为Si—O—Si的对称弯曲振动,576为 O—Si—O的弯曲振动,404和342为M—O的伸缩振动。

(4) 通过对 3 种矿物不同方向的拉曼光谱分析,可以对 矿物晶体进行初步结晶学定向。

- 参考文献
- [1] XIA Qun-ke(夏群科). Bulleun of Mineralogy, Rock and Geochemistry(矿物岩石地球化学通报), 2005, 24(1): 1.
- [2] HAO Yan tao, XIA Qun ke, YANG Xiao zhi, et al (郝艳涛,夏群科,杨晓志,等). Acta Petrologica Sinica (岩石学报), 2006, 22(6): 1713.
- [3] YANG Xiao-zhi, XIA Qurrke, FAN Qi-cheng, et al (杨晓志,夏群科,樊祺诚,等). Earth Science Frontiers (China University of Geosciences, Beijing; Peking University) (地学前沿(中国地质大学(北京);北京大学), 2008, 15(3): 96.
- [4] ZHANGLi-ming(章礼明). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1994, 39(17): 1590.
- [5] YANG Yan, XIA Qun-ke, LI Pei(杨 燕,夏群科,李 佩). Acta Petrologica et Mineralogica (岩石矿物学杂志), 2007, 26(4): 533.
- [6] WANGLi-jin, CHAI Fengmei, WANG De-qiang(汪立今,柴凤梅,王德强). Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition)
 (新疆大学学报,自然科学版), 2002, 19(3): 341.
- [7] WEN Lu, et al(闻 辂,等). The Infrared Spectroscopy of Minerals(矿物红外光谱学). Chongqing: Chongqing University Press(重庆: 重庆大学出版社), 1988. 45.
- [8] Chopelas A. American Mineralogist, 1999, 84: 233.
- [9] Huang E, Chen C H, Huang T, et al. American Mineralogist, 2000, 85: 4730.
- [10] ZHAO Shan-rong(赵珊茸). Crystallography and Mineralogy(结晶学及矿物学). Beijing: Higher Education Press(北京:高等教育出版 社), 2004. 347.
- [11] CHEN Hui, YOU Jing-ling, JIANG Guo-chang, et al(陈 辉, 尤静林, 蒋国昌, 等). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2004, 16(2): 99.
- [12] YAN Shi-yong, ZHOU Yao-qi, CHEN Yong(颜世永,周瑶琪,陈 勇). Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报), 2004, 16
 (4): 325.

Raman Spectra of Pyroxene

WANG Rong, ZHANG Bao-min*

Faculty of Earth Science, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract By testing the Raman spectra of megacryst pyroxene, enstatite and diopside in terms of location, shape and intensity, the symmetries of the main spectral band of pyroxene and the vibration modes of Raman shift were identified. The spectral bands of corresponding ionic groups such as non-bridge oxygen Si $-O^-$ and bridge oxygen Si $-O^0$, O -Si -O and M -O were assigned for vibrational mode. Through the change in the intensity of the spectral band in different section direction and the deficiency of some spectral bands, the orientation problem in mineral crystallography was preliminarily studied.

Keywords Pyroxene; Raman spectra; Mineral orientation

* Corresponding author

```
(Received Mar. 2, 2009; accepted Jun. 6, 2009)
```