

www.yskw.ac.cn

黑钨矿类质同象系列的红外光谱研究*

王玉明 季寿元

(南京大学地球科学系)

丘第荣

(南京大学现代分析中心)

主题词: 黑钨矿; 类质同象系列; 红外光谱

提 要: 本文是对黑钨矿类质同象系列研究的一个组成部分。测试结果表明在中红外区及远红外区的某些吸收谱带,其频率和强度的变化与黑钨矿中两端员组份 FeWO_4 和 MnWO_4 的相对含量有良好的线性相关关系。文中给出了频率变化的相关方程和相关图,并讨论了频率位移和强度变化的内部机制。

* 本文为科学基金资助项目。

黑钨矿是复杂的含钨氧化物矿物。在黑钨矿结构中, W^{6+} 除了与其周围四个 O^{2-} 连接外, 并与另外两个较远的 O^{2-} 连接, 形成 $[WO_6]$ 聚合八面体^[1]。但为了与“自由的” $[WO_4]^{2-}$ 四面体型络阴离子及白钨矿中 $[WO_4]^{2-}$ 孤立四面体进行对比研究, 并考虑到 $[WO_6]$ 聚合八面体中有两个 O^{2-} 与 W^{6+} 相距较远, 因而可以近似地把 $[WO_6]$ 聚合八面体看作 $[WO_4]^{2-}$ 四面体。与白钨矿中 $[WO_4]^{2-}$ 孤立四面体及“自由的” $[WO_4]^{2-}$ 四面体型络阴离子相对应, 黑钨矿中的 $[WO_4]^{2-}$ 也有四个正则振动模式^[2]。它们是: 对称伸缩振动 (ν_1)、面外弯曲振动 (ν_2)、反对称伸缩振动 (ν_3) 和面内弯曲振动 (ν_4)。

表 1 黑钨矿单矿物的化学成分

Table 1 Chemical composition of wolframite minerals

样品号	化 学 成 分 (重量%)							Fe/Fe+Mn	备注	
	FeO	MnO	WO ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	Σ			
P-7-49	5.65	17.52	74.81	0.159	0.014	0.013	98.17	0.241	化 学 分 析	
P-9-49	5.83	17.02	74.92	0.203	0.041	0.009	98.03	0.253		
P-12-49	8.27	14.49	75.61	0.381	0.026	0.036	98.81	0.360		
P-13-49	4.67	17.86	74.55	0.058	0.000	0.007	97.15	0.205		
P-14-501	7.65	15.08	74.71	0.708	0.090	0.045	98.19	0.334		
P-15-501	9.41	13.36	75.35	0.250	0.019	0.022	98.41	0.410		
P-16-501	10.14	12.51	74.56	0.577	0.129	0.045	97.96	0.445		
P-17-501	5.53	16.89	74.01	0.360	0.076	0.028	96.89	0.244		
P-18-501	10.31	12.51	75.60	0.330	0.027	0.051	98.83	0.449		
P-3-35	9.18	14.12	75.17	0.274	0.097	0.025	98.87	0.391		
P-4-35	6.70	16.76	76.23	0.169	0.039	0.009	99.91	0.283		
P-6-35	6.57	16.40	75.97	0.206	0.047	0.014	99.21	0.283		
P-7-35	7.44	15.91	75.19	0.257	0.102	0.023	98.92	0.316		
P-9-35	3.52	18.24	75.50	0.193	0.056	0.019	97.53	0.160		
P-11-35	7.08	16.16	75.08	0.125	0.018	0.014	98.48	0.302		
P-12-35	9.51	13.28	74.78	0.549	0.099	0.031	98.25	0.414		
V-140-10-1	2.45	20.29	75.41	0.204	0.007	0.003	98.36	0.107		
V-190-10-1	3.01	19.02	76.16	0.297	0.036	0.017	98.54	0.136		
V-190-10-2	3.19	19.63	75.50	0.152	0.039	0.003	98.48	0.138		
V-190-10-3	2.20	19.91	74.83	0.200	0.011	0.005	97.16	0.098		
V-190-15-2	2.47	19.82	73.62	0.303	0.020	0.005	96.24	0.110		
V-336-10-3	1.96	20.57	75.29	0.130	0.016	0.005	97.97	0.086		
H-1	21.59	1.87	74.82	0.329	0.005	0.060	98.67	0.919		
SM-34*	13.87	10.47	76.13	0.103	0.031	未测	100.60	0.567		
W-2**	0.05	21.54	76.12	0.63	—	"	98.34	0.002		电 子 探 针 分 析
KS-23-10	11.82	11.00	75.85	0.80	0.13	"	99.60	0.515		
P-5-49	15.48	7.18	76.05	0.32	0.01	"	99.04	0.607		
KS-146-3	12.59	10.35	76.00	0.42	0.05	"	99.41	0.580		
D-3-1	12.63	9.83	76.88	1.06	—	"	100.40	0.675		
SP-77	15.95	7.02	75.90	0.03	—	"	98.90	0.692		
KS-146-9	16.34	5.92	75.45	0.30	—	"	98.01	0.714		
F-1	17.52	4.00	76.46	0.13	—	"	98.11	0.803		

