

文章编号: 0254-5357(2007)03-0188-05

低温加热后伊利石的激光拉曼光谱特征

王强¹, 周瑶琪^{1,2*}, 马在平², 陈勇^{1,2}, 颜世永^{1,2}, 刘超英¹, 张娟³

(1. 中国石油大学地球化学与岩石圈动力学开放实验室, 山东 东营 257061;

2. 中国石油大学地球资源与信息学院, 山东 东营 257061;

3. 北京师范大学数学科学学院, 北京 100875)

摘要: 在分析伊利石结构和常温下拉曼光谱特征的基础上, 尝试用激光拉曼光谱法监测伊利石随温度变化而发生的一系列情况, 对经历了不同温度后的伊利石样品开展了拉曼光谱研究。结果显示, 高波数段羟基振动峰带宽随温度升高呈现逐渐缩短的趋势, 且其振动峰峰面积比值随温度升高而逐渐增大, 并最终利用这些特征建立了温度与拉曼峰特征参数的数学表达式。

关键词: 激光拉曼光谱法; 伊利石; 温度; 羟基振动

中图分类号: O657.37; P578.94 文献标识码: A

Laser Raman Spectroscopic Characteristics of Low-temperature Heated Illite

WANG Qiang¹, ZHOU Yao-qi^{1,2*}, MA Zai-ping², CHEN Yong^{1,2},
YAN Shi-yong^{1,2}, LIU Chao-ying¹, ZHANG Juan³

(1. Geochemistry & Lithosphere Dynamic Open Laboratory, University of Petroleum China, Dongying 257061, China; 2. Institute of Geo-Resource and Information, University of Petroleum China, Dongying 257061, China;

3. College of Mathematical Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Base on the study of structure and Raman spectrum of illite at room temperature, laser Raman spectroscopy was attempted to use in monitoring the transformation of illite structure with temperature changes. The results show that in the high wave number band the width of hydroxyl-stretching band region narrows with temperature increase and the area ratio of OH vibration peaks rises with the temperature increase. According to these characters, a mathematical formula between temperature and Raman parameters was established.

Key words: laser Raman spectroscopy; illite; temperature; hydroxyl vibration

伊利石(Illite)是一种富含钾的硅酸盐云母类黏土矿物, 又称水化云母, 是云母族二八面体亚族中的一种, 代表性分子式为 $K_{0.75}(Al_{1.75}R^{2+} + 0.25)(Si_{3.50}Al_{0.50})O_{10}(OH)_2$, 其中 R 离子以 Al 为主, 也可以有少量的 Mg、Fe 代替^[1]。伊利石在成岩作用过程中地层

经历的温度越高, 伊利石的结晶度越好, 这一特征得到众多学者的一致承认^[2-5]。国际上通用 Kubler^[6]提出的利用伊利石 1.0 nm 衍射峰的半高宽来表示伊利石的结晶度(Illite Crystallinity)——IC 值。IC 值越小, 伊利石 1.0 nm 衍射峰越尖锐, 伊利石的结晶

收稿日期: 2006-08-21; 修订日期: 2006-10-30

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)资助项目(G199043302)

作者简介: 王强(1982-), 男, 湖南常德人, 硕士研究生, 地球化学专业。E-mail: clayton@126.com。

通讯作者: 周瑶琪(1963-), 男, 湖南益阳人, 教授, 博导。E-mail: zhoyuq@hpu.edu.cn。

越好。而随着温度的变化,伊利石的内部结构究竟发生了何种变化?发生变化之后是否还有比X射线衍射法更方便的技术来研究这些变化?是否还有比前人提出的IC值指数更好的指标来表征伊利石的变化?这些都是值得思考的问题。当前表征矿物结构的研究方法主要有X射线衍射法和红外光谱法,但两者都存在一些缺陷。对于X射线衍射法,结晶度的测定受实验条件和制样方法的影响较大,且无法测定矿物晶体内某些基团的畸变程度;此外,该方法制样过程繁琐、用量较大。而对于红外光谱法,其峰形往往很宽,包络线不易拟合,分辨率较差,且样品还需预处理,分析直径范围小。

激光拉曼光谱法(Laser Raman Spectroscopy)是近年来发展起来的分子光谱微区分析技术。由于它能够深入地开展微米级的研究,且需求样品甚微,最少只需 10^{-8} g,这一分析技术在地学研究领域已成为一种十分便利、有效的实用方法^[7-8]。

