张然,许虹,李梅梅.稀有矿物天津蓟县锰方硼石振动光谱特征研究[J].岩矿测试,2018,37(2):139-145. ZHANG Ran, XU Hong, LI Mei-mei. Vibrational Spectroscopy Characteristics of Rare Mineral Chambersite in Jixian of Tianjin, China [J]. Rock and Mineral Analysis,2018,37(2):139-145. 【DOI: 10.15898/j. cnki. 11-2131/td. 201703160034】

稀有矿物天津蓟县锰方硼石振动光谱特征研究

张然,许虹*,李梅梅

(中国地质大学(北京)地球科学与资源学院,北京 100083)

摘要: 锰方硼石是一种罕见的锰氯硼酸盐矿物(Mn₃B₇O₁₃Cl),天津蓟县锰方硼石矿床是世界上唯一一个 锰方硼石矿床,该地锰方硼石矿物粒度细小(50~300 nm),与美国锰方硼石存在明显差别。目前涉及我国 锰方硼石的研究较少,为了探究稀有矿物蓟县锰方硼石矿物学和材料学特征,本文对其进行振动光谱和高温 拉曼光谱研究。常温振动光谱结果表明,蓟县锰方硼石与美国锰方硼石各主要谱带归属一致,但峰位整体上 表现为向高频方向偏移且谱峰宽、强度小。高温拉曼光谱显示,随着温度升高,谱带向低频方向偏移,位移距 离随温度升高呈现先增大后减小的趋势,且在680~687 K 处位移距离出现转折。蓟县锰方硼石粒度细小是 造成上述谱峰变化的主要原因。本文运用高温拉曼技术对粒度极为细小的锰方硼石进行测试分析,研究其 谱峰变化与相变的关系,实验证明高温拉曼光谱可以作为研究矿物相变的一种有效手段。 关键词: 锰方硼石; 红外光谱法; 高温拉曼光谱法; 矿物相变

要点:

(1) 锰方硼石是一种稀有矿物,天津蓟县有世界上唯一的锰方硼石矿床。

(2) 运用振动光谱法研究蓟县锰方硼石矿物学特征。

(3) 中国锰方硼石谱带的宽度和强度与美国锰方硼石不同。

(4) 首次应用高温拉曼光谱技术探究矿物相变。

中图分类号: P578.93; P575.4 文献标识码: A

锰方硼石 ($Mn_3B_7O_{13}Cl$)^[1]是一种罕见的锰氯 硼酸盐矿物,属斜方晶系,空间群 C2v – Pca,硬度为 7,相对密度为 3.48^[2],是自然界中发现的继铁方硼 石之后的第二种方硼石的衍生物。1957 年,锰方硼石 首次发现于美国德克萨斯州钱伯斯郡(Chambers)盐 丘的卤水中,以产地命名为 Chambersite^[3]。该地产 出的锰方硼石自形程度较高,多呈假四面体,粒度 0.5~1.5 mm^[4]。天津蓟县锰方硼石矿床发现于 20 世纪 70 年代初,是世界上唯一一个独立成矿的锰方 硼石矿床^[5]。该矿床属于海相蒸发成因,受后期热 液改造作用,硼的来源与火山喷发有关^[6];合成实 验表明锰方硼石形成于高盐度、高 B、Mn 和 Mg 的 酸性厌氧环境下,形成温度大于 110℃,pH 在 5.2~ 7.5 之间^[2,7-8]。2014 年 Frost 等^[9]对产于美国锰方 硼石的振动光谱进行了谱带归属研究,并对拉曼和 红外光谱的振动特征进行了对比,但天津蓟县锰方 硼石与美国钱伯斯郡卤水中的锰方硼石存在明显不 同。前人已对蓟县锰方硼石矿物的成因、产状及形 成环境等方面开展了研究,而目前关于蓟县锰方硼 石矿物学和光谱学方面研究的报道很少且均完成于 十几年前,高温拉曼光谱方面的研究尚未见报道。

