

周口店花岗闪长岩中斜长石晶体化学及谱学特征研究

张永旺^{1,2}, 曾溅辉^{1,2}, 刘 琰³, 郭建宇⁴

1. 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249
2. 中国石油大学(北京)盆地与油藏研究中心, 北京 102249
3. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083
4. 中国石油勘探开发研究院海外研究中心, 北京 100083

摘 要 前人研究多集中于碱性长石等其他长石系列, 对斜长石的研究较少。在野外地质工作的基础上, 采用电子探针仪、X光粉晶衍射仪、红外光谱仪和拉曼光谱仪对周口店花岗闪长岩中自然产出的斜长石进行了谱学特征和化学成分分析。电子探针分析获得该地斜长石的化学成分, 端元组分在 $Ab_{(85.21)}Or_{(0.18)}An_{(9.11)}$ 到 $Ab_{(90.06)}Or_{(3.00)}An_{(13.27)}$ 之间; 斜长石的 X光粉晶衍射特征说明样品组成为较为纯净的钠长石, 根据粉晶衍射峰及其衍射强度计算得出了样品晶胞参数; 采用红外光谱和拉曼光谱分析了斜长石的谱学特征并对特征吸收谱带和特征峰进行了归属。在 OH^- 红外吸收区 ($3\ 000 \sim 3\ 800\ cm^{-1}$) 出现了由 OH^- 的伸缩振动导致的特征吸收谱带: $3\ 200, 3\ 310, 3\ 420$ 和 $3\ 615\ cm^{-1}$, 表明研究区的钠长石普遍含有结构水, 以 OH^- 的形式存在。在以上分析的基础上对此种长石的晶体化学和结构特征进行了归纳总结。

关键词 X光粉晶衍射; 红外光谱; 拉曼光谱; 电子探针; 斜长石

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2480-05

引 言

作为燕山运动产物的周口店岩体, 产于距北京城西南约 40 km 的西山地区。平面近椭圆形, 出露面积约 54 km², 是一个一期二次侵入的复式岩株。其中第二次侵入的花岗闪长岩为岩株主体, 含长石斑晶约 15%~30%, 大小中等 (3~15 mm²), 晶形完好^[1]。长石是自然界非常重要的造岩矿物, 广泛产于各种成因类型的岩石中, 其化学成分记录了岩浆成因、演化、岩浆作用物理化学条件以及深部构造作用等方面的重要信息^[2]。在成岩或成矿过程中物理化学条件的改变, 不仅将引起长石结构态上的变化, 也将导致其成分有所不同。本文运用电子探针、X光粉晶衍射仪、拉曼光谱仪以及红外光谱仪, 对周口店岩体花岗闪长岩中斜长石斑晶进行了成分、结构和谱学等方面的研究, 对于探讨钠长石结构特征及其赋存岩体或有关矿床的形成机理具有重要意义。

1 实验部分

1.1 电子探针分析

收稿日期: 2008-09-28, 修订日期: 2008-12-29

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (20070420492) 和国家自然科学基金项目 (40472075) 资助

作者简介: 张永旺, 1975 年生, 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室博士后

e-mail: zyw75@126.com, zyw75@sohu.com

在中国科学院电子探针室进行斜长石成分测试, 将 6 组斜长石磨制为抛光面。测试仪器为 CAMECA-SX51 型电子探针分析仪, 分析精度: 10^{-6} , 分析采用氧化物标样; 定量加速电压: 15 kV; 束流: 2×10^{-8} A; 束斑直径 10 nA。

1.2 X光粉晶衍射

在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行, 样品磨制为 200 目, 实验条件为: Cu 靶, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围: $5^\circ \sim 95^\circ$; 扫描步长: $0.017\ 0^\circ$; 扫描时间: 20 s; 扫描类型: 连续。测试环境为温度 22^o, 湿度 15%。