拉曼光谱是一种反应分子振动的散射光谱,它不但能提供矿物中分子基团结构单元的信息,同时对矿物离子的有序-无序占位、缺位、缺陷等精细结构变化都有灵敏的反应。本文基于拉曼光谱的灵敏性,研究探讨了伊利石对温度敏感性的拉曼光谱表征,通过对拉曼光谱的解谱识别、多元回归数据分析,建立了拉曼光谱参数与温度变化的函数关系,旨在为以后利用伊利石开展地质温度计研究,进而将其应用到地质演化过程中只经历较低温度(一般低于 200°C)^[9]的沉积盆地的古地温研究中,为恢复地层剥蚀量研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

LabRam-010型激光拉曼光谱仪(法国Jobin Yvon公司),该设备采用了显微共焦系统,电感耦合器件(CCD)检测器。工作条件为:Ar⁺、He/Ne激光光源,15 mW,共焦孔1000 μm ,狭缝100 μm ,积分时间60 s,光学镜头为50倍长焦距镜头,扫描范围200~4000 cm^{-1} (误差为1.5 cm^{-1})。全套设备由计算机控制。所有谱线均采用标准硅薄片的散射线(520 cm^{-1})进行校正。谱图分析由Labspec 4.02软件完成。

Linkam THMS 600型冷热台,控温范围为-196~600 $^{\circ}\text{C}$,全自动和程序控温,经过标样校

正,温度变化小于0.1 $^{\circ}\text{C}$ 。加热台带有石英玻璃窗,可固定于显微镜架上,与拉曼光谱仪配套使用。

1.2 样品

样品采用的是浙江松阳的天然伊利石矿,挑选少量洁净未受污染的部分,用铜锤轻微地将其捣碎。颗粒粒径为0.1~1 mm。

1.3 实验方法

将粉碎后的细粒样品置于冷热台上,设定实验温度为50~200 $^{\circ}\text{C}$,以每10 $^{\circ}\text{C}$ 为一温度点,共16个温度点,在每一温度点时,温度保持30 min,然后将样品冷却。待冷却至室温后,用激光拉曼光谱仪测试其拉曼光谱,这样就排除了在较高温度点直接测试时温度对测试背景的影响。

2 结果与讨论

2.1 常温下伊利石的拉曼光谱特征

伊利石是一种非膨胀2:1型晶层黏土矿物,由两片硅氧片中间夹一片水铝片组成,在硅氧片中,硅原子与4个氧原子配位,形成以硅原子为中心的硅氧四面体;在水铝片中,铝原子与6个氧原子(或OH原子团)配位,形成以铝原子为中心的铝氧八面体。伊利石结构单元中,上下两层硅氧四面体片伸出来的第4个氧原子(顶层氧原子)与中间的铝氧八面体共用,然后以此结构单元平行堆积而成。这种结构单元层之间是以四面体底面的较弱的氧分子力相连,水分子、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺等阳离子进入层间或结构层中,即形成伊利石^[10]。

由测试结果(图1)可见,伊利石在室温下(25 $^{\circ}\text{C}$)的拉曼光谱主要分为高波数(3500~4000 cm^{-1})部分和低波数(200~1200 cm^{-1})部分两段。低波数段谱峰较多,但峰强度不高,共有8个峰,其位置如图1-b所示,按波数由低到高,依次将200~1200 cm^{-1} 波数段内的8个峰称为A、B、C、D、E、F、G、H。根据文献[11-12]划分伊利石的拉曼振动峰位置匹配,结果见表1,故这8个峰主要是Si—O—Si键和硅氧四面体结构单元的振动。高波数段波峰较少,仅有3个峰,其位置分别在3620 cm^{-1} 、3648 cm^{-1} 、3695 cm^{-1} 左右,但峰强度较大,约是低波数段谱峰强度的5~10倍,这是因为这一波数段主要是由于—OH的振动造成的,3620 cm^{-1} 附近的拉曼峰是由层内铝氧八面体之间的Al—OH振动所引起的,其振动强度较大,所以峰强度要大很多。

