

各种碱性长石的固体核磁谱及红外光谱特征*

周玲棣 郭九皋

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

杨年华 李丽云

(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

摘要 对不同结构态的单相钾质长石和钠质长石进行了 ^{29}Si , ^{27}Al 魔角旋转核磁共振谱和红外光谱研究. 它们的谱图分别依钾质长石和钠质长石 Si, Al 有序度演变顺序呈现规律变化. 正长石 ^{29}Si 谱表明 Si 在结构中的确占据了 T_{2m} , T_{2o} 和 T_{1m} 3 个位置. 高温钠长石即单斜钠长石和歪长石各种谱图完全相同, 并和高温透长石有同样的 ^{27}Al 谱与红外光谱.

关键词 钾质长石 钠质长石 固体核磁谱 红外光谱 有序化

核磁共振谱是测定物质结构的一种有效方法, 最初用以探测溶液状态有机分子的结构. 早在 60 年代就开始了长石低磁场 ^{23}Na , ^{27}Al 核磁宽谱测试. 70 年代强磁场和魔角旋转技术的应用, 提高了分辨率, 扩展了固体无机物质研究领域, 1980 年 Lippmaa 等首先发表了 Si 在固体无机物中的化学位移值^[1]. 关于碱性长石以低钠长石-微斜长石系列研究较系统和深入, 查明 Si 占据 T_{2m} , T_{2o} 和 T_{1m} 位置, Al 分布于 T_{1o} 位置, 并讨论了 Na, K 含量以及杂质元素 Fe^{2+} 对 ^{29}Si , ^{27}Al 核磁谱的影响等问题^[2~7]. 对于单斜钾长石一般认为透长石中 Si, Al 分布无序, $T_{2o} = T_{1o}$, 呈现两个等大的 Si 峰, 正长石 Si 谱为不等大双峰^[8], Sherrif 的正长石 Si 谱图为一个极大宽带, 上部显示略略突起的两个峰^[9]. 然而 Wilson^[9] 所列透长石、正长石和冰长石皆有 3 个 ^{29}Si 谱带, 但未见到谱图. 高温钠长石, 即单斜钠长石和歪长石至今尚未见核磁研究的报道. 近来, 我们对正长石、正长-条纹长石、微斜-条纹长石 ^{29}Si 和 ^{27}Al 核磁谱已进行了研究^[10]. 本文以单相碱性长石为研究对象, 可避免钾、钠二相的相互干扰, 分别对钾质长石和钠质长石两个系列从无序到有序进一步作了较系统的 ^{29}Si , ^{27}Al 核磁谱和红外光谱研究.

1 实验

本次所测样品全部采自自然界, 其中高温无序的透长石、单斜钠长石和歪长石是中酸性熔岩或玄武岩中斑晶; 低温有序微斜长石和钠长石分别产于伟晶岩和钠长石脉岩; 正长石取自碱性岩.

核磁共振谱是在中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室测定的. 应用 Bruker MSL-400 型谱仪, 采用魔角旋转技术, 转子速度为 4 kHz, 室温测试. 实验条件如下: ^{29}Si , 谐振频率 79.64 MHz, 延迟时间 5 s, 参照标准为四甲基硅烷 (TMS); ^{27}Al , 采用频率 104.26 MHz, 延迟时间 1 s, 以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为参照标准. 测量误差 $\pm 10^{-6}$.

红外光谱用 P-E 625 光栅红外分光光度计, 采用 KBr 压片法测定. 所有样品首先都应用日本理学 D/MAX-III A 型衍射仪作 X 射线衍射分析 (Cu 靶), 并据 131, $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$, 060, $\bar{2}0\bar{4}$ 四条衍射线计算了 Al 的占位度. 上述二项工作都是在中国科学院广州地球化学研究所完成的.

