

## 包头矿的拉曼光谱\*

洪文兴

中国科学院广州地球化学研究所, 510640 广州

**摘要** 本文报道了我国发现的一种含大量Ba、Ti和Nb的硅酸盐类新矿物-包头矿的拉曼光谱特征,着重讨论了拉曼光谱带的归属问题,确定了包头矿中钛氧八面体和硅氧四面体的主要拉曼光谱的振动频率,进一步为包头矿的矿物学增添了谱学新资料。

**关键词** 包头矿, Ba、Ti、Nb的硅酸盐, 拉曼光谱

### 引言

包头矿  $Ba_4[(Ti, Nb, Fe)_8O_{16}Cl(Si_4O_{12})]$  是在我国内蒙古包头市白云鄂博铁矿区发现的一种含有大量Ba、Ti和Nb的硅酸盐类新矿物。1960年作者曾对矿物的地质产状、化学组成、光学性质和成因特点等进行研究<sup>[1]</sup>,后来北京地质学院X光实验室报道了矽钛钡铌矿(即包头矿)的晶体结构<sup>[2]</sup>。1981年郑轶等报道了包头矿晶格象的观察与分析<sup>[3]</sup>,后来彭文世等发表了包头矿的红外光谱图<sup>[4]</sup>。同时邹本三等报道了包头矿的高分辨电子显微镜微象<sup>[5]</sup>。由于包头矿不仅是一种Ti和Nb的稀有金属的矿物原料,而且还是一种新型的宝石矿物<sup>[6]</sup>,因此它引起了地质矿物、物理和宝石界的广泛兴趣。本文将研究包头矿的拉曼光谱。

### 1 实验与结果

包头矿样品采自白云鄂博矿区钠闪钠长岩脉中,与钠闪石钠长石等共生,晶体大小 $2 \times 5$  mm到 $7 \times 15$  mm,褐黑色,金刚光泽,硬度 $620 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ ,比重4.47,折光率: $N_e = 2.146, N_o = 1.946, N_e - N_o = 0.20$ ,多色性: $N_e$ -褐黑色, $N_o$ -浅褐黄色,一轴晶,正光性。X射线分析和化学成分见表1和表2。差热分析在1211和1249处出现两个不大的吸热效应,同时热重曲线上反应出失重现象,当继续加热到1300时发生相变由晶质转变为非晶质或玻璃质状态。

包头矿经过精磨抛光成晶体(3×5 mm)后,采用美国SPEX 1403型0.85 m Double Spectrometer激光拉曼光谱仪测定了包头矿晶体的拉曼光谱。主要实验条件:激发光波长514.5 nm;功率300 mW;步长间距为 $2 \text{ cm}^{-1}$ ;每个测点的测量积分时间为0.5 s;测量范围: $100 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 。所测

包头矿的拉曼光谱如图1所示。

Tab. 1 X-ray powder analyses of baotite

A		B		A		B	
I	d	I	d	I	d	I	d
4	5.7			2	1.690		
2	4.45			4	1.665		
5	4.05			2	1.650		
2	3.90			2	1.625		
8	3.35	3.55	8	2	1.563		
7	3.32	3.34	3	1	1.545		
10	3.16	3.17	6	3	1.475	1.468	2
8	2.88	2.88	8	2	1.446		
6	2.77	2.77	5	2	1.430		
4	2.68	2.69	3	3	1.361	1.358	4
8	2.50	2.49	6	6	1.337	1.337	10
3	2.35			2	1.300		
1	2.29			2	1.270		
7	2.24	2.24	8	2	1.211		
4	2.04	2.04	3	3	1.179		
4	2.00	2.00	4	2	1.117		
4	1.96	1.959	3	2	1.112		
2	1.92			2	1.104		
1	1.89			3	1.091		
1	1.855			2	1.060		
2	1.830	1.828	2	2	1.021		
6	1.770	1.775	6	2	1.011		
2	1.745			1	0.991		
5	1.714	1.716	5	5	0.981	0.980	5
						0.937	4
						0.833	5

A为钠闪钠长岩脉中包头矿,张月明分析

B为石英脉中包头矿,据文献[1]

