

某碳酸岩-超碱性岩杂岩体中 磷灰石的晶体化学研究

刘 羽

(武汉化工学院, 武汉 430074)



【摘 要】 本文用电子探针成分分析, X 射线单晶结构分析, 振动光谱等手段对意大利武图列火山地区碳酸岩-超碱性岩杂岩体中磷灰石的晶体化学特征进行了研究。结果表明: 该磷灰石的晶体化学式为: $(\text{Ca}_{0.81}\text{Sr}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}\text{LREE}_{0.04}\text{Na}_{0.09}) [\text{P}_{3.50}\text{Si}_{0.15}\text{S}_{0.05}\text{C}_{0.30}] \text{O}_{23.7} (\text{F}_{0.80}\text{Cl}_{0.03}\text{OH}_{1.17})$, 属氟羟磷灰石, 其结构中在钙多面体与磷氧四面体位置上出现广泛的类质同象替换, 如: $\text{SiO}_4^{4-} + \text{CO}_3^{2-} = 2\text{PO}_4^{3-}$; $\text{REE}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-} = \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$; $\text{Sr}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$; $\text{OH}^- = \text{F}^-$ 等。结构碳酸根与硅氧四面体的存在得到红外与拉曼光谱的证实。

【关键词】 磷灰石; 晶体化学; 标型特征
中图法分类号: P578.92+2/文献标识码 A

矿物的标型特征是成因矿物学的重要研究内容。磷灰石是广泛产于各类岩体中的副矿物, 对产于岩浆岩中磷灰石结晶化学特征的研究, 有助于对岩浆分异、演化与结晶条件的深入了解^[1]。超碱性岩 (ultra-alkaline rocks) 是一种常见的深成岩, 常与碳酸岩共生, 代表岩浆分异演化的晚期产物。近年来, 对产于碳酸岩与超碱性岩的磷灰石特征的研究十分活跃^[2~6]。本文介绍了对产于意大利武图列火山地区碳酸岩-超碱性杂岩体中磷灰石特征的研究结果, 以期为这种类型磷灰石的晶体化学提供新的数据。

1 样品与实验

1.1 样品

研究用样采于意大利武图列火山地区的碳酸岩-超碱性杂岩体, 磷灰石晶体呈浅白色长柱状自形晶, 粒径可达 $10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。在双目镜下挑出单晶, 并在雪杉油中切割成碎片, 用丙酮洗净后分别进行电子探针、单晶 X 射线结构分析、傅立叶变换红外 (IR) 光谱与激光拉曼 (Raman) 光谱的测定。

1.2 电子探针成分测定

首先在扫描电镜下进行单晶样品的成分半定量能谱分析,再用 CameraS×50 型电子探针仪对 Ca, Sr, Mn, Fe, Mg, Ce, La, Nd, Y, Na, P, Si, S, F, Cl 等 15 种元素进行成分测定,加速电压 15 kV,样品电流 20 mA,并采用下列标样:硅灰石(Si, Ca),含钛锶氧化物(Sr),纯金属(Fe, Mn),橄榄石(Mg),硬玉(Na),稀土玻璃(Ce, La, Nd, Y),磷灰石(P, F),天青石(S),石盐(Cl)。对几个分析点的结果进行平均,得到下列成分数据($w_B/\%$): CaO 53.71, SrO 0.45, MnO 0.09, FeO 0.02, MgO 0.00, Ce_2O_3 0.37, La_2O_3 0.14, Nd_2O_3 0.19, Y_2O_3 0.00, Na_2O 0.27, P_2O_5 38.10, SiO_2 0.85, SO_3 0.42, F 1.27, Cl 0.11, Sum=98.00%。

1.3 晶体结构测定

在 PW-1100 型四圆衍射仪上进行单晶 X 射线衍射数据搜集, MoK α 石墨弯晶单色化($\lambda = 0.071\ 07\ nm$),用 SHELXL-93 程序在 $P6_3/m$ 空间群下进行结构精化,所得的主要结构参数列于表 1。

1.4 红外光谱

将 2.70 mg 的样品与 200 倍光谱纯级 KBr 均匀混合后研磨并压片,用 Bruker IFS300 型傅立叶变换红外分光光度计在真空条件下($p = 5 \times 10^2\ Pa$)测定 IR 谱,扫描次数为 50 次,波数分辨率 $2\ cm^{-1}$,误差约为 $1\ cm^{-1}$ 。采用峰拟合程序对主要吸收带的位置作了精确测定,所得 IR 谱图见图 1。