2 核磁共振谱

2.1 ^{29}Si

从表 1 可见, 钾质长石中透长石具两个 ^{29}Si 核磁峰, 正长石与微斜长石都有 3 个峰. 图 1 则更清晰的反映它们的谱学特征. 图 1(a) 为高度无序透长石, 该样品据 X 射线衍射分析获知 Al 在 T_{10} 和 T_{1m} 占位相等, $t_{10}=t_{1m}=0.297$, ^{29}Si 谱为一个顶部一分为二的宽峰, 化学位移为 -96.8 和 -100.5, 对应于 Si 占据了 T_2 和 T_1 位置, 两峰相互重叠且大致相等, 谱图基本显示文献所述的 Al 占据 $1/4 (T_1+T_2)$, Si 占 $3/4 (T_1+T_2)$ 位置特点^[8]. 图 1(c) 为高有序度微斜长石, Al 在 T_{10} 占位度 $t_{10}=0.898$, ^{29}Si 谱由 3 个彼此分立狭窄的峰组成, 化学位移为 -94.6, -97.1 和 -100.4, 表明 Si 分布于 T_{2m} , T_{2o} 和 T_{1m} 位置, Al 则集中于 T_{1o} . 图 1(b) 是正长石, 有序度介于透长石及微斜长石之间, X 射线衍射测得 $t_{10}=t_{1m}=0.358$. 若据文献该类长石中 $1/2 T_1$ 为 Al 占据, Si 位于 T_2 和 $1/2 T_1$ 位置, 因而 ^{29}Si 谱应由两个不等大且重叠的峰组成. T_2 峰强度大于 T_1 ^[5, 8]. 然而图 1(b) 正长石却表现为一个顶部一分为三的宽

表 1 钾质长石、钠质长石 ^{29}Si , ^{27}Al 核磁谱参数

样号	矿物		^{29}Si 化学位移		^{27}Al (1/2)	
					化学位移	半高宽
Lu-1	透长石		-96.8	-100.5	59.6	12.0
A-1	透长石		-96.5	-100.3	59.5	11.4
ZJ-4	正长石	-94.8	-97.1	-100.4	58.7	14.5
ZJ-8	正长石	-94.9	-97.1	-100.2	56.0	12.0
ZJ-15	正长石	-94.9	-97.3	-100.3	56.0	12.5
J-250	微斜长石	-94.6	-97.1	-100.4	55.8	9.0
Niu-1	单斜钠长石		-96.7		59.6	12.0
Ch-20	歪长石		-96.3		59.6	12.4
Gua-1	歪长石		-97.5		59.2	12.4
B-1	低钠长石	-92.4	-96.6	-104.4	56.6	9.5
NK-10	低钠长石	-92.7	-96.8	-104.4	57.0	9.5

峰, 峰值为 -94.8, -97.1 和 -100.4, 其特点与过去所测 5 个正长石相同^[10], 表明 Si 的确占据了 T_{2m} , T_{2o} 和 T_{1m} 3 个位置, 而不是 T_2 和 $1/2 T_1$. 关于 X 射线衍射与 ^{29}Si 核磁谱不一致的原因该文也曾作过论述. 根据近来我们所作电子显微镜分析及一些文献报道^[11, 12], 我们日益相信正长石由亚显微三斜晶畴组成的可能性, 钾长石由无序向有序转化过程在自然界存在一步演化趋势, 即 Si 在两个位置上任意分布可直接转化成在 3 个位置上随机分布.