1.3 红外光谱分析

在北京化工大学分析测试中心采用 Nexus670 FTIR 红外光谱仪对 6 组斜长石样品分别进行分析, 扫描范围 $4\ 000 \sim 400\ cm^{-1}$, 分辨率: $8\ cm^{-1}$, 扫描次数: 32 次, 室温 20^o, 湿度 50%。将长石样品粉碎至 120 目, KBr(溴化钾)研混压片, 红外干燥箱内干燥 8 h。

1.4 拉曼光谱分析

在中国科学院地质研究所流体包裹体实验室采用 Raman 2000 型激光拉曼光谱仪对长石抛光面进行测试, 激发波长:

514.5 nm, 空冷; 光谱范围: 50 ~ 9 000 cm^{-1} , 可连续扫描, 无接谱; 光谱分辨率: 2 cm^{-1} ; 空间分辨率: 在 50 \times 倍镜头下, 横向分辨率小于 1 μm , 纵向小于 4 μm ; 光谱重复性: $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 电子探针分析

长石类矿物结构复杂, 成分不均。用湿化学分析法得到的成分不能真正反映矿物微区的成分特征和变化。因此, 对岩体中的斜长石样品均进行了多点多颗粒的电子探针分析, 特征成分结果列于表 1。测试过程中发现颗粒内部以及同一样品内部不同颗粒之间的组成都是均一的, 斜长石主要成分是 Na_2O , CaO , Al_2O_3 和 SiO_2 , 其中含有微量的 MgO , NiO , FeO , TiO_2 。端元组分含量在 $\text{Ab}_{(85.21)}\text{Or}_{(0.18)}\text{An}_{(9.11)}$ 到 $\text{Ab}_{(90.06)}\text{Or}_{(3.00)}\text{An}_{(13.27)}$ 之间, 非常接近钠长石。

Table 1 Chemical composition of feldspar from Zhoukoudian granodiorite (ws %)

样号	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	FeO	NiO	Total	端元组分
S ₁	10.94	0.03	0.03	2.32	21.73	65.83	0.00	0.08	0.04	101.00	$\text{Ab}_{(89.34)}\text{Or}_{(0.18)}\text{An}_{(10.48)}$
S ₂	10.37	0.03	0.50	2.32	21.59	65.36	0.01	0.16	0.01	100.35	$\text{Ab}_{(86.57)}\text{Or}_{(2.72)}\text{An}_{(10.71)}$
S ₃	10.30	0.03	0.16	2.17	21.42	65.90	0.02	0.18	0.04	100.22	$\text{Ab}_{(88.78)}\text{Or}_{(0.91)}\text{An}_{(10.31)}$
S ₄	9.97	0.04	0.19	2.80	22.23	64.89	0.00	0.10	0.04	100.26	$\text{Ab}_{(85.66)}\text{Or}_{(1.06)}\text{An}_{(13.27)}$
S ₅	10.11	0.01	0.54	2.53	21.80	65.70	0.04	0.05	0.02	100.80	$\text{Ab}_{(85.21)}\text{Or}_{(3.00)}\text{An}_{(11.79)}$
S ₆	10.81	0.05	0.15	1.98	21.53	64.89	0.01	0.10	0.11	99.63	$\text{Ab}_{(90.06)}\text{Or}_{(0.83)}\text{An}_{(9.11)}$

2.2 X光粉晶衍射

对周口店花岗闪长岩中的斜长石样品进行了 X 射线粉晶衍射分析, 测试结果见表 2。室温下 6 个样品的粉晶衍射图谱非常相似, 经过测试得出该斜长石样品的主要粉晶谱线为: 4.038 (15.7), 3.773 (12.5), 3.676 (13.8), 3.215 (24.1), 3.192 (100), 3.165 (16.2), 2.933 (10.2), 1.782

(11.2), 根据斜长石的 X 射线衍射分析结果, 可以得出其 X 射线粉晶衍射特征与标准的钠长石基本一致, 无其他物相的特征衍射峰出现, 说明样品组成为较为纯净的钠长石。根据粉晶衍射峰及其衍射强度计算得出斜长石样品的晶胞参数, 并与钠长石理论的晶胞参数进行比较 (表 3)。