为探究在具有全球特殊成矿意义的天津蓟县锰 方硼石矿物学特征及其与美国锰方硼石的异同,本 文对天津蓟县锰方硼石进行了常温拉曼光谱、红外 光谱测试,拟进一步丰富和完善锰方硼石矿物学特 征的研究成果;首次运用高温拉曼光谱对此矿物进 行测试,分析温度对矿物拉曼光谱的影响,探索高温 拉曼技术在极细粒矿物测试和矿物相变研究中的指 导意义,以期为矿物特性研究探索一种新的测试 手段。

收稿日期: 2017-03-16;修回日期: 2018-02-01;接受日期: 2018-03-16

作者简介:张然,硕士研究生,矿物、岩石、矿床专业。E-mail: rayna_zhang@126.com。

通信作者:许虹,博士,教授,主要从事成因矿物学与找矿矿物学研究。E-mail: hongxu88@126.com。

1 实验部分

1.1 样品选取和制备

取天津蓟县锰方硼石矿床中矿体部位样品进行 测试。红外光谱样品由人工挑选纯净锰方硼石矿物 颗粒,研磨至200目以下的粉末样品进行测试;拉曼 光谱样品为厚0.03 mm的矿石薄片,本研究共对 9件薄片进行原位拉曼光谱分析。

1.2 实验仪器和测试条件

红外光谱分析:实验在北京大学地球化学实验 室完成,分辨率4 cm⁻¹;光斑面积150 μm×150 μm。实验过程中,先采集背景图像,去背景之后对 样品粉末进行扫描,扫描区间为4000~400 cm⁻¹。

拉曼光谱分析:实验在武汉大学完成,测试使用的是 LabRam HR 激光共焦显微拉曼光谱仪,激发波长为 633 nm,扫描区间为 100~3500 cm⁻¹。

高温拉曼光谱分析:实验在上海大学分析测试 中心进行,测试使用的是 SU – HTRS(T/S)型号高 温拉曼光谱仪,焦点直径 1 µm⁻¹,配备了显微冷热 台以便升降温度,扫描区间为 100 ~ 4000 cm⁻¹。实 验过程中,平均升温速率为 10℃/min,每个测量温 度点上恒温保持 15 min,测试连续累加 40 次,以保 证最终的测试结果具有足够好的强度用于后期的分 析研究。

2 结果与讨论

天津蓟县锰方硼石矿石呈团块状或斑点状结构 (图1a),锰方硼石主要以球粒状或花瓣状集合体形 式出现,集合体粒径1~5 mm;单个矿物粒度仅50 ~300 nm(图1b),不见自形晶。蓟县锰方硼石矿物

> a 1 2 3 4 5 cm

图1 锰方硼石矿石手标本及扫描电镜照片

Fig. 1 Rock samples and SEM/EDM photos of Chambersite from Jixian, Tianjin

粒度细小、自形程度差,与数据库中产状自形且粒度 5 mm^[9]的锰方硼石明显不同。

2.1 蓟县锰方硼石红外光谱特征

锰方硼石属方硼石族架状硼酸盐亚类,结构中同时存在[BO₄]四面体和[BO₃]三角形两种结构骨架,二者互相连接,结构复杂。此前未见我国锰方硼石红外光谱资料。

测试得到的天津蓟县锰方硼石矿物红外光谱谱 图,其主要峰值有:1402、1345、1153、1052、984、944、 920、899、869、847、820、770、702 和 685 cm⁻¹等,对 照前人对方硼石族矿物的研究成果^[10],认为其中 2300~2500 cm⁻¹代表水的振动,1402、1345 cm⁻¹代 表 BO₃非对称振动;1153、1052、984 cm⁻¹代表 M— OH 面内弯曲振动和 BO₄非对称振动;944、920、899、 869 cm⁻¹代表 BO₃ 对称振动;847、820、770、702 cm⁻¹代表 BO₄对称振动和 M—OH 面内弯曲振动; 685 cm⁻¹代表 BO₃或 BO₄的弯曲振动。样品红外光 谱振动谱带见图 2a,为使主要振动区间内的小峰显 示清楚,将 1600~400 cm⁻¹区间单独放大,见图 2b。