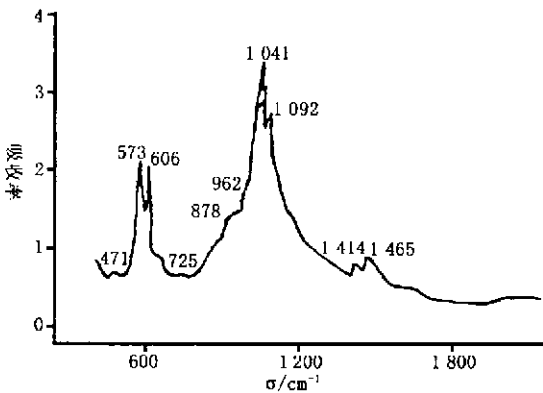


图 1 红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of vulture apatite

1.5 拉曼光谱

将一颗定向的单晶碎片置于特制石英玻璃管中,在 Jobin Yvon 型激光拉曼光谱仪上分别测定两个互相垂直晶体方向(分别表示为 H, L)上的拉曼

光谱, Ar+ 激光源($\lambda = 514.5\ nm$),分辨率为 $1.3\ cm^{-1}$,误差为 $1\ cm^{-1}$,弱峰位置由峰拟合程序标定,所得的 Raman 谱图见图 2。

2 结果与讨论

由电子探针的成分测定结果,采用固定阳离子数法计算出武图列磷灰石的晶体化学式为:

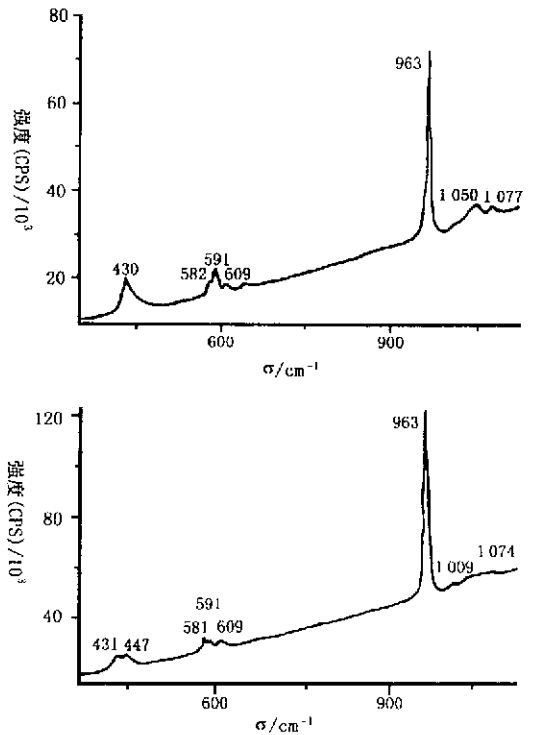
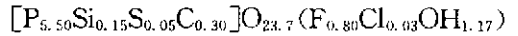
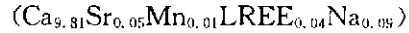


图 2 拉曼光谱

a. H 方向; b. L 方向

Fig. 2 Oriented Raman spectrum of Vulture apatite
a. in the geometry H; b. in the geometry L.

式中碳酸根与结构羟基分别由固定四面体阳离子为 6 及通道阴离子为 2 推算得出,这两种离子在武图列磷灰石中的存在得到 IR 与 Raman 谱分析结果的证实,而氧原子数由电荷平衡法求出。

从上述的成分与结构测定结果中可以得到如下认识:

a. IR 谱与 Raman 谱以磷氧四面体的 P—O 键振动为主要特征。根据因子群分析的结果,氟磷灰石(空间群为 $P6_3/m$)光学活性的结构振动不可约表示为:

$$\Gamma = 12 A_g + 7 A_u + 8 E_{1g} + 11 E_{1u} + 13 E_{2g}$$

其中 A_u 、 E_{1u} 模式为红外活性,而 A_g 、 E_{1g} 和 E_{2g} 模式为拉曼活性的。由于简并及定向效应,实际观测到的谱带(或谱峰)数往往远少于上述理论预测数。除了个别氟磷灰石外,所有氟羟二组分磷灰石的空间群均为 $P6_3/m$,因此振动模式与氟磷灰石基本相同。从图 1,2 看出:武图列磷灰石的振动谱以 PO_4^{3-} 的振动为主,例如 IR 谱中出现 PO_4^{3-} 的下列振动:1 092 ($\nu_2 E_u$), 1 041 ($\nu_{3a} + \nu_{3c}$, $A_u E_{1u}$), 962 ($\nu_1 A_u$), 606 (ν_{1u}), 573 ($\nu_{1a} + \nu_{1c}$, $A_u + E_{1u}$), 和 471 cm^{-1} ($\nu_{2a} + \nu_{2b}$, $A_u + E_{1u}$), 而 3 534 cm^{-1} (图中未表示)及 725 cm^{-1} 处的吸收分属结构羟基的伸缩与摆动,在 1 465 cm^{-1} 和 1 414 cm^{-1} 则为典型的磷灰石结构碳酸根的 ν_3 振动双峰,并在 878 cm^{-1} 处可见 CO_3^{2-} 的 ν_2 吸收带;Raman 谱中 PO_4^{3-} 出现下列振动:1 050 ($\nu_{3b} A_g$), 963 ($\nu_1 A_g$), 609 ($\nu_{1a} A_g$), 591 ($\nu_{1b} A_g$), 582 ($\nu_{1b} E_{2g}$), 447 ($\nu_{2b} E_{2g}$) 和 439 cm^{-1} ($\nu_{2b} E_{1g}$)。在 1 075 cm^{-1} ~1077 cm^{-1} 的弱吸收则由结构碳酸根的 ν_3 引起。上述的谱带归属可参考文献[8, 9]。

b. 结构中 Ca 多面体位置上的替换以 Sr, Na, 轻稀土元素(Ce, La, Nd)为主,根据文献介绍, Sr 和轻稀土元素主要有序占位于 Ca2 位置^[10,11]。由于质量分数过低,在结构精化过程中笔者未能发现替换离子的有序分布现象, Ca1 与 Ca2 多面体的大小与端员氟或羟磷灰石对比^[12], 无明显的变化。

c. 磷氧四面体上出现较广泛的替换,并以 SiO_4^{4-} 与 CO_3^{2-} 对 PO_4^{3-} 的替换为主,而 SO_4^{2-} 的影响则相对较小。IR 光谱中除了 CO_3^{2-} 的吸收外,还出现了 Si—O 与 S—O 键肩状振动吸收带,分别出现在 523 cm^{-1} , 643 cm^{-1} 处,而在拉曼光谱中 1 009 cm^{-1} 处也出现了较弱的 S—O 振动峰(图 1,2,振动带的归属可参考文献[6])。表 1 可以看出武图列磷灰石的晶胞参数 a, c 值均超过氟,羟磷灰石端员值;而从四面体键长对比可见,该磷灰石的 P—O

平均值由氟,羟磷灰石的 0.153 5, 0.153 2 nm 仅略增大为 0.153 6 nm^[12],但四面体畸变参数 QE 与 TAV 却比氟磷灰石的(分别为 1.000 85 与 3.3^[8])明显增大,这些结构参数的变化特点主要表明了 SiO_4^{4-} 与 CO_3^{2-} 对 PO_4^{3-} 替换的影响。

d. 通道位置上出现大量羟基对 F 离子的替换,其通道大小(用 Ca2—Ca2 距离表示)为 0.407 4 nm,介于氟与羟磷灰石值(分别为 0.399 6, 0.408 4 nm^[8,12])之间,成分上属于氟羟磷灰石。

综上所述,与其他成因如热液,沉积,变质等类型磷灰石相比,武图列磷灰石结构中产生广泛的类质同象替换,主要有: $SiO_4^{4-} + CO_3^{2-} = 2PO_4^{3-}$; $REE^{3+} + SiO_4^{4-} = Ca^{2+} + PO_4^{3-}$; $Sr^{2+} = Ca^{2+}$; $F^- = OH^-$ 等。具有碳酸岩型磷灰石的替换标型特征,即,富锶及轻稀土,富硅、碳,贫硫,富羟贫氟,这体现了碳酸岩及超碱性岩型磷灰石的标型特征。

表 1 晶体结构参数

Table 1 Parameters of crystal structure

结构参数	相关数据 λ/nm	结构参数	相关数据 λ/nm
a	0.942 3(6)	Ca2—O _{3b}	0.235 1(1)
c	0.689 1(3)	Ca2—O	0.246 7
V/nm ³	0.529 88	Ca2—F	0.237 2(2)
c/a	0.731 3	Ca2—Ca2	0.407 4
Ca1—O ₁	0.241 0(1)	P—O ₁	0.153 7(2)
Ca1—O ₂	0.245 9(1)	P—O ₂	0.153 9(2)
Ca1—O ₃	0.280 7(1)	P—O ₃	0.153 4(2)
Ca1—O	0.255 9(1)	P—O	0.153 6
Ca2—O ₁	0.270 0(1)	四面体体积 V/nm ³	0.001 857
Ca2—O ₂	0.236 3(2)	四面体畸变参数 QE	1.001 01
Ca2—O _{3a}	0.251 6(1)	四面体畸变参数 TAV	4.02