Table 2 X-ray analysis of feldspar from Zhoukoudian granodiorite

hkl	d(A)	S ₁	I %	S ₂	I %	S ₃	I %	S ₄	I %	S ₅	I %	S ₆	I %
201	4.0317	4.038	15.7	4.030	6.4	4.030	13.2	4.033	8.6	4.033	15.4	4.026	15.0
111	3.7771	3.773	12.5	3.773	9.6	3.774	15.5	3.776	9.3	3.772	15.2	3.767	15.7
130	3.6835	3.676	13.8	3.678	7.5	3.677	15.8	3.678	10.7	3.674	10.2	3.673	12.3
202	3.2165	3.215	24.1	3.215	9.8	3.214	32.7	3.220	10.7	3.215	17.2	3.212	18.2
002	3.1939	3.192	100.0	3.191	100.0	3.192	100.0	3.191	100.0	3.191	100.0	3.189	100.0
220	3.1545	3.165	16.2	3.167	8.1	3.168	12.3	3.166	9.0	3.168	20.0	3.162	10.0
222	2.9550	2.933	10.2	2.931	7.0	2.931	13.7	2.932	7.9	2.933	12.3	2.930	11.5
171	1.7846	1.782	11.2	1.784	2.2	1.784	2.7	1.782	3.0	1.783	6.0	1.782	3.7

Table 3 Feldspar unit cell parameters^[3]

样号	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	V(Å ³)
S ₁	8.157	12.816	7.176	94.107	116.53	87.886	667.58
S ₂	8.147	12.846	7.136	94.318	116.591	87.817	664.27
S ₃	8.165	12.794	7.154	94.14	116.632	88.016	665.07
S ₄	8.165	12.816	7.164	94.133	116.653	87.92	666.91
S ₅	8.176	12.805	7.155	94.076	116.545	87.85	667.18
S ₆	8.167	12.796	7.115	94.753	116.275	87.441	663.77
理论值 ^[3]	8.146	12.797	7.158	94.05	116.48	88.15	665.4

2.3 拉曼光谱分析

将较为纯净的 6 个斜长石样品制作成光薄片在拉曼光谱仪上进行测试, 光谱见图 1。测试区域与电子探针成分测试区域一致。主要拉曼峰值有 180, 289, 330, 390, 415, 477, 507, 640, 766, 820, 1 114 cm^{-1} , 其中 507 cm^{-1} 处的强峰是

斜长石特征强振动峰^[4]。450 cm^{-1} 以下的谱峰为 Na^+ 和 Ca^{2+} 等阳离子与氧之间的振动及矿物晶格骨架间点振动引起。波数 450 ~ 760 cm^{-1} 段属 $\text{Si}-\text{O}_{\text{br}}-\text{Si}(\text{Al})$ 的反对称伸缩和 $\text{O}-\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$ 的弯曲振动频谱, 它反映了桥氧键长及键角的变化。其主要峰位 507 cm^{-1} 附近的谱峰是晶体结构中桥氧弯曲振动的反应。1 114 cm^{-1} 的峰是硅氧四面体结构单元