蓟县锰方硼石与方硼石红外光谱^[11]形态上基本一致,仅主要谱峰的出现位置和强度上有细微差别:锰方硼石谱带均向低频区移动了10~20 cm⁻¹。 谱形相似可以认为是由于其二者均含有[BO₃]和 [BO₄]阴离子基团,金属阳离子的相对原子质量不 同以及键长的差别导致了二者谱带位置略有位移。

2.2 蓟县锰方硼石拉曼光谱特征

2.2.1 实验结果与谱带归属

通常,在硼酸盐中拉曼光谱主要在[BO₃]和 [BO₄]基团相关振动处出现强峰。本研究尝试对天



— 140 —



图 2 天津蓟县锰方硼石红外光谱(a: 4000~400 cm⁻¹, b: 1600~400 cm⁻¹)

Fig. 2 The infrared spectra of Chambersite from Jixian, Tianjin ($a: 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, $b: 1600 - 400 \text{ cm}^{-1}$)

津蓟县锰方硼石拉曼光谱研究,与数据库对比,探讨 我国锰方硼石特征和意义。

测试得到的蓟县锰方硼石矿物拉曼光谱谱图, 主要有 12 个谱带:1611、1468、1303、1231、1189、 1116、920、836、662、643、600 和 404 cm⁻¹。其中 1611 cm⁻¹代表 H₂O 弯曲模式振动;1468、1303 cm⁻¹ 为[BO₃]的非对称振动;1231、1189、1116 cm⁻¹为 BOH 面内弯曲;920、836 cm⁻¹为[BO₃]的对称振动; 662、643、600、404 cm⁻¹为[BO₃]或[BO₄]弯曲振动。 所有样品均在 660 cm⁻¹处振动强度最大,代表着阴 离子基团的内振动。

2.2.2 谱带特征与对比讨论

蓟县锰方硼石拉曼光谱与美国钱伯斯郡锰方硼 石光谱相比,总体上光谱形态相似,主要谱峰的位置 上大致相同,属于同一振动归属。但蓟县锰方硼石 主要谱峰强度差、半高宽较大,谱图不够清晰,部分 小峰不突出,谱图基线整体较高(图 3a)。通常随着 矿物粒径的减小,会使拉曼光谱出现谱峰半高宽增 大,峰的对称性和强度降低,并向高频方向偏移等现 象。天津蓟县锰方硼石粒度细小和结晶度差是造成 上述谱峰变化的主要原因。

锰方硼石属于方硼石族矿物,该族主要包括:方 硼石 (Boracite): Mg₃ [B₃ B₄ O₁₂] OCl, 铁方硼石 (Ericiate): Fe₂ 「B₃ B₄ O₁₂] OCl, 锰 方 硼 石 (Chamberite): Mn₃ [B₃B₄O₁₂]OCl 和菱铁锰方硼石 (Congolite): $(Fe^{2+}, Mg, Mn)_3 [B_3 B_4 O_{12}] OCl^{[12-13]}_{\circ}$ 本族矿物的主要结构骨干基本相同,仅阳离子成分 不同。为了更好地观察锰方硼石与本族其他矿物在 结构上的差异,将天津蓟县锰方硼石的实验数据与 在 RRUFF 数据库中获得的方硼石族矿物在波长为 633 nm 处的拉曼数据进行对比。由于数据来源不 同,对数据进行标准化后成图(图 3b~d)。由对比 可见,不同矿物间存在一定差别,其不同的部分可以 认为是由阳离子或水含量不同所致;在方硼石族矿 物的晶体中,硼氧骨干间原子的结合力最强,因此所 有该族矿物的拉曼光谱在 660~600 cm⁻¹区间均存 在一到两个强度最强的波峰,其代表着[BO₃]或 [BO₄]弯曲振动,即该族矿物共有的配位阴离子团 的内振动。

实验结果表明,拉曼光谱在对称和弯曲振动处 的谱带强度均较大,且与红外光谱在相同归属处谱带 的振动强度互补,故将二者结合起来可以更好地进行 观察研究,二者主要谱带位置、强弱和归属见表1。

