

白云鄂博变生褐钇铌矿的 Raman 光谱和光致发光谱*

薛理辉

(武汉工业大学材料研究与测试中心, 武汉 430070)

贡伟亮

(中国科学院贵阳地球化学研究所, 贵阳 550002)

(1997 年 7 月 9 日收到; 1997 年 11 月 3 日收到修改稿)

测定了白云鄂博变生及退火结晶的褐钇铌矿和褐钽铌矿的 Raman 光谱, 并讨论了结构、成分对 Raman 光谱的影响. 它们的 Raman 光谱出现在 $840\text{--}600$, $340\text{--}280$ 及 $200\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ 的三个区, 前两者为 NbO_4^{3-} 四面体的伸缩振动和弯曲振动频率, 后者为稀土离子和 NbO_4^{3-} 四面体的外振动模式, 通过对褐钇铌矿族矿物 Raman 光谱的比较分析, 表明 Raman 光谱可以有效地反映出该类矿物的结构畸变. 还发现退火结晶样品在 514.5 或 488.0 nm 激光线激发下具有强烈的光致发光现象, 而天然变生样品基本上不发光或发光很弱.

PACC: 7830; 7855; 9160

1 引 言

自然界产出的褐钇铌矿类矿物, 通常呈变生态, 属于一类特殊的蜕晶物质, 是初始晶相在熔融条件下自辐射损伤转变成蜕晶质的, 其结构介于玻璃态与晶态之间. 研究矿物的自辐射效应和非晶化过程, 非晶态的物理、化学性质及其物理、化学变化, 非晶态的结构等等, 不仅是非晶态矿物学的主要研究内容, 也是非晶态物理和核物理学应该重视的一个新领域, 在核废料处理与环境保护方面有着重要的应用. Raman 光谱和红外光谱法是研究蜕晶态物质结构的重要手段, 但可能是由于红外光谱对褐钇铌矿族矿物内分子骨架周围的影响因素反应过于灵敏的缘故, 对具有复杂的化学成分的褐钇铌矿类矿物, 不同文献中所发表的红外光谱数据相差较大, 且谱峰宽而弥散, 一般不易解释^[1,2]. Raman 光谱则不然, Raman 光谱对矿物内的分子骨架振动特别是对具有较高非线性极化率的 NbO_4^{3-} 基团反应灵敏, 而对分子骨架周围的影响因素的反应则不如红外光谱, 所以预期褐钇铌矿类矿物会有较简单的 Raman 光谱图. 迄今国内外有关褐钇铌矿类矿物的 Raman 光谱的研究报道很少, 只见有极个别矿物的 Raman 频率数据. 白云鄂博矿床中褐钇铌矿族矿物的产出较为齐全, 本文研究了白云鄂博变生和退火结晶的褐钇铌矿和褐钽铌矿的 Raman 光谱的实验方法及其矿物的振动特征, 同时还对该类矿物的光致发光现象作了初步探讨.

* 国家自然科学基金资助的课题.

2 样 品

本文所研究的褐钇铈矿样品主要分布于内蒙古白云鄂博矿区的西矿白云石型铈铁矿石中,与金云母、白云石、方解石等密切共生。褐钇铈矿样品主要分布于东部接触带,典型产状为硅镁石金云母矽卡岩(尤其是与花岗岩的接触部位或白云岩捕虏体中),硅镁石、金云母和方解石围绕着褐钇铈矿共生。

褐钇铈矿族矿物常呈变生非晶态(也有的呈天然品质),一般难以鉴定变生前的变体归属^[2-4],常造成矿物的误认。本文将变生褐钇铈矿族矿物以 650—750 ℃退火结晶,经粉末 X 射线物相分析,若是 T(四方)或 T+M(单斜)相,认为该矿物变生前是 T 相;若为 M 相,则该矿物变生前为 M 相。本文选择了变生褐钇铈矿和褐钇铈矿、M 相褐钇铈矿和褐钇铈矿以及 T 相褐钇铈矿样品进行研究,这样可大致反映不同成分、不同结构的褐钇铈矿族矿物样品的光致发光谱变化以及 Raman 光谱振动特征。