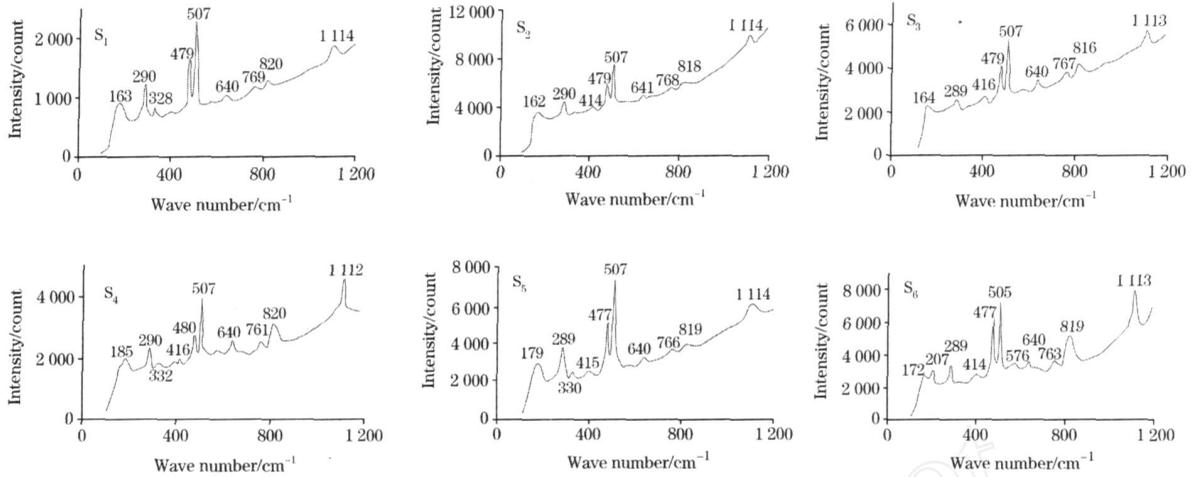


Fig. 1 LRM spectra of the feldspar from Zhoukoudian granodiorite

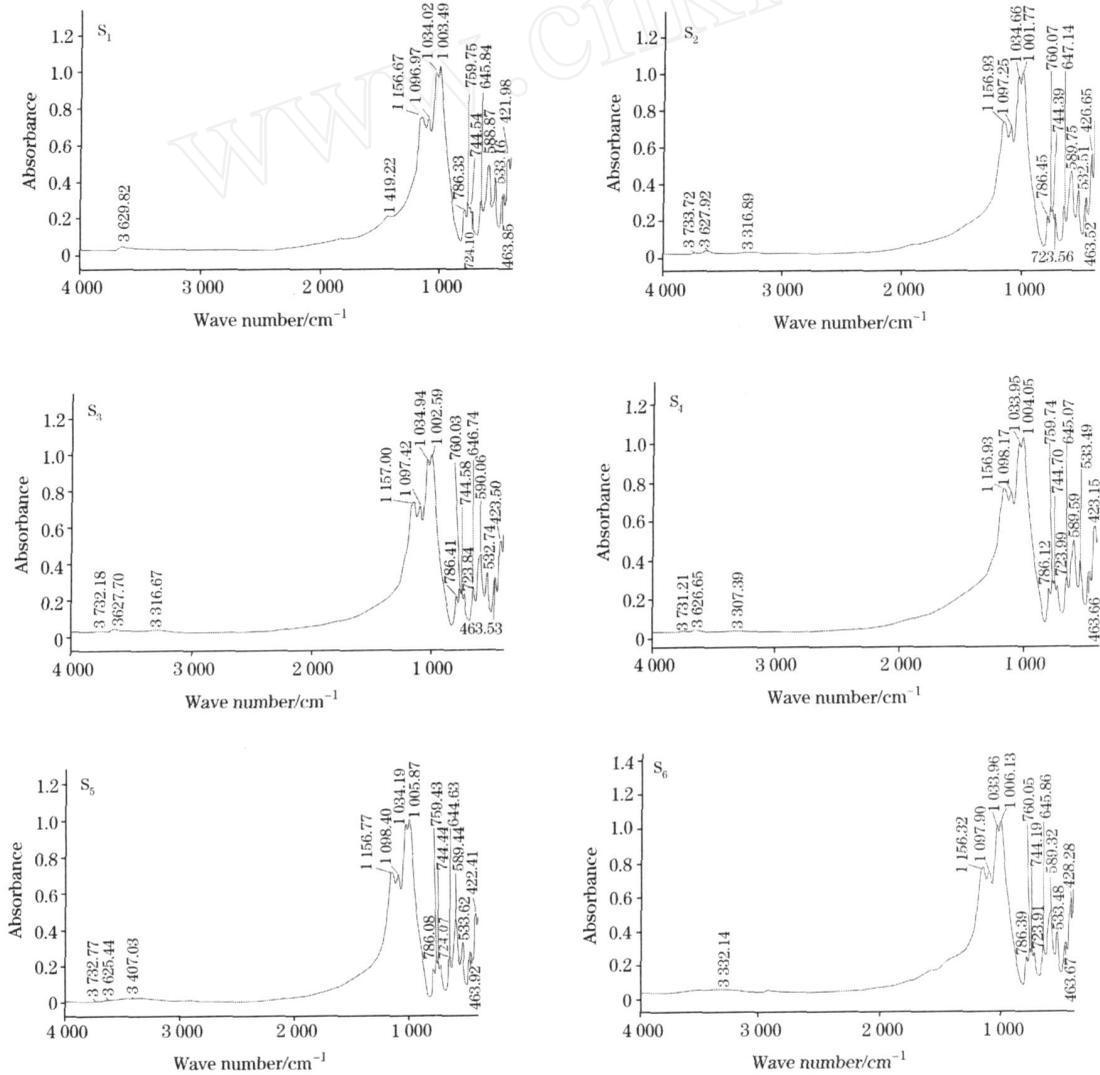


Fig. 2 Infrared absorption spectra of the feldspar from Zhoukoudian granodiorite

的反映, 归属于 Si(Al) —O_{nb} 间伸缩振动。对于硅酸盐的拉曼光谱, 其位移在 800 ~ 1 200 cm⁻¹ 段属硅氧四面体 (SiO₄)⁽⁴⁻ⁱ⁾⁻ 的伸缩振动, 对应于含不同桥氧数 i 的硅氧四面体 (Q_i) 具有不同的位移, 即 Q₄, Q₃, Q₂, Q₁ 和 Q₀ 的振动峰分别出现在 1 200, 1 100, 1 000, 900 和 850 cm⁻¹ 附近, 阳离子类型、温度和压力的不同会造成波数的差异^[5]。Q₄ 本来的振动峰应该在 1 200 cm⁻¹ 的附近, 并且强度非常微弱, 但是随着 Al 进入硅酸盐网络, 由于 Al—O 振动的力常数较小, Si—O 和 Al—O 振动发生耦合, 导致了原硅氧四面体结构单元在高频区的振动频率向低频区 1 114 cm⁻¹ 迁移。

2.4 红外光谱分析