表 1 天津蓟县锰方硼石拉曼、红外光谱振谱带动归属对比

Table 1 A comparison of the infrared and Raman spectra of Chambersite from Jixian, Tianjin

	· · · · ·		•
频率范围(cm ⁻¹)	拉曼谱带(cm ⁻¹)	红外谱带(cm ⁻¹)	谱带归属
3600 ~ 3000	_	_	OH 或 H ₂ O 伸缩振动
1660 ~ 1600	1611(强)	_	H ₂ O弯曲振动
1500 ~ 1300	1467,1302	1402,1345(强)	BO3非对称振动
1300 ~ 1000	1231,1189,1115(强)	1153,1052	M—OH 面内弯曲振动
1100 ~950	振动不明显	1153,1052,984,(强)	BO4非对称振动
950 ~ 850	920(较强)	944,920,899,869 (弱)	BO3对称振动
850 ~ 700	830(较强)	847,820,770,702(弱)	BO ₄ 对称振动,M—OH 面内弯曲振动
$700 \sim 400$	661,642,601,404(强)	685(弱)	BO3、BO4的弯曲振动



图 3 蓟县锰方硼石与美国锰方硼石(a)、方硼石(b)、菱铁 锰方硼石(c)和特朗巴斯石(d)拉曼光谱对比图

Fig. 3 The Raman spectra of Chambersite from Jixian and USA (a), Boracite (b), Cogolite (c) and Trembathite (d)

2.3 蓟县锰方硼石高温拉曼光谱特征

2.3.1 高温拉曼光谱实验结果

高温加热有助于锰方硼石矿物晶体生长,其晶 形、粒径也随之发生变化^[14-15],运用高温拉曼光谱 技术有助于对锰方硼石光谱随温度的变化进行研 究,从而探究该技术在矿物测试分析中的意义。

前人合成实验的研究表明,锰方硼石在 683 K (410℃)左右锰方硼石发生相变,由斜方晶系转变为 等轴晶系^[5]。为了探究天津蓟县锰方硼石随温度发 生的结构变化和相变转换温度,本研究选定的测试温 度分别为:383、523、674、676、678、680、682、684、686、 688、740 和 813 K,且在 674 ~ 688 K 区间设置了较为 密集的温度梯度。高温拉曼光谱测试结果(图 4a)显 示,随着温度的升高,拉曼光谱谱带均向低频方向移 动,并且移动距离表现出一定的规律,说明不同振动 对温度的敏感程度不同;与美国锰方硼石的常温拉曼 光谱进行对比(图 4b),发现温度升高至 383 K 时二 者的峰高、峰位及峰的形态最为接近,说明蓟县 锰方硼石的结晶温度低于美国锰方硼石。

2.3.2 高温拉曼光谱结果讨论

高温拉曼谱峰强度和半高宽的变化主要是由于 锰方硼石矿物在高温下晶体生长、粒度增大所导致 的。为了研究谱峰位移随温度的变化规律,探索谱 峰位移与相变之间的关系,统计293~740 K 温度下 几个主要谱峰的频移距离并进行线性拟合,发现在 高温下锰方硼石所有的拉曼谱带都向低频方向移 动,其中662 cm⁻¹处的谱带移动距离最大,平均移 动了 10 cm⁻¹,最多可达 21 cm⁻¹;在 1131 cm⁻¹和 599 cm⁻¹处偏移距离最小,平均仅为3 cm⁻¹,说明 662 cm⁻¹ 处的谱带有着较强的温度效应, 而 1131 cm⁻¹和 599 cm⁻¹处的谱带对温度效应最不敏感。 将 293~740 K 温度区间的谱带移动距离进行统计, 可见在此温度范围内,各谱峰的频移距离趋势均出 现转折。用直线拟合谱位变化,可以发现几个主要 谱峰的拟合直线均在680~687 K之间存在交点(图 4c),这与前人^[5]所得到的相转变温度(683 K)相 当,推测高温拉曼光谱测试也可以作为研究矿物相 变的一种有效手段。