样品经电子探针分析,变生褐钇铈矿的成分(%)为 $\text{Y}_2\text{O}_3:0.64$, $\text{La}_2\text{O}_3:10.90$, $\text{Ce}_2\text{O}_3:22.05$, $\text{Pr}_2\text{O}_3:3.18$, $\text{Nd}_2\text{O}_3:5.58$, $\text{Sm}_2\text{O}_3:5.00$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:1.12$, $\text{Tb}_2\text{O}_3:0.79$, $\text{Dy}_2\text{O}_3:0.37$, $\text{Er}_2\text{O}_3:0.89$, $\text{Tm}_2\text{O}_3:0.51$, $\text{Yb}_2\text{O}_3:0.97$, $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.25$, $\text{Nb}_2\text{O}_5:41.49$, $\text{Ta}_2\text{O}_5:0.13$, $\text{CaO}:1.35$, $\text{TiO}_2:0.21$, $\text{MnO}:0.27$, $\text{FeO}:0.31$, $\text{ThO}_2:2.48$, 合计 98.49。变生褐钇铈矿样品的成分为 $\text{Y}_2\text{O}_3:32.75$, $\text{Ce}_2\text{O}_3:0.32$, $\text{Nd}_2\text{O}_3:0.44$, $\text{Sm}_2\text{O}_3:0.05$, $\text{Eu}_2\text{O}_3:0.50$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.97$, $\text{Tb}_2\text{O}_3:0.15$, $\text{Dy}_2\text{O}_3:2.95$, $\text{Er}_2\text{O}_3:1.00$, $\text{Tm}_2\text{O}_3:2.85$, $\text{Yb}_2\text{O}_3:0.41$, $\text{Lu}_2\text{O}_3:0.51$, $\text{Nb}_2\text{O}_5:54.83$, $\text{Ta}_2\text{O}_5:0.15$, $\text{CaO}:0.44$, $\text{MnO}:0.12$, $\text{ThO}_2:0.57$, $\text{UO}_2:0.17$, 合计 99.18。

3 仪器与实验方法

Raman 光谱的测试仪器为法国 Jobin-Yvon 公司生产的 U1000 型 Raman 光谱仪。由于样品太小,粒度仅为 0.1 mm 左右,全部样品的测试放在 U1000 Raman 探针上进行。激光与样品的作用方式为背散射方式,这里没有考虑散射的几何配置,所以谱峰实际上代表了各种简正振动模式。具体的测试条件:单色仪的四个狭缝宽度为 300, 500, 500, 300 μm , Raman 探针的显微镜物镜为 50 倍,激光器输出功率为 300 mW,作用在样品上的激光光斑的直径约为 10 μm ;扫描范围为 6000—30 cm^{-1} ,精度为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$,扫描三次并叠加;每个样品都分别采用 Ar^+ 激光器的 514.5 和 488.0 nm 两种单色光进行测试,这样可以有效地辨认出那些出自不同电子组态跃迁的稀土发光谱峰。

4 结果与讨论

“自由的” NbO_4^{3-} 与“自由的”的 WO_4^{2-} 离子一样,具点群对称性 T_d ,正四面体构型。它有四种简正振动模式,分别是 $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ 和 $\nu_4(F_2)$ 。 ν_1 (对称伸缩)和 ν_2 (对称弯曲)模式是 Raman 活性的,而 ν_3 (不对称伸缩)和 ν_4 (不对称弯曲)模式是红外和 Raman 双活性的。 E 和 F_2 分别为双重和三重简并态。T-RENbO₄(RE 为稀土元素)晶体中

NbO_4^{3-} 四面体的位置对称性降为 S_4 , 简并状态部分解除. M-RENbO_4 晶体(M -褐铌铌矿, M -褐钽铌矿)中, NbO_4^{3-} 离子对称性下降到 C_2 , 简并状态全部解除(表 1).