1999-09-07收,2000-01-22接受; \*国家自然科学基金资助项目  
洪文兴,1934年生,中科院广州地球化学所研究员

Tab. 2 Chemical composition of baotite

成分	分析值 <sup>1)</sup>	分子数	阳离子原子数
SiO <sub>2</sub>	13.94	0.232 6 = 0.94	0.232 6 = 0.94
TiO <sub>2</sub>	28.60	0.357 9	0.357 9
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13.25	0.049 8	0.099 6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.09	0.019 4	0.038 8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.001 3	0.002 6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.005	0.000 0	0.000 0
MgO	0.08	0.002 0	0.002 0
MnO	0.02	0.000 3	0.000 3
CaO	0.16	0.002 9	0.002 9
BaO	37.97	0.247 6 = 1.00	0.247 6 = 1.00
K <sub>2</sub> O	0.10	0.001 1	0.002 2
Na <sub>2</sub> O	0.77	0.012 4	0.024 8
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.37	0.020 5	0.041 0
Cl	2.15	0.060 6	
O = Cl <sub>2</sub>	0.48		
总计	100.17		

1) 分析者: 李乙雨、高思登

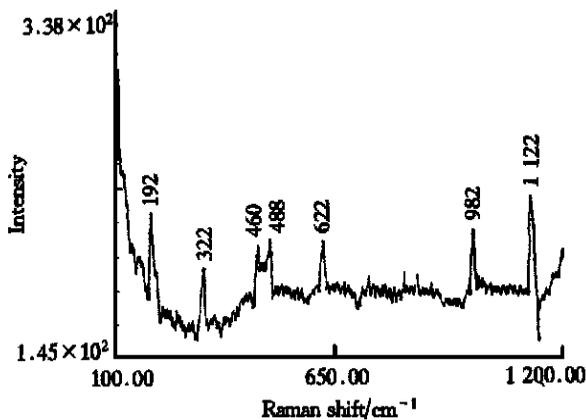


Fig. 1 The Raman spectra of baotite

## 2 讨 论

从化学成分(表 2)得知包头矿的化学分子式为 BaO · 2TiO<sub>2</sub> · SiO<sub>2</sub> 或 BaTi<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, 四方晶系, 空间群为 *I*4<sub>1</sub>*a*, *Z* = 4, 晶胞参数: *a*<sub>0</sub> = 19.68 Å; *c*<sub>0</sub> = 5.88 Å, *c*<sub>0</sub>/*a*<sub>0</sub> = 0.312, *V* = 2 205 Å<sup>3</sup>, 晶体化学式为 Ba<sub>4</sub>(Ti, Nb, Fe)<sub>8</sub>O<sub>16</sub>Cl, 在一个晶胞中含有 4{Ba<sub>4</sub>(Ti, Nb, Fe)<sub>8</sub>O<sub>16</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]Cl}, 共 180 个原子, 晶体构造由钛氧八面体 [Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sup>8-</sup> 联结成的四方环状柱与硅氧四面体联结成的硅氧四面体环组合成, 其中 Ti 的配位数为 6, 具八面体配位; Si 的配位数为 4, 具四面体配位; Ba 配位数为 12, 为充填在构造空隙中的平衡电荷; Nb 和 Fe 主要在四方环状柱中与 Ti 呈类质同象置换形式出现, 如 Nb<sup>5+</sup> Fe<sup>3+</sup> 2Ti<sup>4+</sup> 和 Nb<sup>5+</sup> Cl<sup>1-</sup> Ti<sup>4+</sup>, 矿物中 Ti 的原子数比 Si 多一倍,

因此 Ti-O 八面体为包头矿晶体结构的主体<sup>[2]</sup>。所以首先应考虑 Ti-O 八面体的拉曼光谱振动。

包头矿中 Ti-O 的分布可以与金红石构造中 Ti-O 的分布对比, 两者具有相似的排列方式, 而且光学性质等也非常近似, 归纳其主要点如下:

(1) 矿物晶系相同, 均为四方晶系;

(2) 矿物光性相同, 两者均为一轴晶, 正光性; 双屈折率高, 包头矿的 *N<sub>e</sub>* - *N<sub>o</sub>* = 0.22, 金红石的为 0.27; 多色性强, 其吸收公式均为 *N<sub>e</sub>* >> *N<sub>o</sub>*, *N<sub>e</sub>* 为褐黑色, *N<sub>o</sub>* 为浅黄色;

(3) 矿物硬度都等于 6, 都有平行 C 轴的解理发育;

(4) 包头矿的晶轴 *C* = 5.90 Å, 正好等于金红石的 *C* = 2.95 的一倍;