图 1(d)、(e)、(f) 为单斜钠长石、歪长石和低钠长石 ^{29}Si 核磁谱, 沿 (d) $\rightarrow$ (e) $\rightarrow$ (f) 顺序, Si 和 Al 分布由无序 $\rightarrow$ 有序. 其中最有秩序的低钠长石和微斜长石一样具 3 个分辨很好的 ^{29}Si 峰 (图 1(f)), 化学位移值与微斜长石不同, 分别为 -92.4 , -96.6 和 -104.4 , 同样反映了低钠长石 Si 占了 T_{2m} , T_{2o} 和 T_{1m} 位置, Al 局限于 T_{1o} 特点 ($t_{1o}=0.902$), 该谱图与一般实验室发表相同^[8]. 其余两个高温钠长石的 ^{29}Si , ^{27}Al 核磁谱至今还未见报道, 它们的 ^{29}Si 谱同样是化学位移为 -96.7 或 -9.63 的一个宽峰 (图 1(d)、(e)). 单斜钠长石是本次测定的, 样品为安徽女山碱性玄武岩的斑晶, 该地玄武岩含歪长石斑晶是早已为人们所知, 单斜钠长石在自然界目前尚属罕见矿物.

单斜高温钠质长石的 X 射线衍射特征同透长石 ($C2/m$), 本样品 $t_{1o}=t_{1m}=0.270$, 仅以较大 $2\theta_{001}$ ($\text{CuK}\alpha$ 21.533°) 与透长石区别, 反映了该长石高钠. 化学分析也证实钠含量高, 组分为 Ab: 56.3, Or: 34.1, An: 9.6, 与女山歪长石相近 (平均值 Ab: 67.7, Or: 29.2, An: 3.1), 和歪长石 Ch20 近乎一致 (Ab: 57.2, Or: 34.1, An: 8.7). 已知 Na 原子半径小于 K 原子, 钠质长石以三斜晶系结构最稳定, 即在高温状况下钠质长石中 Si 和 Al 像透长石一样无序分布, 但个体小的 Na 原子难以撑开晶格, 主要还以三斜 ($C\bar{1}$) 歪长石出现, 只有在极高温时 ($>980^\circ\text{C}$), 由于原子热运动增大钠原子体积才形成单斜钠长石 ($C2/m$), 这种对称性转化, 不需要 Si 和 Al 的重新排布^[13]. 本次所测 ^{29}Si 谱也显示了歪长石和单斜钠长石 Si 和 Al 分布的一致. 高温钠质长石的 ^{29}Si 核磁峰从 -95 扩展至 -100 , 只显示一个峰, 其半高宽小于高温钾质长石. 前已述及后者具两个大致等大的峰, 据 ^{29}Si 谱特点推测, 某些高温钠质长石的 Si, Al 分布无序程度高于高温钾质长石.

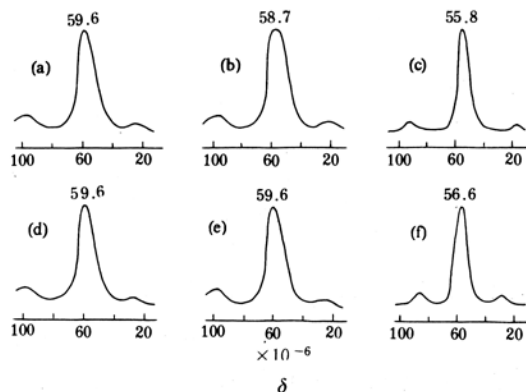


图 2 钾质长石, 钠质长石 ^{27}Al 核磁共振谱
图例同图 1

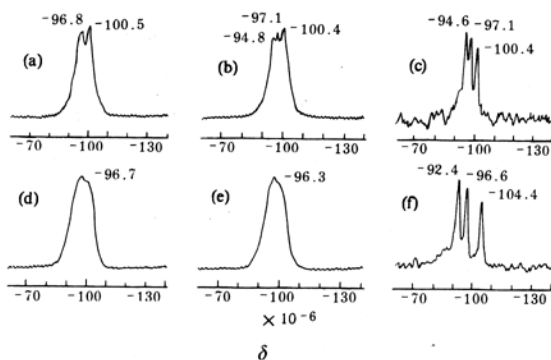


图 1 钾质长石和钠质长石 ^{29}Si 核磁共振谱
(a)透长石 (Lu-1); (b)正长石 (ZJ-4); (c)微斜长石 (J-250); (d)单斜钠长石 (Niu-1); (e)歪长石 (Ch-20); (f)低钠长石 (B-1)