表 1 褐钽铌矿族矿物的位置群分析^[5]

对称性	振 动 模 式			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d (自由离子)	$A_1(R)$	$E(R)$	$F_2(R+IR)$	$F_2(R+IR)$
S_4 (T-RENbO_4)	$A(R)$	$A(R)$ $B(R+IR)$	$B(R+IR)$ $E(R+IR)$	$B(R+IR)$ $E(R+IR)$
C_2 (M-RENbO_4)	$A(R+IR)$	$2A(R+IR)$	$A(R+IR)$ $2B(R+IR)$	$A(R+IR)$ $2B(R+IR)$

褐钽铌矿族矿物在自然界存在着两个稳定的变体, 即 M-RENbO_4 和 T-RENbO_4 , T-RENbO_4 属四方晶系, 空间群 $C_{4h}^2-I4_1/a$, 属白钨矿型结构. M-RENbO_4 属单斜晶系, 空间群为 C_{2h}^2-C2/C , 属扭曲的白钨矿结构. 从对称分析可以看出, 理想晶体结构的白钨矿结构具有丰富的 Raman 谱峰^[6]. 本文样品的测试结果如图 1—图 4 所示. 图 1 为使用 $514.5\text{ nm}(19435\text{ cm}^{-1})$ 的激光激发所获得的退火样品的谱图, 图中谱峰异常复杂, 与文献^[7]所列的褐钽铌矿的 Raman 光谱频率数据相差太大, 很难进行比较解释. 我们在保持样品的测试点不动的情况下用氩离子激光器的 $488.0\text{ nm}(20492\text{ cm}^{-1})$ 线对样品进行激发, 结果大不相同(图 2—图 4), 说明图 1 中的大部分谱峰不是 Raman 谱峰(Raman 位移频率与激发线的频率无关), 而是矿物中某些离子的发光谱峰, 这里的发光谱具有明显的线状特点, 说明它们与稀土离子有关^[8]. 将图 1 与图 2、图 3 相比较, 谱峰不同者视为稀土的发光谱, 谱峰相同者视为褐钽铌矿族矿物的 Raman 谱峰, 参照具相似结构的白钨矿的 Raman 频率归属方法^[6], 结果列于表 2 中.

表 2 褐钽铌矿族矿物的 Raman 谱带归属

矿 物	NbO_4^{3-} 内振动模式/ cm^{-1}				外振动模式/ cm^{-1}	资 料 来 源
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	$\nu_{\text{RE-O}}$	
白钨矿	912	336	838, 797	401, 409		文献[6]
褐钽铌矿	789	268, 325	826	424, 458		文献[7]
变生褐钽铌矿	800	314				本文
T-褐钽铌矿	806	332			118	本文
M-褐钽铌矿	810	330			134, 68	本文
变生褐钽铌矿	784	296				本文
M-褐钽铌矿	802	324			176, 110	本文

从图 2、图 3 和表 2 中可以看出, 不管是变生非晶态还是退火结晶样品的 Raman 谱峰都不是很尖锐, 且谱带数目不多, 没有出现明显的分裂现象, 这说明退火结晶样品也远非理想结构的晶体. 不过当矿物从变生非晶态向退火晶态(T , M 态)转变时, 谱带变锐且