* 由湖南省地矿局任湘眉提供化学分析数据。 ** W-2样品产于秘鲁。

化学分析: 湖南省地矿局中心实验室化学分析室, 电子探针分析: 马鞍山矿山研究院包荣夫等。

据周佩玲^[2]研究,在黑钨矿红外光谱中, ν_1 不出现, ν_2 和 ν_3 均分裂成二个吸收频率,并分别出现在 $500-400\text{cm}^{-1}$ 和 $900-780\text{cm}^{-1}$ 波段内; ν_4 分裂为三个吸收频率,出现于 $400-230\text{cm}^{-1}$ 波段内。在 $700-500\text{cm}^{-1}$ 波段内, 690cm^{-1} 附近和 610cm^{-1} 附近的两个宽谱带是黑钨矿中 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_6$ 八面体的伸缩振动吸收,而 520cm^{-1} 附近的锐谱带则可能是 $[\text{WO}_6]$ 聚合八面体中两个较远的 O^{2-} 引起的 $\text{W}-\text{O}$ 伸缩振动吸收。 $230-100\text{cm}^{-1}$ 波段内的谱带吸收强度随黑钨矿成分变化较大,是 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_6$ 八面体弯曲振动引起的吸收。

注意到在前人的研究中^[1-4],对整个黑钨矿类质同象系列的红外光谱特征缺少系统的分析比较。因此研究随黑钨矿组成成分中 $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mn}$ 比值的变化,黑钨矿的红外光谱中各振动吸收频率和吸收强度的变化规律是本文的目的所在。

实验中所用黑钨矿样品,绝大多数均采自赣、湘、浙三省的不同钨矿区,仅一个接近于纯 MnWO_4 的样品是选用实验室中收藏的秘鲁标本。

样品的化学成分主要由化学分析法求得,少数样品因数量少或其它原因,采用了电子探针分析结果。样品的化学成分列于表1中。分析结果表明:这些样品的 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sc_2O_3 的含量均很低,其总量均小于1.1%,可称为一般的黑钨矿。只有当黑钨矿中 Nb 、 Ta 等含量较高,才称为异常黑钨矿,含量特高者甚至可被命名为新种矿物^[5]。本文所讨论的仅限于一般的黑钨矿,异常黑钨矿因限于材料,未进行研究。

样品的红外光谱是室温下在FT-170SX型傅里叶变换红外光谱仪上分波段($2000-400\text{cm}^{-1}$ 及 $400-100\text{cm}^{-1}$)测量的。所有粉末样品的颗粒大小相同。在中红外区采用 KBr 压片法,在远红外区采用石蜡油糊状法制片。