2.2 ^{27}Al

各样品的 ^{27}Al 化学位移和半高宽可见表 1. 图 2(a) ~ (f) 是与图 1(a) ~ (f) 一一相对应长石的 ^{27}Al 核磁谱. 各种长石都只显现为一个 ^{27}Al 峰, 其中透长石与正长石 (图 2(a)、(b)) 具基本相同的峰形, 表现为不甚对称, 略向低频方向扩展, 峰值各为 59.6 和 58.7, 半高宽前者略小于后者. 微斜长石 ^{27}Al 谱为狭窄显著不对称的峰 (图 2(c)), 峰值为 55.8, 半高宽为 9.0. 三种钾质长石从透长石 $\rightarrow$ 正长石 $\rightarrow$ 微斜长石, 随有序度增高, ^{27}Al 峰向低频移动, 平均值各为

59.1, 57.1 和 55.8; 峰半高宽则单斜钾长石大于微斜长石, 相应平均值为 1.22 和 8.8 (据笔者目前所测样品计算的平均值). 高温钠质长石与高温钾质长石 ^{27}Al 谱无区别, 单斜钠长石(图 2(d))和歪长石(图 2(e)) ^{27}Al 峰平均化学位移为 59.6×10^{-6} 和 59.1, 半高宽平均值为 12.0 和 12.6. 高度有序钠长石谱峰窄, 平均半高宽为 9.5, 平均峰值为 56.8, 其 ^{27}Al 谱也为明显不对称, 不对称方向与微斜长石恰相反, Phillips 认为这是由于两种长石 ^{27}Al 二阶四极矩相互作用不同所致, 但他们在 11.7 T 条件下所测低钠长石与微斜长石端元的 ^{27}Al 峰分别为 59.9 和 55.4^[7]. 为什么我们所测碱性长石, 以及文献报道的均测出一个 ^{27}Al 峰信号, 还得研究.

3 红外光谱

所研究的各种碱性长石都作了红外光谱测定(表 2). 图 3 显示了随着长石有序度增加红

表 2 长石红外光谱数据^{a)}

样 号	矿 物	Si-O	Si(Al)-O	Si-Si	Si-(Al)Si	O-Si (Al)-O	
		伸缩振动	伸缩振动	伸缩振动	伸缩振动	弯曲振动	
Lu-1	Sanidine	1 126	1 034	774	729	638	584
A-1	Sanidine	1 128	1 034	778	726	640	585
ZJ-4	Orthoclase	1 132	1 039(B)	772	727	641	584
ZJ-8	Orthoclase	1 132	1 018(B)	772	728	642	584
ZJ-15	Orthoclase	1 132	1 015(B)	772	728	644	584
J-250	Microcline	1 137, (1 070)	1053, 1012	773	729	647, (602),583	
Niu-1	Monalbite	1 127	1 029	774	726	638	584
Ch-20	Anorthoclase	1 126	1 024	774	726	638	584
Gua-1	Anorthoclase	1 127	1 024	777	726	640	585
B-1	Albite	1 147, 1 098	1035, 1006	788, 762	744, 724	649,(613),591	
Nk-10	Albite	1 158, 1 098	1038, 996	788, 761	744, 724	649,(613),591	

样 号	矿 物	O-Si-O 弯曲	K-O, Na-O	Si-O-Si	Si-O-Si (Al)	IR Ord
		伸缩振动		变形振动	变形或弯曲振动	
Lu-1	Sanidine	546		428	340	0.1
A-1	Sanidine	547		430	340	0.15
ZJ-4	Orthoclase	545		427	377, 343	0.3
ZJ-8	Orthoclase	544		429	377, 343	0.4
ZJ-15	Orthoclase	542		429	384, 334	0.6
J-250	Microcline	538, (466)		424	375, 330	0.95
Niu-1	Monalbite	547		428	347, 339	0.05
Ch-20	Anorthoclase	546		427, 399	352, 343	0.10
Gua-1	Anorthoclase	547		428	340	0.15
B-1	Albite	533, 476, 464		426, 401	376, 335	1.3?
Nk-10	Albite	533, 475, 464		426, 400	376, 334	1.3?