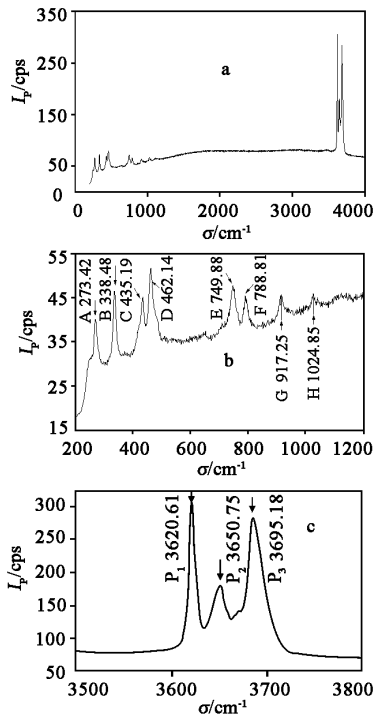


图1 室温下伊利石样品的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of illite sample at room temperature

a—拉曼光谱全图; b—低波数段拉曼光谱(1-a放大);
c—高波数段拉曼光谱(1-a放大)。

表1 伊利石拉曼光谱振动范围

Table 1 Vibration assignments of Raman spectra of illite

拉曼散射峰波数范围 σ/cm^{-1}	振动匹配 ^①	对应峰编号
1000 ~ 1100	Si—O—Si 键非对称振动 (拉曼信号弱/红外信号强)	H
450 ~ 550	Si—O—Si 键对称振动 (拉曼信号强/红外信号弱)	D
650 ~ 750	Al—O 键振动	E
750 ~ 830	SiO ₄ 结构单元的对称 伸缩振动 ν_1 (A1)	F
300 ~ 400	SiO ₄ 结构单元的弯曲 振动 ν_2 (E)	B
800 ~ 1000	SiO ₄ 结构单元的反对称 伸缩振动 ν_3 (F2)	G
450 ~ 600	SiO ₄ 结构单元的变形 弯曲振动 ν_4 (F2)	

① A1、E、F2 分别表示四面体分子基团简正振动模式的对称性类型。

2.2 变温光谱特征

2.2.1 低波数段温度对晶体构架的影响

在变温试验研究过程中,伊利石拉曼光谱低波数段的 A ~ H 共 8 个表征 Si—O—Si 键和硅氧四面体结构单元振动的拉曼峰峰位置基本无变化,只是由于温度对测试背景值的影响,其测试背景值逐渐增加,表现在谱图上即是谱线逐渐上抬,从而使得拉

曼峰从后到前(即从 H 峰到 A 峰)变得模糊不清。本文仅列举了样品经历 100 ~ 120 °C 变温之后的拉曼图谱。如图 2 所示,100 °C 之后,尚能看清 A ~ G 峰共 7 个峰,只有 H 峰由于背景的抬高以及分辨率的影响而消失;110 °C 之后,就只能看到 A ~ E 峰共 5 个峰,F 峰几乎不能分辨,而 G 峰则完全消失;120 °C 之后,背景值上升得更为显著,C、D 峰有合并为一个峰的趋势,这可能是由于温度的影响,两个峰表征的两种键的振动差别逐渐变小,由两种振动模式逐渐转变为一种振动模式。结合经历其他温度变化之后的拉曼图谱分析,低波数段拉曼峰的位置基本没有随着温度的变化而变化,即伊利石内部的 Si—O—Si 键和硅氧四面体结构单元振动没有发生大的本质上的变化,晶体结构没有被破坏。

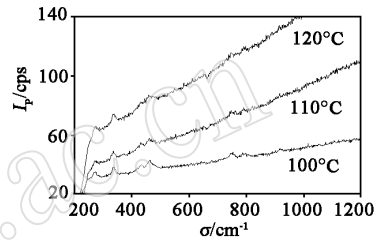


图2 100 ~ 120 °C 温度下伊利石在低波数段的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of illite in low wavenumber band at the temperature of 100 ~ 120 °C

2.2.2 高波数段温度对晶体结构水的影响

高波数段的三个表征 OH 振动的拉曼峰在经历不同温度后一直存在(为方便描述,按从低波数到高波数的顺序依次命名为 P₁、P₂、P₃ 峰),只不过峰位置和其他拉曼光谱特征参数发生了一些变化。大致说来 P₁ 峰的位置基本无变化,P₃ 峰的位置则逐渐向低波数漂移。本文仅选择列出试验过程中 50 °C、100 °C、150 °C、200 °C 四个温度点的激光拉曼光谱图来反映整体变化的趋势,如图 3 所示。