一、黑钨矿类质同象系列在中红外区吸收光谱的特征

图1是不同成分黑钨矿在中红外区的吸收光谱图,表2中列出了各振动吸收的频率。很明显,不同成分的黑钨矿,其红外吸收光谱图在中红外区均极为相似,但振动吸收频率却随着 $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mn}$ 比值的变化而变化。图2a和2b分别是黑钨矿钨氧多面体的面外弯曲振动 ν'_2 和反对称伸缩振动 ν'_3 的吸收率与 $x(\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mn})$ 值的关系图,相关性良好,计算所得的相关方程和相关系数如下:

$$\nu'_2 = 456.9 + 8.300x \quad \gamma = 0.976 \quad N = 24$$

$$\nu'_3 = 870.4 - 6.054x \quad \gamma = -0.972 \quad N = 24$$

仔细分析这些振动吸收的强度变化时,可以看出 ν'_3 的变化很微弱,但 ν'_2 却有着随 x 值的减小而增强的趋势。

在 $526-513\text{cm}^{-1}$ 波段内的振动吸收与 ν'_2 的变化情况相类似,随着 x 值的增大该振动吸收的频率也有向高波数方向偏移的趋向,最大偏移幅度可达 13cm^{-1} 。同时,吸收强度也略有随 MnWO_4 含量的增加而增强的趋势。

在 $750-580\text{cm}^{-1}$ 波段内的吸收谱带,由两个宽的振动吸收组成,其中 610cm^{-1} 附近的一个振动吸收强度稍大。在钨锰矿端员,吸收谱带为较锐的谱带;而在钨铁矿端员,振动吸收已宽化。 690cm^{-1} 附近振动吸收的强度变化较大,随 x 值增加,强度趋于减弱,当接近钨铁矿端员组份时,吸收峰即转化成一個拐点。

表 2 不同成分黑钨矿的中红外区吸收频率(cm^{-1})Table 2 Frequencies of wolframites with various compositions in the range of $400-1200 \text{ cm}^{-1}$

样品号	FeO	MnO	x	ν_3'	ν_3''					ν_2'	ν_2''	
W ₂	0.05	21.53	0.002	870.1	808.2	682.9	607.5			513.0	456.9	422.7
V-336-10-3	1.96	20.57	0.086	870.1	809.0	696.3	612.5			517.3	457.6	422.6
V-140-10-1	2.45	20.29	0.107	870.4	811.6	697.0	611.9			517.4	457.6	
V-190-15-2	2.47	19.82	0.110	869.3	810.3	694.8	612.7			513.7	457.1	422.2
P-8-49	3.00	19.80	0.130	869.2	811.4		611.0			517.3	457.9	422.4
V-190-10-1	3.01	19.07	0.135	869.6	811.9	675.8	608.1			515.3	458.6	423.3
P-9-35	3.52	18.24	0.160	869.1	812.0	698.0	609.1	667.8		517.5	458.9	422.2
P-11-49	3.93	18.64	0.172	869.6	813.1	703.6	607.6	668.0		517.8	459.1	422.2
P-7-49	5.65	17.52	0.242	869.2	812.3	696.9	610.9	667.8		519.0	459.0	421.5
P-6-35	6.57	16.40	0.283	868.8	811.6	697.6	611.3			519.1	459.4	422.5
P-4-35	6.70	16.76	0.283	868.6	811.8		609.4	667.6		519.5	459.4	421.4
P-11-35	7.08	16.16	0.302	868.6	811.8		609.8	667.7		519.1	459.9	420.9
P-14-501	7.65	15.08	0.335	868.4	811.3		613.8	668.6		518.7	459.3	422.2
P-12-49	8.27	14.49	0.360	868.7	812.6	695.9	611.4	668.0		521.7	459.4	421.2
P-3-35	9.18	14.12	0.391	868.0	811.7	682.9	610.9			522.3	459.6	
P-12-35	9.51	13.28	0.414	867.8	812.2	682.9	609.6			519.9	460.0	421.5
P-16-501	10.14	12.51	0.445	867.4	812.6	682.4	613.5			519.4	460.5	422.2
P-18-501	10.31	12.51	0.449	868.0	812.0		611.9	667.9		522.2	460.9	422.1
P-5-49	13.63	8.71	0.607	867.3	811.2		613.8	668.5		519.4	462.2	422.7
SM-37	14.01	8.64	0.616	866.5	804.5		614.0			520.8	461.3	
SP-77	16.00	7.02	0.692	865.9	809.2		613.4	672.8		523.0	463.7	417.4
F-2	17.27	4.10	0.806	866.0	807.1		612.8			525.7	464.0	
F-1	17.52	4.25	0.803	866.0	799.0	690.9	614.8			526.5	463.7	
H-1	21.59	1.87	0.919	864.0	813.2		614.7			525.9	464.1	