峰位向高波数移动. 谱带变锐说明矿物内部结构由近程有序、远程无序开始向一定的远程有序转化, 结果使结晶矿物中 Nb—O 键长和键角值的分布范围减小. 峰位向高波数移动, 说明 Nb—O 的平均键长略有减小, 其中褐钨铌矿中 NbO_4^{3-} 的 ν_1 带的位移 ($800 \rightarrow 810 \text{ cm}^{-1}$) 较 ν_2 带的位移 ($314 \rightarrow 330 \text{ cm}^{-1}$) 小 (图 2). 原因可能是当矿物中的 NbO_4^{3-} 由随机连接向有序连接转变时具有一定的方向性, 这种方向性所造成的不对称环境对 NbO_4^{3-} 伸缩振动 ν_1 的影响小, 而对弯曲振动 ν_2 的影响大. 在 Raman 光谱中, ν_1 和 ν_3 , ν_3 和 ν_4 常很接近, ν_1 应强于 ν_3 , ν_2 应强于 ν_4 . 在所测光谱中, ν_1 和 ν_2 本来就弱, 以致于不能分辨和观察到 ν_3 和 ν_4 [9]. 图 2 中 M-褐钨铌矿的 134 cm^{-1} 和 T-褐钨铌矿的 118 cm^{-1} 谱峰, 参考 Ramakrishnan 等 [10] 对 MoO_4^{2-} 低频 Raman 光谱的分析, 将它们归属为 NbO_4^{3-} 的外振动模式和稀土离子的平动模式频率. 另外, M-褐钨铌矿在低波数 68 cm^{-1} 处多出一个谱峰, 这是 M-褐钨铌矿的晶格振动特征峰. 因此, 根据 68 cm^{-1} 的谱峰是否存在以及 $810, 330$ 和 134 cm^{-1} 的峰位变化情况可以有效区别 T 相与 M 相褐钨铌矿.

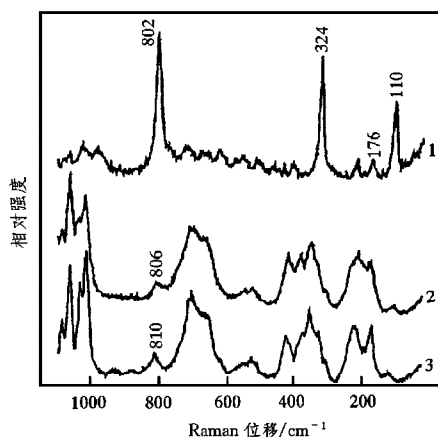


图 1 退火结晶褐钨铌矿和褐钽铌矿样品的 Raman 光谱和光致发光谱 (514.5 nm 激光线激发, 图中标有数值的谱峰为 Raman 位移峰) 1 为 M-褐钽铌矿; 2 为 T-褐钨铌矿; 3 为 M-褐钨铌矿

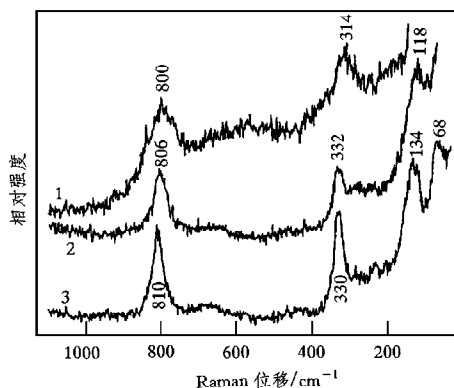


图 2 褐钨铌矿的 Raman 光谱 (488.0 nm 激光线激发) 1 为变生褐钨铌矿; 2 为 T-褐钨铌矿; 3 为 M-褐钨铌矿

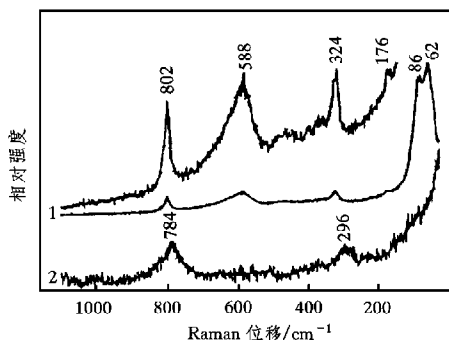


图 3 褐钽铌矿的 Raman 光谱和光致发光谱 (488.0 nm 激光线激发) 1 为 M-褐钽铌矿; 2 为变生褐钽铌矿

褐钨铌矿的全部 Raman 谱峰是从 488.0 nm 激光线激发的谱图 (图 2) 中获得的, 因为图 2 中没有发光谱的干扰. 但 M-褐钽铌矿的情况则复杂得多, 无论用 514.5 nm 还是用 488.0 nm 激光线激发, 都无法得到完整和正确的 M-褐钽铌矿的 Raman 谱峰, 因为这两种