(5) 包头矿钛氧八面体中的 Ti-O 距离为 2.03 ~ 2.05 Å, 金红石钛氧八面体中 Ti-O 距离为 1.95 ~ 1.98 Å;

(6) 包头矿构造中的 Ti-Ti 距离为 3.2 Å, 金红石的 Ti-Ti 距离为 3.22 Å。

根据上述资料, 包头矿中钛氧八面体的拉曼光谱振动可以与金红石对比。

金红石的拉曼光谱, 据张惠芬等<sup>[7]</sup>研究确定有四个振动的种类: *A*<sub>1g</sub>, *B*<sub>1g</sub>, *B*<sub>2g</sub> 和 *E*<sub>g</sub>。据此, 本文将包头矿的拉曼光谱图中的 192, 322 cm<sup>-1</sup> 归属于 *B*<sub>1g</sub> 的振动频率, 460, 488 cm<sup>-1</sup> 归属于 *E*<sub>g</sub> 的振动频率, 622 cm<sup>-1</sup> 归属为 *A*<sub>1g</sub> 的振动频率。据王瑞敏等对四方相 BaTiO<sub>3</sub> 的拉曼光谱实验结果, BaTiO<sub>3</sub> 的拉曼光谱带为 191, 275, 471, 492, 725 cm<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>, 与包头矿中 Ti-O 八面体的对应的谱峰基本相似, 由此可见, 本文对包头矿中 Ti-O 八面体的拉曼谱归属是可信的。

包头矿中硅氧四面体拉曼光谱的振动, 据矿物中的硅氧骨干主要为四方环状 Si-O 四方体, 按 Farmer Si-O 结构单元的拉曼光谱频率的研究资料<sup>[9]</sup>, 可以确定图 1 中 982 cm<sup>-1</sup> 的谱峰归属为 Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 的拉曼谱峰, 而 1 122 cm<sup>-1</sup> 归属为 SiO<sub>2</sub> 的或 Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> 的振动频率。

最后, 对包头矿的拉曼光谱的归属综合如表 3 所示。

Tab. 3 Raman vibration frequencies of baotite (cm<sup>-1</sup>)

振动模式	包头矿	金红石 <sup>[8]</sup>	BaTiO <sub>3</sub> <sup>[7]</sup>	
Ti-O 八面体的振动	<i>B</i> <sub>1g</sub>	192	144	191
		322	246	275
	<i>E</i> <sub>g</sub>	460	446	471
		488		492
Si-O 四面体的振动	<i>A</i> <sub>1g</sub>	622	610	725
	<i>B</i> <sub>2g</sub>			
	Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	982		
	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	1 122		

## 参 考 文 献

- 1 E I Semiaonov, 洪文兴. *Dizhi Kexue* (地质科学), 1960, (1) :1
- 2 北京地质学院矿物教研室 X-光实验室. *Dizhi Kexue* (地质科学), 1960, (7) :328
- 3 郑 轶, 白玉琨, 西门纪业. *Acta Mineralogica Sinica* (矿物学报), 1981, (3) :154
- 4 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集, 科学出版社, 1982, 587
- 5 邹本三, 叶恒强, 马淑波, 郭可信. *Acta Mineralogica Sinica* (矿物学报), 1981, (1) :5
- 6 孙未君. *Yejin Dizhi Dongtai* (冶金地质动态), 1988, 4 :8
- 7 张惠芬, 杨振国. *Acta Mineralogica Sinica* (矿物学报), 1988, 8(1) :59
- 8 Ruimin WANG et al (王瑞敏等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 1996, 16(1) :1
- 9 V C Farmer. *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineral Soc. Monog. London, 1974, 5

## Study on the Raman Spectra of Baotite

Wenxing HONG

*Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 510640 Guangzhou*

**Abstract** The Raman spectra of baotite have been studied by a type of SPEX-1403 0.85 double laser Raman spectrometer. In this work we report Raman spectra of baotite. The preliminary conclusions based on author's work are drawn as follows: the Raman vibration frequency of two texture types has been observed in baotite. One is the vibration frequency of the Ti-O octahedron, they are 192 and 322  $\text{cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ), 460 and 488  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) and 622  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ). Another is the vibration frequency of Si-O tetrahedron, they are 980 and 1122  $\text{cm}^{-1}$ . At the same time, some physical properties and chemical compositions of baotite are also discussed in this paper.

**Keywords** Baotite, Silicate mineral of Ba, Ti, Nb, Raman spectrum

(Received Sep. 7, 1999; accepted Jan. 22, 2000)