注:扩弧内为测量误差

致谢:本研究受意大利 CNR 自然科学基金项目(CNR. 97. 00251)资助,主要实验在意大利佩鲁贾大学完成,Stoppa 教授提供了研究用样品,Comodi 博士进行了结构测试,Sassi 博士协助进行 IR 与 Raman 实验,谨向上述人士致以深切的谢意。

参考文献

1 Nash W P. Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks. In *Phosphate Minerals*[M], (Nriagu J O and Moore P B, eds.) Springer Verlag, New York, 1984. 215~241.
2 Liu Y, Comodi P. Some aspects of the crystal-chemistry of apatites [J]. *Min Mag*, 1993, 57: 709~719.
3 Stoppa F, Liu Y. Chemical composition and petrogenetic implications of apatites from some ultra-alkaline Italian rocks[J]. *Eur J Mineral*, 1995, 7: 391~402.
4 Comodi P, Liu Y, Nazzareni S, et al. Studio multimetodico della variabilita dei volatili nelle apatiti in sequenze eruttive[J]. *Plinius*, 1998, 22, 83~86.
5 Liu Y, Comodi P, Stoppa F. A very unusual compositional substitution in apatite from Kalsilite foidite(Abruzzi, Italy): A multimethod

- study[J]. *Terra Nova*, 1998, 10: 36.
- 6 Comodi P, Liu Y, Stoppa F, *et al.* A multi-method analysis of Si⁴⁺, S²⁻, and REE-rich apatite from a new find of kasilite-bearing leucite (Abruzzi, Italy)[J]. *Min Mag*, 1999, 63(5): 661~672.
 - 7 Williams Q, Knittle E. Infrared and Raman spectra of Ca₅[PO₄]₃F-fluorapatite at high pressures: compression-induced changes in phosphate sit and Davydov splittings[J]. *J Phys Chem Solids*, 1996, 57(4): 417~422.
 - 8 Liu Y, Comodi P, Sassi P. Vibrational spectroscopic investigation of phosphate tetrahedron in fluor-, hydroxy-, and chlorapatites [J]. *N Jb Miner Abh*, 1998, 174(2): 211~222.
 - 9 Nelson D G A, Williamson B. Low-temperature laser Raman spectroscopy of synthetic carbonated apatites and dental enamel[J]. *Aust J Chem*, 1982, 35: 715~727.
 - 10 Hughes J M, Cameron M, Crowley K D. Ordering of divalent cations in the apatite structure: Crystal structure refinements of natural Mn²⁺ and Sr²⁺ bearing apatite[J]. *Amer Min*, 1991, 76: 1 857~1 862.
 - 11 Fleet M E, Fan Y. Site preference of rare earth elements in fluorapatite: Binary (LREE+HREE)-substituted crystals [J]. *Amer Mine*, 1997, 82: 870~877.
 - 12 Hughes J M, Cameron M, Crowley K D. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites[J]. *Amer Mine*, 1989, 74: 870~876.

CRYSTAL-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE APATITE FROM A CARBONATITE-ULTRA-ALKALINIC COMPLEX

LIU Yu

(Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430074)

Abstract The crystal-chemical characteristics of the apatite from the carbonatite-ultra-alkalnic complex of Vul ture, Italy, was investigated with EMPA, X-ray structural refinement and vibrational spectroscopy. The apatite studied belongs to fluor-hydroxyapatite with a formula : (Ca_{0.81} Sr_{0.05} Mn_{0.01} LREE_{0.04} Na_{0.09}) [P_{5.50} Si_{0.15} S_{0.05} C_{0.30}] O_{23.7} (F_{0.80} Cl_{0.03} OH_{1.17}). Wide isomorphic substitutions, such as SiO₄⁴⁻ + CO₃²⁻ = 2PO₄³⁻, REE³⁺ + SiO₄⁴⁻ = Ca²⁺ + PO₄³⁻, Sr²⁺ = Ca²⁺, OH⁻ = F⁻, occur in its structure. The existence of carbonate and silicate in its structure was confirmed by IR and Raman data.

Key words apatite; crystal-chemistry; typomorphic peculiarities