对长石样品选择透明的、无裂隙、无任何包裹体的区域进行红外观察, 图谱见图 2。室温下 6 个样品的图谱基本相似, 峰形、峰强、峰位几乎完全一样。斜长石样品主要特征吸收光谱如下: 422, 463, 533, 589, 646, 724, 744, 760, 786, 1 002, 1 034, 1 097 cm⁻¹ (表 4), 这些吸收峰清楚地反映了 Si(Al) —O, Si—Si, Si—(Al) Si 伸缩振动和 Si—O—

Si, O—Si—O 以及 Na(Ca)—O 弯曲振动的特征, 和大多数正硅酸盐一样, 斜长石样品的弯曲振动低于 650 cm⁻¹^[6-10]。这些谱线与钠长石标准谱线^[11]十分相似, 说明了钠长石的晶体结构没有发生变化。这与样品的化学成分特征与纯净钠长石比较接近有关。红外光谱测试图谱特征显示所有分析的样品都在典型的 OH⁻ 红外吸收区 (3 000 ~ 3 800 cm⁻¹) 出现了吸收峰。虽然长石的理想化学式中不含 H, 但是近些年的分子光谱学观察显示其结构中可以有微量或少量的 H, 一般以 OH⁻ 或 H₂O 的形式存在^[11-14], 前人研究认为“碱性长石中结构水主要以 H₂O 分子形式存在, 而斜长石中结构水主要以 OH⁻ 形式存在”^[14, 15]。微量结构水的存在对长石的许多物理化学性质 (力学强度、流变学特征、颜色的变化、元素扩散和交换等) 都有显著的影响。根据峰位, 吸收峰可大致分为 4 组: 3 200 cm⁻¹; 3 310 cm⁻¹; 3 420 cm⁻¹; 3 615 cm⁻¹。S₂, S₃ 以及 S₄ 样品中长石的 OH⁻ 峰位并没有明显差别, 只有 S₅ 样出现了第 3 组峰。