激光线激发出的光谱在小于 1100 cm^{-1} 区均有发光谱的干扰(图 1、图 3). 表 2 中该矿物的谱峰是通过比较图 1(514.5 nm 激光激发)和图 3(488.0 nm 激光激发)并剔除其中的发光谱峰而获得的. 其中 $802, 324$ 和 176 cm^{-1} 的谱峰在图 1 和图 3 的 M-褐钨铌矿的谱图中都出现, 可断定它们为 Raman 谱峰. 图 3 中 M-褐钨铌矿的 $588, 86$ 和 62 cm^{-1} 的谱峰在图 1 中没有出现, 且它们与大于 1100 cm^{-1} 区(图 4)的某些发光谱峰相似, 可断定为发光谱峰. 至于图 1 中 M-褐钨铌矿的 110 cm^{-1} 的谱峰, 虽然该谱峰在图 3 中没有出现, 但作者认为它应属于 Raman 谱峰, 理由是图 1 中 110 cm^{-1} 的谱峰与 $802, 324\text{ cm}^{-1}$ 的 Raman 谱峰无论是强度还是形状都相似, 图 3 中没有出现 110 cm^{-1} 谱峰是因为它被 86 和 62 cm^{-1} 的两个强发光谱峰掩盖了(110 cm^{-1} 谱峰处于它们的峰腰处). 从上述分析可以看出, 褐钨铌矿的 Raman 光谱与褐钨铌矿的相似, 都主要表现为 $750\text{—}840$ 和 $280\text{—}340\text{ cm}^{-1}$ 的两个谱带. 变化规律也基本相似, 当褐钨铌矿从变生非晶态向晶态转变时, 谱峰明显变锐, ν_1 频率从 784 cm^{-1} 移到 802 cm^{-1} , ν_2 频率从 296 cm^{-1} 移到 324 cm^{-1} , 且在 110 cm^{-1} 处出现一个新的谱峰. 这些是区别变生褐钨铌矿和 M-褐钨铌矿的重要标志. 低于 200 cm^{-1} 的晶态褐钨铌矿与褐钨铌矿的 Raman 谱相差较大, 反映了褐钨铌矿族矿物中细微的结构差异和复杂的成分特征.

褐钨铌矿族矿物具有极其相似的 Raman 光谱特征, 对于 ABX_4 型的褐钨铌矿族矿物^[11], 无论 A 组阳离子的成分如何变化, 也无论是晶态还是非晶态, 它们的基本骨架 BX_4 并没有变化, 发生变化的只是 BX_4 基团之间的连接方式——随机的抑或有序的. 与白钨矿中 WO_4^{2-} 伸缩振动的 Raman 频率值比较^[6], 虽然褐钨铌矿中 NbO_4^{3-} 的伸缩振动频率值约低 100 cm^{-1} , 说明 Nb—O 的键力较 W—O 的键力弱, 但这并没有造成褐钨铌矿中 NbO_4^{3-} 基本骨架的改变. 另外, 标准稀土 RE_2O_3 的伸缩振动的最强 Raman 谱峰位置随 RE 的不同在 $320\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ 之间变化^[12], 本文的样品中几乎存在所有的稀土离子, 但在图 2、图 3 中并没有发现分布范围在 $320\text{—}400\text{ cm}^{-1}$ 的一个宽强谱峰, 这说明褐钨铌矿族矿物中并不存在明显的 RE_2O_3 的结构特征. 所以有学者认为, 褐钨铌矿族矿物不是稀土正钨酸盐而是复杂的氧化物矿物缺乏充足的理由.