二、黑钨矿类质同象系列在远红外区吸收光谱的特征

在频率低于 400cm^{-1} 的远红外区,不同成分黑钨矿的吸收光谱见图3,各振动吸收的频率列于表3。在远红外区有三个吸收谱带,一个在 $>240\text{cm}^{-1}$ 区,其中以 250cm^{-1} 附近的振动吸收最为特征;一个在 $<160\text{cm}^{-1}$ 区,二者之间是第三个谱带。兹分述如下:

250cm^{-1} 附近的振动吸收是由钨氧多面体的面内弯曲振动 ν_4'' 引起的,显然它随x值的增大而向高波数方向偏移,其相关方程和相关系数如下(见图4):

$$\nu_4'' = 249.6 + 6.645x \quad \gamma = 0.976 \quad N = 12$$

150cm^{-1} 附近的振动吸收是由 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_6$ 八面体的弯曲振动引起的,随着x值的增大,其吸收强度衰减得十分明显,当成分接近于纯钨铁矿端员时,几乎变成了一个拐折。与此同时,吸收频率也向高波数方向偏移。因而该振动吸收的频率变化和强度变化显著地反映了黑钨矿成分的变化。吸收频率与成分x呈良好的线性关系,其相关方程和相关系数如下(图4):

$$y_1 = 144.6 + 7.484x \quad \gamma = 0.984 \quad N = 12$$

其中 y_1 代表吸收频率。

在 $240-160\text{cm}^{-1}$ 波段内,有两个显著的振动吸收,分别出现在 210cm^{-1} 附近和 190cm^{-1}

图 1 不同成分黑钨矿的中红外区吸收光谱图

Fig. 1 IR spectra of wolframites with various compositions in the range of 400-1200 cm^{-1}

- 1— W_2 ($x = 0.002$); 2—V-336-10-1 ($x = 0.086$);
- 3—V-190-10-1 ($x = 0.135$); 4—P-7-49 ($x = 0.242$);
- 5—P-14-501 ($x = 0.335$); 6—P-16-501 ($x = 0.445$);
- 7—SM-37 ($x = 0.616$); 8—KS-146-3 ($x = 0.685$);
- 9—KS-146-9 ($x = 0.714$) 10—F-2 ($x = 0.806$)