3 结论

运用红外光谱、拉曼光谱技术对粒度极为细小 的天津蓟县锰方硼石进行测试,得到了主要谱峰及 其归属。研究表明,蓟县锰方硼石的拉曼光谱、红外 光谱各主要谱带归属与前人研究结果一致,在相同 归属处的红外光谱与拉曼光谱谱带的振动强度互 补。蓟县锰方硼石的拉曼光谱与美国锰方硼石的区 别主要表现为峰位整体上向高频方向偏移且谱峰 宽、强度小。本研究丰富了我国锰方硼石数据,填补 了数据库中尚存的部分空白。



a一锰方硼石高温拉曼光谱图;b—蓟县锰方硼石高温(110℃)拉曼光谱与美国锰方硼石常温拉曼光谱对比图;c—293~740 K 温度区间谱带 位置与温度关系图。

图4 蓟县锰方硼石高温拉曼光谱谱图(a, b)和主要谱峰拟合曲线(c)

Fig. 4 High-temperature Raman spectra (a, b) and fitting curves of spectral peaks (c) of Chambersite from Jixian, Tianjin

运用高温拉曼光谱技术对蓟县锰方硼石进行测试,结果显示随着温度升高,锰方硼石谱带向低频方向偏移,位移距离随温度升高呈现先增大后减小的趋势,且在680~687 K处位移距离出现转折,与前人所得相变温度相似。由此也证明,高温拉曼光谱技术可以作为研究矿物相变的一种有效手段。

4 参考文献

- [1] 肖成东,张静,张宝华,等. 天津蓟县锰方硼石矿床
 [J]. 地质调查与研究,2007,30(3):186-191.
 Xiao C D,Zhang J,Zhang B H, et al. Chambersite deposit in Jixian, Tianjin [J]. Geological Survey and Research, 2007,30(3):186-191.
- [2] 肖荣阁,大井隆夫,侯万荣,等.天津蓟县硼矿床锰方 硼石矿物的硼同位素研究[J].现代地质,2002,16
 (3):270-275.

Xiao R G, Tako O, Hou W R, et al. Boron isotopic composition of Dongshuichang Chambersite deposit, Jixian, Tianjin, China [J]. Geoscience, 2002, 16 (3): 270-275.

 [3] 王秋舒,许虹,高燊,等.稀有矿物锰方硼石的合成及 其矿床地质意义[J].地学前缘,2013,20(3):123-130.

Wang Q S, Xu H, Gao S, et al. Synthesis of the rare mineral Chambersite and its ore deposit geological significance [J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(3): 123-130.

- [4] Grice J D, Gault R A, Velthuizen J V. Borate minerals of the Penobsquis and Millstream Deposit, Southern New Brunswick[J]. Canadian Mineralogist, 2005, 43:1469 – 1488.
- [5] 王秋舒.天津蓟县锰方硼石矿物学特征及其成矿机理 初探[D].北京:中国地质大学(北京),2013.
 Wang Q S. Mineralogical Characteristics of the

Chambersite and Its Ore Genesis of Jixian, Tianjin[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2013.

- [6] 王富良,付勇,徐志刚,等. 天津蓟县东水厂锰方硼石矿床成因新认识[J]. 地质学报,2016,90(2):398-408.
 Wang F L, Fu Y, Xu Z G, et al. The new understanding of the cause of Dongshuichang Chambersite deposit in Jixian, Tianjin[J]. Acta Geologica Sinica, 2016,90(2): 398-408.
- [7] Fan D L, Yang P J, Wang R, et al. Characteristics and origin of the Middle Proterozoic Dongshuichang

Chambersite deposit, Jixian, Tianjin, China [J]. Ore Geology Reviews, 1999, 15(1-3): 15-29.