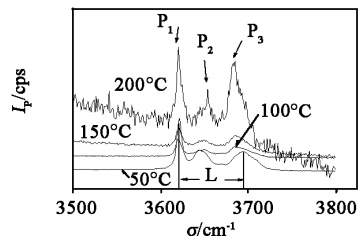


图3 不同温度下伊利石高波数段拉曼峰位置

Fig. 3 The positions of Raman spectral peaks of illite in high wavenumber band at different temperatures

L 为 50 °C 时羟基振动带宽。

根据具体的参数变化,当温度由 50 °C 依次上升至 100 °C、150 °C、200 °C 的过程中, P_1 峰的峰位基本不变,而 P_3 峰峰位变化的总趋势是向低波数漂移(图 4),因而羟基的振动范围(P_3 与 P_1 的峰位差值)逐渐减小。此外, P_3 峰与 P_1 峰的峰面积比值(S_3/S_1)则是随温度升高而逐渐增大的(图 5)。

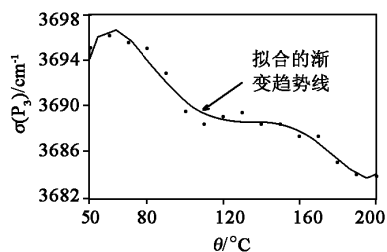


图 4 P_3 峰位置与温度变化关系

Fig. 4 The relationship between the position of peak P_3 and temperature

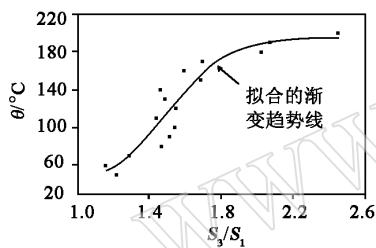


图 5 P_3 和 P_1 峰面积比与温度变化关系

Fig. 5 The relationship between the peak area ratio of peak P_3 & P_1 and temperature

伊利石复杂的—OH 伸缩谱带的高波数分谱带(即 P_3 峰)随温度升高移动到较低值位置,而低波数的分谱带(P_1 峰、 P_2 峰)的位移量则基本为 0,这说明伊利石羟基各种耦合作用的复杂性,这些耦合包括不同的晶格振动模式之间,声学振动与光学的、红外的或拉曼活性的振动之间。对于这些复杂的性质,将需要加强研究,这样才能更好地理解固体中的原子运动。

随着温度升高,晶格振动谱带通常加宽,而—OH 伸缩谱带组变窄,从 50 °C 时的 75.07 cm^{-1} 减小至 200 °C 时的 64.40 cm^{-1} (图 6),横坐标为—OH 谱带宽度 L (图 3 中的标注),即 P_3 峰位置与 P_1 峰位

置之差值。以 $\text{cm}^{-1}/\text{°C}$ 为单位表示的 P_3 峰的温度系数约为 0.0711 $\text{cm}^{-1}/\text{°C}$,表示羟基之间的耦合随温度升高而减弱,这可能是由于与晶格热膨胀有关的原子间距在增加,也可能由于羟基间的一些氢键作用变弱。具体原因还需更深入的研究。

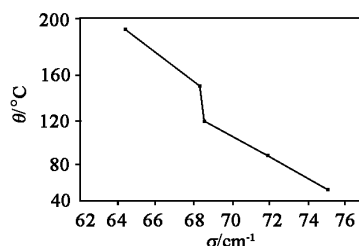


图 6 伊利石羟基谱带带宽与温度变化关系

Fig. 6 The relationship between the width of hydroxyl-stretching band region of illite with temperature

此外,在 100 ~ 140 °C 温度段, P_3 峰的位移相对变化很平缓,这可能与伊利石在此温度段脱掉吸附水和层间水有关。实验结果与赵杏媛^[13] 研究比较接近,其分析的脱吸附水和层间水温度为 102 ~ 112 °C。

由于本实验对每一个温度点的测试都是在样品经历了该温度之后冷却至室温的条件下进行的,因而实验过程中高温对于测试背景的影响已经排除。在经历不同的温度然后冷却至室温后开展的测试表明, P_3 峰峰位发生了位移,说明伊利石经历每一次温度之后内部变化的特征都已被拉曼光谱记录下来,也就是说,利用伊利石的拉曼光谱可以记录温度的变化,这也为地温计的研究建立了基础。

3 定量分析的讨论

从上述实验数据分析来看,拉曼峰的一些特征参数的改变可以反映伊利石随温度变化的部分特征;但如何利用拉曼光谱信号来定量反映伊利石的温度变化过程呢?笔者尝试用峰面积比值法,对一些拉曼光谱特征参数与温度的关系进行拟合。由图 5 可见,随着样品经历温度的升高, P_3 峰与 P_1 峰的峰面积比值 S_3/S_1 呈现逐渐增大的趋势。反过来,可以利用 S_3/S_1 比值的变化的变化来表征伊利石经历