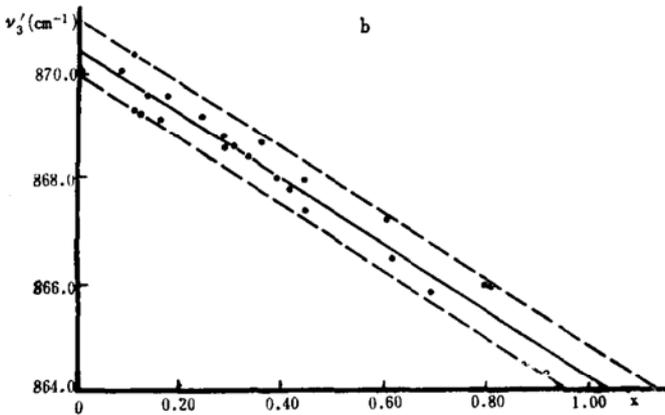
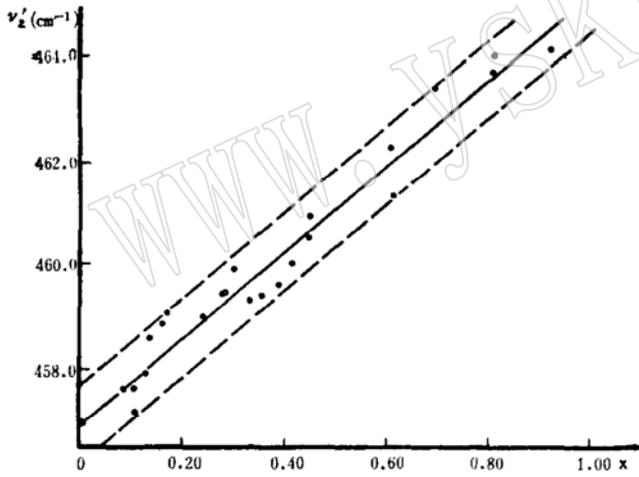
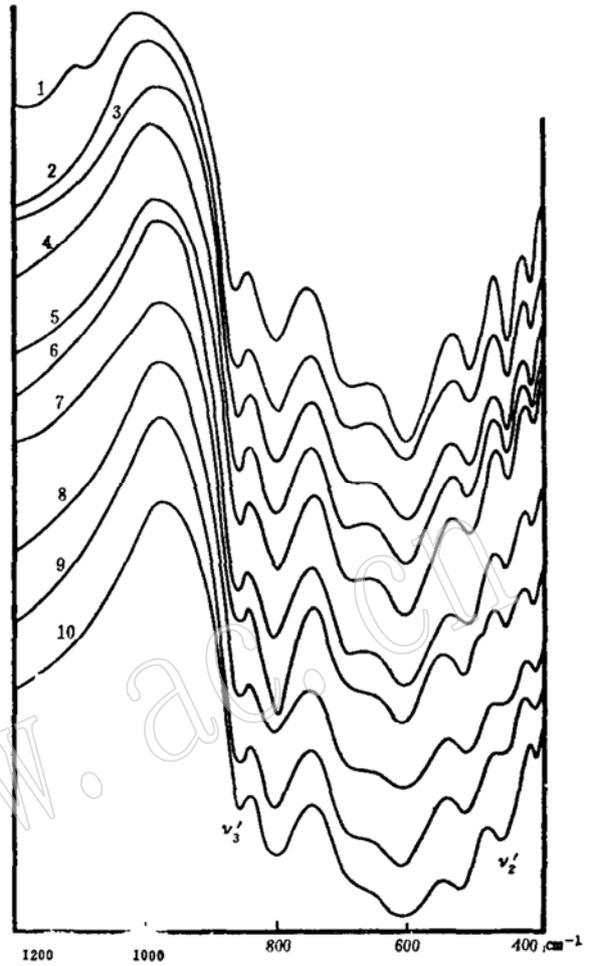


图 2 a. 频率 ν'_2 与 x 的关系图

b. 频率 ν'_3 与 x 的关系图

Fig. 2 a. The relation between ν'_2 and x

b. The relation between ν'_3 and x

表3 不同成分黑钨矿的远红外区吸收频率(cm^{-1})
 Table 3 Frequencies of wolframites with various compositions in the range of
 100-400 cm^{-1}