另外, 将变生褐钨铌矿、变生褐钨铌矿与含 Nb_2O_5 玻璃的 Raman 光谱^[13] 进行对比, 后者的 800 cm^{-1} 附近的谱峰峰位与前者相近, 但分布范围要宽得多, 且弯曲振动的谱峰与前者有较大的区别. 这说明变生褐钨铌矿、变生褐钨铌矿结构与玻璃态不同, 变生非晶态结构特征可以用微晶和网络的混合模型来描述.

退火晶态褐钨铌矿族矿物在 514.5 和 488.0 nm 激光激发下都具有很强的光致发光现象, 如图 1 和图 4 所示(图中标有数值的谱峰为 Raman 谱峰). 但相应的具有同样稀土成分的变生褐钨铌矿族矿物却基本上不发光或发光很弱. 这种现象虽然给褐钨铌矿类矿物的 Raman 光谱分析带来很大的干扰, 特别是像图 1 那样 Raman 光谱峰与稀土发光谱峰混在一起的情况. 另一方面也说明了稀土发光谱是稀土矿物研究中不可忽视的重要现象. 退火结晶样品出现发光谱峰, 表明矿物从天然变生非晶态向晶态的转变过程中, 其中起敏化或猝灭作用的稀土离子的分布发生了较大的变化, 显然退火结晶过程使得 NbO_4^{3-} 基团对稀土阳离子的重新选择起到聚集稀土离子发光剂或排斥稀土离子猝灭剂的作用, 从而

使发光的强度显著增加.图 4 中 M-褐钇铈矿与 T-褐钇铈矿的稀土发光谱基本一样,但它们的精细结构的分裂情况却有些区别,前者的分裂程度要比后者高一些.这可能与它们之间的结构差异有关,即成分相同的稀土矿物,若结构不同则发光谱略有差别,正如 Imbusch 所指出^[14],振动能级将影响发光光谱.图 4 中 M-褐钇铈矿与褐钇铈矿的发光谱有很大的

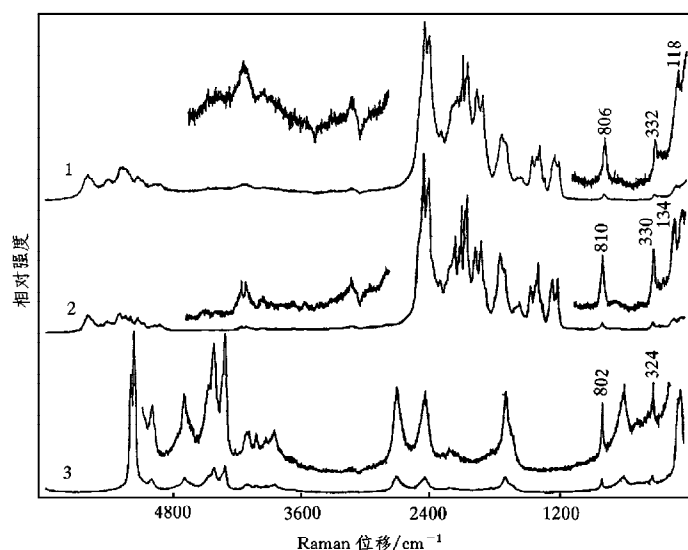


图 4 退火结晶褐钇铈矿和褐钇铈矿样品的光致发光谱和 Raman 光谱 (488.0 nm 激光线激发,图中标有数值的谱峰为 Raman 位移峰,其他为发光谱峰) 1 为 T-褐钇铈矿;2 为 M-褐钇铈矿;3 为 M-褐钇铈矿