a) (B): 宽谱, 表中带有括号的数字: 很弱, IR Ord: 红外有序度

外谱线分裂逐次加大, 谱峰由圆滑变得尖锐. 钾质长石由透长石→正长石→微斜长石(图 3 (a)、(b)、(c)) 表现为: (1) $<400\text{ cm}^{-1}$ 的 Si-O-Si(Al) 变形或弯曲振动由不明显的肩→两个小峰→两个清楚分立峰; (2) $\approx 640\text{ cm}^{-1}$ 和 $\approx 540\text{ cm}^{-1}$ 的两个峰间距增大, 红外有序度即据此计算(低钠

长石有序度 >1 , 显然此方法不适用于低钠长石); (3) $1\,000 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ Si-O, Si(Al)-O 伸缩振动在单斜钾质长石为 2 个峰, 微斜长石为 4 个峰; (4) $\approx 730\text{ cm}^{-1}$ 和 $\approx 780\text{ cm}^{-1}$ 的 Si-Si, Si-(Al)Si 伸缩振动 2 个峰峰形渐变得尖锐. 有序度低的低钠长石是所有碱性长石中红外谱线分裂最完好和峰形最尖锐者(图 3(f)), 无序的单斜钠长石和歪长石(图 3(d), (e))都有着和透长石一样的红外谱. 高温钠长石和高温钾长石具相同的红外谱图和 ^{27}Al 核磁共振谱反映了高温形成各种碱性长石的共性. 单斜钠长石及歪长石的 ^{29}Si , ^{27}Al 核磁共振谱和红外光谱的完全一致则表现了高温条件下形成的两种钠质长石具有同一的 Si, Al 分布.

4 结语

单相钾长石和钠长石核磁共振谱及红外光谱研究, 提示了谱学特征和长石成因

及结构的关系. 特别是钾长石依透长石 $\rightarrow$ 正长石 $\rightarrow$ 微斜长石 Si, Al 有序度增加顺序, ^{29}Si 谱相应呈现为 2 个小峰组成的一个宽峰, 3 个小峰组成的宽峰, 以及 3 个彼此分立的窄峰; ^{27}Al 仅见 1 个峰, 峰形由单斜钾长石不甚对称状变为微斜长石狭窄而明显不对称, 峰的 ^{27}Al 化学位移值也向低频移动; 红外光谱的谱峰圆滑变得尖锐, 并逐次分裂. 正长石 ^{29}Si 谱表明 Si 的确占据了 3 个位置和天然钾长石可能存在一步有序化趋势.

单斜钠长石 $\rightarrow$ 歪长石 $\rightarrow$ 低钠长石为钠质长石有序度增加方向. 其中低钠长石有着分辨清楚的 3 个 ^{29}Si 窄峰, 1 个窄而显然不对称和化学位移值低的 ^{27}Al 峰(不对称方向与微斜长石相反), 它的红外谱图是碱性长石中分裂最完好者. 单斜钠长石和歪长石的核磁谱及红外谱完全一致, ^{29}Si 谱均为一宽峰, ^{27}Al 为一不甚对称单峰, 红外谱谱峰圆化, 表明了这 2 个高温钠长石虽分属不同晶系, 结构不相同, 却有着同样的 Si, Al 分布.

高温钾长石和高温钠长石的 ^{27}Al 谱和红外谱图相同且不能区分, 它们的 ^{27}Al 谱都为—宽峰, 反映了 Si, Al 高度无序的特点. 二者 ^{29}Si 谱还存在差异, 前者半高宽小于后者, 而且谱峰顶部分裂为二, 据此推测, 某些高温钠长石可能比高温钾长石 Si, Al 分布更加无序.