样品号	FeO	MnO	x	ν_1'	ν_2''		ν_4'''				
W ₂	0.05	21.53	0.002	349.1	322.4	283.3	249.3	207.0	185.4	144.4	111.0
V-336-10-3	1.96	20.57	0.086		331.5	285.0	249.9	208.3	183.8	144.9	111.0
V-140-10-1	2.45	20.29	0.107	346.6	331.0	284.4	251.0	208.7	184.9	146.0	112.0
P-8-49	3.00	19.80	0.130		326.4	284.0	251.1	208.6	185.5	145.8	112.5
P-14-501	7.65	15.08	0.335	346.5	330.8		251.8	209.8	191.6	147.0	113.5
P-12-49	8.27	14.49	0.360	354.9	328.3		252.0	209.9	191.8	147.6	
P-16-501	10.14	12.51	0.445	352.3	331.2		252.1	211.0	191.3	147.3	114.2
P-18-501	10.31	12.51	0.449	353.9	329.3	285.0	252.1	211.3	192.2	148.1	114.0
P-5-49	13.63	8.71	0.607	353.8	322.5	284.0	253.2	212.6		149.3	114.0
F-1	17.52	4.25	0.803		319.7		255.7		202.8	151.3	
F-2	17.27	4.10	0.806	348.2	318.0		255.2		199.8	150.8	
H-1	21.59	1.87	0.919	354.5	319.3		255.5	216.2	204.3	150.9	114.0

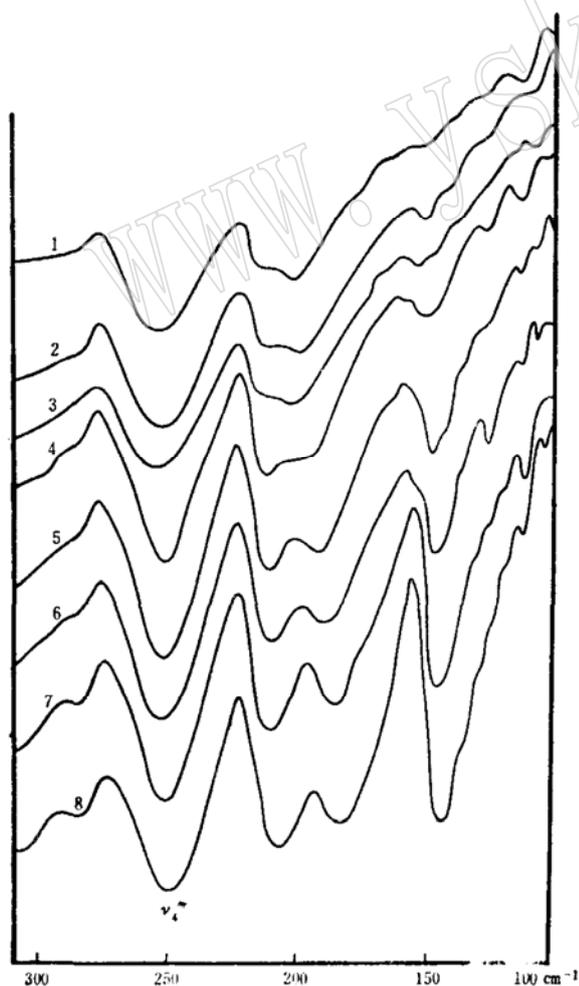


图3 不同成分黑钨矿在远红外区的吸收光谱图
 Fig. 3 IR spectra of wolframites with various
 compositions in the range of 100-400 cm^{-1}

1—H-1(x = 0.919); 2—F-2(x = 0.806);
 3—F-1(x = 0.803); 4—P-5-49(x = 0.607);
 5—P-18-501(x = 0.449); 6—P-14-501(x = 0.335);
 7—V-336-10-3(x = 0.086); 8—W₂(x = 0.002)

附近。整个谱带的吸收强度随 x 值的加大有逐渐减弱的趋势，吸收频率也随之向高波数方向偏移，但以 190cm^{-1} 附近的振动吸收偏移幅度较大，从而导致两振动吸收峰的逐渐靠近。就强度而言， 210cm^{-1} 附近的振动吸收，其强度减弱程度更为明显，致使整个谱带的形态随黑钨矿成分的变化而有规律地变化（图 3）。在钨锰矿端员，频率较大的振动吸收强度较大，而到了钨铁矿端员，则变到小于另一个振动吸收的强度，其强度减弱明显，甚至可看作一个拐折。