- [8] 曾贻善. 锰方硼石的合成及其地球化学意义[J]. 地质 学报,1983(4):401-409.
 Zeng Y S. Synthesis of Chambersite and its geochemical implication[J]. Acta Geologica Sinica,1983(4):401-409.
- [9] Frost R L, Lópze A, Scholz R, et al. Vibrational spectroscopy of the borate mineral Chambersite Mn₃ B₇ O₁₃ Cl— Implications of the molecular structure [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 120:270 – 273.
- [10] 查福标,谢先德,彭文世.硼酸盐矿物的振动光谱研究:Ⅲ.理论分析[J].矿物学报,1993,13(4):303 308.
 Zha F B,Xie X D,Peng W S. A vibrational spectral study

of Borates—Ⅲ. Theoretical analyses [J]. Acta Mineralogic Sinica, 1993, 13(4):303 – 308.

[11] 查福标,谢先德,彭文世. 硼酸盐矿物的振动光谱研究:Ⅱ. 红外光谱特征[J]. 矿物学报,1993,13(3):
 230-236.
 Zha F B, Xie X D, Peng W S. A vibrational spectral study

of Borates—II. Infraed spectroscopy [J]. Acta Mineralogic Sinica, 1993, 13(3):230 – 236.

- [12] Wachowiak J, Pieczak A. Congolite and Trembathite from the Klodawa salt mine, central Poland: Records of the thermal history of the parental salt dome [J]. The Canadian Mineralogist, 2012, 50:1387 - 1399.
- [13] 谢先德,查福标.硼酸盐矿物的振动光谱研究: I.拉 曼光谱特征[J].矿物学报,1993,13(2):130-136.
 Xie X D,Zha F B. vibrational spectral study of Borates— I. Raman spectroscopy [J]. Acta Mineralogic Sinica, 1993,13(2):130-136.
- [14] 陈辉,蒋国昌,尤静林,等.高温拉曼光谱技术的实现 及应用[J].光谱学与光谱分析,2007,27(12):2464-2467.

Chen H, Jiang G C, You J L, et al. High temperature Raman spectroscopy techniques and its applications[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27 (12): 2464-2467.

[15] 陈辉,蒋国昌,尤静林,等.高温拉曼光谱提高信噪比的途径分析[J].光谱学与光谱分析,2007,27(6):
 1148-1151.

Chen H, Jiang G C, You J L, et al. Analysis of different methods for denoising of high temperature Raman spectra [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(6): 1148 - 1151.

Vibrational Spectroscopy Characteristics of Rare Mineral Chambersite in Jixian of Tianjin, China

ZHANG Ran, XU Hong^{*}, LI Mei-mei

(School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Chambersite is a rare mineral and the Chambersite deposit in Jixian of Tianjin is unique in the world.
- (2) Vibrational Spectroscopy is used to study the mineralogical characteristics of Chambersite in Jixian.
- (3) The width and strength of spectrum bands of Chinese Chambersite are different from those of American Chambersite.
- (4) The high-temperature Raman Spectroscopy technique is firstly applied in studying mineral phase transition.



ABSTRACT: Chambersite $(Mn_3B_7O_{13}Cl)$ is a type of rare mineral. The Chambersite deposit in Jixian, Tianjin is the only commercially valuable deposit in the world. The Chambersite particle in Jixian is very fine (50 - 300 nm), which is different from that of American Chambersite. Until now, little study was carried out has been conducted on Chinese Chambersite. In order to explore the mineralogical and material characteristics of Chambersite in Jixian, a Vibration Spectrum and high-temperature Raman Spectrum were recorded. Normaltemperature Vibration Spectrum shows that the main spectrum band assignment of Chinese Chambersite is the same as that of American Chambersite. However, as a whole, the peak position is shifted toward the high-frequency direction and the spectral width and intensity are small. High-temperature Raman Spectroscopy shows that with the increase of temperature, bands generally shift to the low frequency, the displacement distance increases first and then decreases, and the displacement distance turns at 680 – 687 K. The small particle size is the main reason for spectrum peak changes. High-temperature Raman Spectroscopy technique was used to test and analyze Chambersite with very fine particle size, and the relationship between the peak change and phase transition was studied, thus demonstrating that high temperature Raman Spectroscopy can be used as an effective method to study mineral phase transition.

KEY WORDS: Chambersite; Raman Spectroscopy; High-temperature Raman Spectroscopy; mineral phase transition