致谢 林传仙、赵振华、解广森、张玉泉、王炳熙和曹正民等同志为本文提供了宝贵的样品, 在此表示感谢.

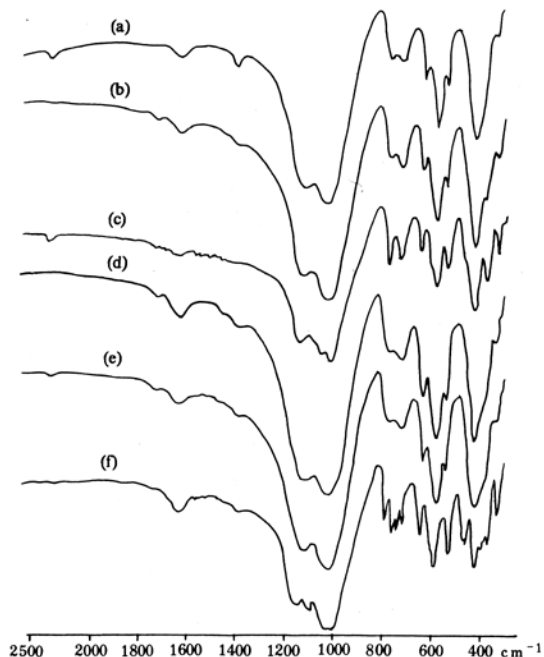


图3 钾质长石、钠质长石的红外光谱图

图例同图1

参 考 文 献

- 1 Lippmaa E, Mägi M, Samoson A *et al.* Structural studies of silicates by solid state high-resolution ^{29}Si NMR. Journal of the American Chemical Society, 1980, 102: 4 889 ~ 4 893
- 2 Smith K A, Kirkpatrick R J, Oldfield E *et al.*, High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock forming silicates. Am Miner, 1983, 68: 1 206 ~ 1 215
- 3 Oldfield E, Kinsey R A, Smith K A *et al.* High-resolution NMR of inorganic solids. Influence of magnetic centers on magic-angle sample-spinning lineshapes in some natural aluminosilicates. J of Magnetic Resonance, 1983, 51: 325 ~ 327
- 4 Smith J V, Blackwell C S, Hovis G L. Nuclear magnetic resonance of albite-microcline series. Nature, 1984, 309: 140 ~ 142
- 5 Sherriff B L, Hartman J S. Solid-state high-resolution ^{29}Si NMR of feldspars: Al-Si disorder and the effects of paramagnetic centers. Can Miner, 1985, 23: 205 ~ 212
- 6 Kirkpatrick R J. MAS NMR spectroscopy of minerals and glasses. Reviews in Mineralogy, 1988, 18: 341 ~ 403
- 7 Phillips B L, Kirkpatrick R J, Hovis G L. ^{27}Al , ^{29}Si and ^{23}Na MAS NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series. Phys Chem Minerals, 1988, 16: 262 ~ 275
- 8 Kirkpatrick R J, Kinsey R A, Smith K A. High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. Am Miner, 1985, 70: 106 ~ 123
- 9 Wilson M A. NMR technique and applications in geochemistry and soil chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1987
- 10 周玲隼, 郭九皋, 袁汉珍等. 碱性长石 ^{29}Si , ^{27}Al 核磁共振谱研究. 中国科学, B 辑, 1994, 24(4): 434 ~ 446
- 11 徐惠芳, 罗谷风, 胡梅生等. 超晶格正长石的高分辨透射电子显微镜研究. 物理学报, 1989, 38: 1 527 ~ 1 529
- 12 Nakano S, Akai J. Cryptoperthites in fayalite hedenbergite trachyte from Oki Dogo island, Japan. J Min Petr Econ Geol, 1992, 87: 265 ~ 271
13. Ribbe P H. Feldspar Mineralogy, Vol 2. Reviews in Mineralogy. Washington D C: Mineralogical Society of America, 1983