Table 4 Index of infrared spectrum of feldspar from Zhoukoudian granodiorite and theirs assignment

样品	OH 伸缩振动		Si—O 伸缩振动		Si(Al) —O 伸缩振动		Si—Si 伸缩振动	
S ₁	-	3 629. 82	-	1 156. 67	1 096. 97	1 034. 02	1 003. 49	786. 33
S ₂	3 733. 72	3 627. 92	3 316. 89	1 156. 93	1 097. 25	1 034. 66	1 001. 775	786. 45
S ₃	3 732. 18	3 627. 70	3 316. 67	1 157. 00	1 097. 42	1 034. 49	1 002. 59	786. 41
S ₄	3 731. 21	3 626. 65	3 307. 39	1 156. 93	1 098. 17	1 033. 95	1 004. 05	786. 12
S ₅	3 732. 77	3 625. 44	3 407. 0	3 1156. 77	1 098. 40	1 034. 19	1 005. 87	786. 08
S ₆	-	-	3 332. 14	1 156. 32	1 097. 70	1 033. 96	1 006. 13	786. 39
钠长石 ^[7]	-	-	-	1 162, 1 142	1 095	1 033	993	786
样品	Si—Si 伸缩振动	Si—(Al) Si 伸缩振动	O—Si—O 弯曲振动		Si—O—Si 弯曲振动与 Na(Ca)—O 伸缩振动之耦合		Si—O—Si 弯曲振动	
S ₁	759. 75	744. 54	724. 10	645. 84	588. 87	533. 16	463. 85	421. 98
S ₂	760. 07	744. 39	723. 56	674. 14	589. 75	532. 51	463. 52	426. 65
S ₃	760. 03	744. 58	723. 84	646. 74	590. 06	532. 74	463. 53	423. 50
S ₄	759. 74	744. 70	723. 99	645. 07	589. 59	533. 49	463. 66	423. 15
S ₅	759. 43	744. 44	724. 07	644. 63	589. 44	533. 62	463. 92	422. 41
S ₆	760. 05	744. 19	723. 91	645. 86	589. 32	533. 84	463. 67	428. 28
钠长石 ^[7]	758	743	723	647	589	529	462	426

注: 钠长石红外光谱特征引自闻轲^[7]

3 结论

通过电子探针分析, 周口店花岗闪长岩中斜长石主要成分是 Na₂O, CaO, Al₂O₃ 和 SiO₂, 其中含有微量的 MgO, MnO, FeO, TiO₂。端员组分钠长石 (Ab) 含量在 85. 21 % ~ 90. 06 % 范围内变化, 钾长石 (Or) 含量较低, 在 0. 18 % ~ 3. 00 % 之间。

根据斜长石的 X 射线衍射分析结果, 可以得出其 X 射线粉晶衍射图谱无其他物相的特征衍射峰出现, 样品衍射峰位置和强度说明样品组成为较为纯净的钠长石。根据粉晶衍射

峰及其衍射强度计算得出斜长石样品的晶胞参数, 与钠长石理论值比较, 晶胞参数变化不大。

斜长石的红外光谱和拉曼光谱的谱学特征与钠长石的标准图谱相类似, 说明钠长石的晶体结构没有变化, 这与晶体化学分析的结果认为该处样品与纯净的钠长石化学成分相一致。同时对红外光谱和拉曼光谱的特征吸收谱带和特征峰进行了归属。所有分析的斜长石样品都在典型的 OH⁻ 红外吸收区 (3 000 ~ 3 800 cm⁻¹) 出现了吸收峰: 3 200, 3 310, 3 420 和 3 615 cm⁻¹, 表明研究区的斜长石普遍含有结构水, 以 OH⁻ 的形式存在。