两个振动吸收的频率与 x 值之间的相关性仍然良好，也呈线性相关，其相关方程及相关系数如下（图 4）：

$$y_2 = 207.1 + 9.279 x \quad \gamma = 0.988 \quad N = 10$$

$$y_3 = 182.6 + 23.229x \quad \gamma = 0.990 \quad N = 11$$

其中 y_2 、 y_3 代表吸收频率。

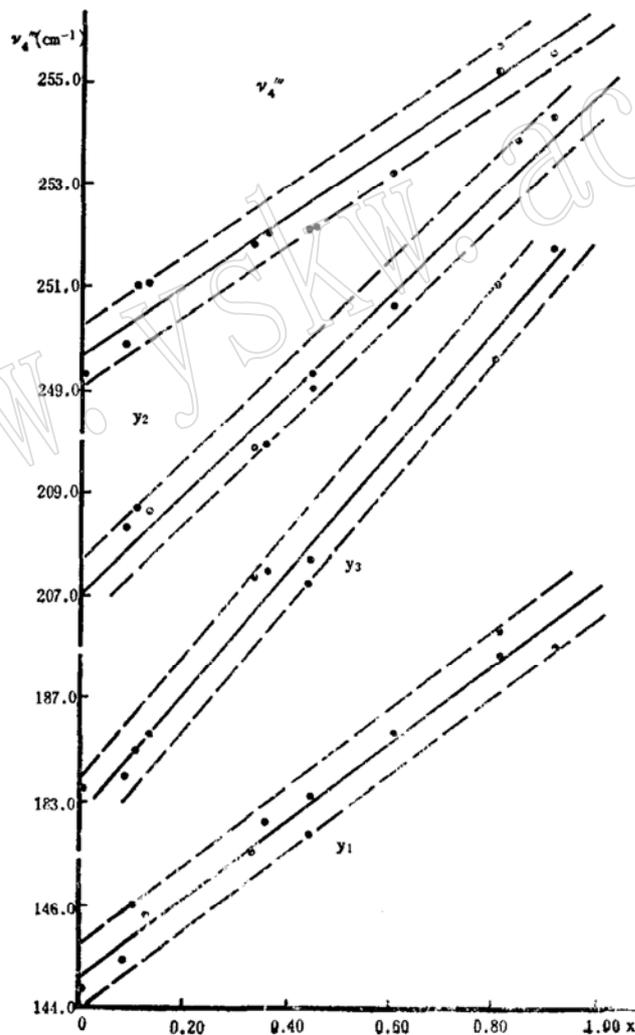


图 4 振动吸收频率 ν_4 、 y_1 、 y_2 及 y_3 与成分 x 的关系图

Fig. 4 The relation between x and oscillation absorption frequencies ν_4 , y_1 , y_2 and y_3

三、讨 论

从以上分析可以发现,黑钨矿中 $[\text{WO}_6]$ 聚合八面体的振动模式随黑钨矿类质同象成分 $\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mn}$ 的变化,既无振动吸收的增减,也无明显的强度变化,而仅出现频率位移,表明从钨锰矿到钨铁矿, $[\text{WO}_6]$ 聚合八面体的对称性没有变化,只是 $\text{W}-\text{O}$ 距离有所改变。 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_6$ 八面体振动模式的变化则比较复杂,随成分 x 的变化,不仅出现频率位移,而且强度变化也非常明显。

由于 Fe 、 Mn 原子质量比较接近,因而“质量效应”对频率位移的影响可以忽略。 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 离子半径的差异(分别为 0.74 \AA 和 0.80 \AA)即“阳离子效应”^[1]对钨氧多面体振动模式的吸收频率位移起着主要作用。随着黑钨矿晶格中较小的 Fe^{2+} 离子增加,黑钨矿晶胞逐渐收缩^①, $\text{W}-\text{O}$ 之间的距离也相应缩短,从而使钨氧多面体的振动频率逐渐增大。值得注意的是“阳离子效应”并不对钨氧多面体的每一振动吸收都有影响,例如伸缩振动 ν_1^s 及弯曲振动 ν_2^s 、 ν_3^s 、 ν_4^s 随着成分变化并不表现出线性变化的关系, ν_2^s 和 ν_3^s 几乎不变,而 ν_1^s 和 ν_4^s 则当 $x=0.5$ 左右时,频率较大。这说明钨氧多面体中的几组 $\text{W}-\text{O}$ 距离随成分的变化并不一致。