的温度,以此建立伊利石地温计的理论基础。

考虑到 P_1 峰是一个强而稳定的拉曼峰,故选 P_1 峰为参考峰,以 P_3 峰的峰面积与 P_1 峰的峰面积之比反映伊利石的温度变化。峰面积的积分由软件 Labspec. 4.02 完成。由图 5 拟合出的温度与 S_3/S_1 比值的数学关系为:

$$Y = 195.41 - 158.27 / [1 + \exp(X - 1.51) / 0.16]$$

式中, Y 为温度(℃), X 为 S_3/S_1 比值。相关系数为 0.86。

利用这一数学关系式,当分析测试某一样品的拉曼谱图时,只要先分析出 P_3 峰与 P_1 峰的峰面积比值 S_3/S_1 ,即可获得其经历的最高温度。

4 结语

激光拉曼光谱在反映分子晶体结构方面优势明显。利用激光拉曼光谱技术对低温加热后的伊利石开展了光谱分析,初步得出以下认识。

(1) 室温下伊利石的拉曼光谱主要分为反映 Si—O—Si 键和硅氧四面体结构单元振动的低波数段和反映羟基振动的高波数段两部分。

(2) 随经历温度的变化,伊利石低波数段的拉曼峰峰位基本不变,而高波数段 P_3 羟基振动峰逐渐向低波数偏移,羟基振动峰的谱带宽逐渐缩小。

(3) 利用峰面积比值法,建立了温度与 P_3 峰和 P_1 峰的峰面积比值(S_3/S_1)的数学关系,形成了伊利石地温计的理论基础。

由于激光拉曼光谱对矿物的研究还不够深入,许多矿物共价键结构拉曼谱的解谱识别、基团振动的频率细分、基团之间振动耦合的关系尚不太清楚,这有待于在今后的工作中进行研究。

5 参考文献

- [1] Bailey S W, Brindley G W, Fanning D S, et al. Comment Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1982 and 1983[J]. *Clay and Clay Minerals*, 1984, 32(2): 239 - 240.
- [2] Ji Junfeng, Browne P R L. Relationship between Illite Crystallinity and Temperature in Active Geothermal System of New Zealand[J]. *Clay and Clay Minerals*, 2000, 48(1): 139 - 144.
- [3] 王行信, 王少依. 塔里木盆地第三系伊利石结晶度纵向变化的地质意义[J]. *新疆石油地质*, 1998, 19(3): 213 - 217.
- [4] Maxwell D T, Hower J. High-grade Diagenesis and Low-grade Metamorphism of Illite in the Precambrian Belt Series[J]. *American Mineralogist*, 1967, 52: 843 - 857.
- [5] Guthrie J M, Houseknecht D W, Johns W D. Relationships among Vitrinite Reflectance, Illite Crystallinity, and Organic Geochemistry in Carboniferous Strata, Ouachita Mountains, Oklahoma and Arkansas[J]. *Bull AAPG*, 1986, 70(1): 26 - 33.
- [6] Kubler B. Evaluation Quantitative du Metamorphisme Par la Cristallinite de l'illite[J]. *Bulletin du centre de Recherches de pau-SNPA*, 1968: 385 - 397.
- [7] 胡凯, 刘英俊, Ronald W T Wilkins. 激光拉曼光谱碳质地温计及其地质应用[J]. *地质科学*, 1993, 28(3): 235 - 244.
- [8] 徐培苍, 李如璧, 王永强, 等. 地学中的拉曼光谱[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996: 19 - 20.
- [9] 周中毅, 潘长春. 沉积盆地古地温测定方法及其应用[M]. 广州: 广东科技出版社, 1992: 1 - 2.
- [10] 王家骅. 黏土矿物的结构及其层间膨胀[J]. *安庆师院学报: 自然科学版*, 1995, 1(4): 14 - 16.
- [11] Lazarev A N. Vibrational Spectra and Structure of Silicates[M]. New York: Consultants Bureau, 1972: 153 - 184.
- [12] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry[M]. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997: 257 - 261.
- [13] 赵杏媛, 王行信, 张有瑜, 等. 中国含油气盆地黏土矿物[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995: 37 - 39.