参 考 文 献

- [1] MA Chang-qian, WANG Ren-jing (马昌前, 王人镜). *Acta Mineralogica Sinica* (矿物学报), 1990, 10(4): 324.
- [2] AI Xiao-ling, MA Chang-qian (艾晓玲, 马昌前). *Acta Mineralogica Sinica* (矿物学报), 2000, 20(3): 217.
- [3] WANG Wen-hua, LIU Wen-rong (王文华, 刘文荣). *Mineralogy* (矿物学). Beijing: Geological Press (北京: 地质出版社), 1985. 28.
- [4] XU Pei-cang, LI Ru-bi, WANG Yong-qiang (徐培苍, 李如璧, 王永强). *Raman Spectroscopy in Geosciences* (地学中的拉曼光谱). Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press (西安: 陕西科学技术出版社), 1996. 59.
- [5] PAN Feng, YU Xue-hui, MO Xuan-xue, et al (潘峰, 喻学惠, 莫宣学, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1871.
- [6] WEN Lu, LIANG Wan-xue, ZHANG Zheng-gang, et al (闻轲, 梁婉雪, 章正刚, 等). *Infrared Spectroscopy of Minerals* (矿物的红外光谱学). Chongqing: Chongqing University Press (重庆: 重庆大学出版社), 1988. 109.
- [7] Farmer V C. Translated by YING Yu-pu, WANG Shou-song, LI Chun-geng, et al (应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等). *The Infrared Spectra of Minerals* (矿物的红外光谱). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1982. 293.
- [8] Clarence Karr J R. *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals* London: Academic Press. Inc. LTD, 1975. 209, 316.
- [9] Gadsden J A. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. London: Butterworths, 1975. 152.
- [10] PENG Wen-shi, LIU Gao-kui (彭文世, 刘高魁). *The Compilation of Infrared Spectroscopy of Minerals* (矿物红外光谱图集). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1982. 429.
- [11] XIA Qun-ke, PAN Your-jie, CHEN Dao-gong, et al (夏群科, 潘尤杰, 陈道公, 等). *Acta Petrologica Sinica* (岩石学报), 2000, 16(4): 485, 486.
- [12] HAO Yan-tao, XIA Qun-ke, DING Qiang, et al (郝艳涛, 夏群科, 丁强, 等). *Geological Review* (地质论评), 2006, 52(5): 678.
- [13] Kronenberg A K, Yund R A, Rossman G R. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 4080.
- [14] Johnson E A, Rossman G R. *Am. Mineralogist*, 2003, 88: 905.
- [15] Rossman G R. *Phys. Chem. Mineral*, 1996, 23: 301.

Study on Crystal Chemistry and Spectra of Feldspar from Zhoukoudian Granodiorite

ZHANG Yong-wang^{1,2}, ZENG Jian-hui^{1,2}, LIU Yan³, GUO Jian-yu⁴

1. State Key Laboratory for Petroleum Resource and Prospecting, Chinese University of Petroleum, Beijing 102249, China
2. Basin & Reservoir Research Center, Chinese University of Petroleum, Beijing 102249, China
3. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
4. PetroChina International Research Center, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China

Abstract The chemical composition and spectra characteristic of feldspar from Zhoukoudian granodiorite were systematically analyzed. Based on the field work, some feldspar samples were selected for crystal chemistry and structure analysis through EMPA, IR, LRM and XRD. The compositions of the feldspar range between $Ab_{(85.21)}Or_{(0.18)}An_{(9.11)}$ and $Ab_{(90.06)}Or_{(3.00)}An_{(13.27)}$ by electronic microscope probe analysis. According to the XRD peak and its diffraction intensity, the mineral species was found and the unit cell parameters were calculated. The absorption bands and peaks of infrared and Raman spectra were also assigned and the results show that the characteristics of its infrared and Raman spectra are in accordance with the ideal atlas of albite. The infrared spectra show that all the analyzed feldspar grains contain structural hydrogen, which occur as OH^- . On the basis of the above analyses, the crystal chemistry and structure characteristics of feldspar were summarized.

Keywords X-ray powder diffraction; Infrared spectra; Raman spectra; EMPA; Feldspar

(Received Sep. 28, 2008; accepted Dec. 29, 2008)