不同,显示出晶体结构相似的矿物由于稀土离子的不同其发光谱有很大的差别,看来发光谱是表征褐钇铈矿族中不同矿物的重要实验数据.据我们最近对 11 种光谱纯 RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$) 样品的光致发光谱的测试结果,发现在 514.5 和 488.0 nm 这两种不同激光线激发下都能发光的样品只有两个,它们是 Eu_2O_3 和 Er_2O_3 . 因此估计图 1 和图 4 中的发光谱峰可能与退火结晶样品中 Eu^{3+} 和 Er^{3+} 离子的聚集有很大的关系.不过,图 4 中的稀土发光谱峰存在丰富的精细结构,非常复杂.仅凭借粗略的稀土离子能级图^[15]还很难确定发光中心的全部元素及价态,但无论如何,这其中所包含的机理是一个十分有趣的矿物物理学问题,值得深入研究.

- [1] Peng Wen-shi, Liu Gao-kui, The Atlas of the Infrared Spectra of Minerals (Science Press, Beijing, 1982), p. 123 (in Chinese).
- [2] Sun Wei-jun, Ma Feng-jun, Zhuang Shi-jie, *Scientia Geologica Sinica*, **18**(1983), 78 (in Chinese).
- [3] Guo Qi-ti, Wang Yi-xian, *Geochimica*, **2**(1973), 86 (in Chinese).
- [4] Zhang Pei-shan, Tao Ke-jie, *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **5**(1987), 1 (in Chinese).
- [5] S. D. Ross, in: The Infrared Spectra of Minerals, ed. V. C. Farmer (Mineral. Soc., London, 1974), p. 424.
- [6] S. P. S. Porto, J. F. Scott, *Phys. Rev.*, **157**(1967), 716.
- [7] W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, **A**(2)(1970), 286.

- [8] A. S. Marfunin, *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals*, trans. Cai Xiu-cheng *et al.* (Science Press, Beijing, 1984), pp. 106—164.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Fourth Edi. (John Wiley & Sons, New York, 1986), pp. 137, 138.
- [10] V. Ramakrishnan, G. Aruldas, *Infrared Phys.*, **26**(1986), 93.
- [11] Wang Pu, Pan Zhao-lu, Weng Ling-bao *et al.*, *Systematic Mineralogy* (Geological Press, Beijing, 1982), pp. 438—444 (in Chinese).
- [12] W. B. White, V. G. Keramidas, *Spectro. Acta*, **28A**(1972), 501.
- [13] Chen Hai-yan, Gan Fu-xi, *J. Chin. Ceram. Soc.*, **12**(1984), 365 (in Chinese).
- [14] G. F. Imbusch, *Luminescence Spectroscopy*, ed. M. D. Lumb (Acad. Press, London, 1978), pp. 1—89.
- [15] J. A. Koningstein, *J. Chem. Phys.*, **46**(1967), 2811.

RAMAN SPECTRA AND VISIBLE PHOTOLUMINESCENCE OF THE METAMICT FERGUSONITE GROUP MINERALS IN BAIYUNOBO

XUE LI-HUI

(Research and Test Centre of Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

GONG WEI-LIANG

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang 550002)

(Received 9 July 1997; revised manuscript received 3 November 1997)

ABSTRACT

Raman spectra of the metamict and annealing recrystallization fergusonite and brocenite, found in Baiyunobo mineral deposit in China, have been measured and discussed. The spectra give three well defined characteristic band regions. The bands in the regions 840 to 600 cm^{-1} and 340 to 280 cm^{-1} are assigned to NbO_4^{3-} tetrahedron stretching and bending vibrations, respectively. While the frequencies observed below 200 cm^{-1} are due to the external modes of the NbO_4^{3-} and lanthanide ions. The dependence of Raman frequencies on the structure and composition of the metamict and annealing recrystallization fergusonite group minerals shows that the Raman spectra are valuable for reflecting the structure distortion of the minerals. Additionally, the strong visible photoluminescence from annealing recrystallization is observed when 514.5 or 488.0 nm laser line is used as excitation source, whereas metamict fergusonite group minerals exhibit no visible photoluminescence, or weak one.

PACC: 7830; 7855; 9160

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.