$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_6$ 八面体振动的吸收频率随 x 值的增大向高波数方向位移也是由“阳离子效应”引起的。而振动吸收的强度变化可能与八面体的对称性不一致有关。黑钨矿属单斜晶系,空间群 $C_{2h}^2-P2_1/c$; $Z=2$,一般情况下晶胞参数 $\beta > 90^\circ$,但在 $x > 0.9$ 的钨铁矿端员, β 恒等于 90° ,也即属假正交晶系,而随着 x 值的变小, β 线性增大^②。因此有理由推测 FeO_6 八面体具有比 MnO_6 八面体高的对称性,因而 MnO_6 八面体具有比 FeO_6 八面体更多的振动吸收和简并分裂。据此,可以认为 $750-580\text{cm}^{-1}$ 波段及 $240-160\text{cm}^{-1}$ 波段内吸收谱带的变化是由于 FeO_6 八面体的简并振动到 MnO_6 八面体时已发生分裂造成的,表现为在钨铁矿端员出现的近乎单一宽谱带到钨锰矿端员已变为两个分开的锐谱带。而 150cm^{-1} 附近的吸收谱带则可以认为是 MnO_6 八面体振动引起的新谱带,在 FeO_6 八面体的振动中没有相应的谱带。该振动吸收的强度随 x 值增大表现为线性衰减(见图3),表明它与黑钨矿晶体中 MnO_6 八面体的相对含量线性正相关。这种线性关系也反过来说明了这个吸收是由 MnO_6 八面体的振动引起的。

室内实验工作时,曾得到姜善根和钱汉东二位老师的帮助,文中附图是郑意春同志代为清绘的,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] V. C. 法默, 1982, 矿物的红外光谱, 应育浦等译, 科学出版社, 第86, 221, 338, 341, 348, 412, 414页。
- [2] 周佩玲, 1984, 赣南钨矿床中黑钨矿和白钨矿的红外吸收光谱, 矿物学报, 第4期, 第319—322页。
- [3] Clark, G. M. and Doyle, W. P., 1966, IR spectra of anhydrous molybdates and tungstates. *Spectrochim. Acta*, vol. 22, pp. 1441-1447.
- [4] Brown, R. G., Denning, J., Hallett and Ross, S. D., 1970, Forbidden Transitions in the IR spectra of tetrahedral anions—VIII, spectra and structures of molybdates, tungstates and periodates of the formula MXO_4 , *Spectrochim. Acta*, vol. 26A, pp. 963-970.

① 王玉明、季寿元、丘第荣, 黑钨矿类质同象系列的X射线研究, 待刊。
 ② 王玉明, 1986, 黑钨矿的矿物学和矿物物理研究(硕士论文)。

〔5〕 汪苏、马喆生、彭志忠, 1987, 铌黑钨矿(Wolframioxiolite)的晶体结构。科学通报, 第8期, 第610—612页。

IR Spectrometric Studies on the Isomorphous Series of Wolframite

Wang Yuming Ji Shouyuan

(Department of Earth Science, Nanjing University)

Qiu Dirong

(Modern Material Analysis Centre, Nanjing University)

Key words: wolframite, isomorphous series, IR spectrum

Abstract

This paper is a part of systematic studies on the isomorphous series of wolframite. The experimental results show that the frequencies and the adsorption intensity of several absorption bands of the wolframite exhibiting in the region of medium and far IR spectra are linearly varied with respect to the relative contents of FeWO_4 and MnWO_4 . The correlation regression equations as well as diagrams between frequencies and $x(\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mn})$ are given in the paper, and the reason for the frequency change and the absorption intensity change with respect to x has been discussed.