

锡石振动光谱特征与矿物成因类型

刘 琰¹, 沈战武², 邓 军¹, 江少卿¹

1. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083
2. 成都地质矿产研究所, 四川 成都 610082

摘 要 以芙蓉矿田个别矿床为例,研究了锡石的振动光谱和成因之间的关系。芙蓉矿田锡石中含有一定量的 Fe, Mn, Ti, Nb 和 Ta 等元素。X 光粉晶衍射分析得出锡石晶胞体积平均为 nm^3 量级,明显比其他成因类型的锡石晶胞体积大,主要为锡石—硫化物型。锡石样品红外光谱中 4 个本征峰的相对强度表明矿田中锡石的红外光谱主要为变形谱,进一步表明芙蓉矿田锡石成因以锡石—硫化物型为主。锡石拉曼光谱中 A_{1g} 峰频率为 632 cm^{-1} 左右,与锡石—硫化物型接近,并且锡石中的 Nb 和 Ta 含量越高, A_{1g} 峰向低频方向的频移越大。 A_{1g} 作为全对称伸缩振动模式是锡石以及同结构类型的 AO_2 氧化物的特征峰,锡石中的杂质元素将会影响它的拉曼频率。结合前人的研究结果认为锡石样品激光拉曼光谱中 A_{1g} 峰的拉曼频率对其成因有指示意义。拉曼光谱的测试结果与锡石晶胞参数和红外光谱分析的结果一致。结合锡石晶体化学特征和振动光谱特征对矿物成因研究有一定的参考意义。

关键词 X 光粉晶衍射; 红外光谱; 拉曼光谱; 电子探针

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)07-1506-04

引 言

振动光谱不仅可以结合其他研究来鉴定矿物和分析矿物结构特征^[1,2],而且可以更有效地用来辅助研究矿物的成因特征。因此,研究矿物的振动光谱特征并结合矿物的主量和微量化学成分及晶体晶胞参数特征会更有效地了解晶体结构特征。这些矿物晶体结构特征能够客观地反映成矿条件和成矿流体特征,结合地质工作能够更好地研究矿物物质来源和矿物成因。前人研究了锡石的红外光谱、拉曼光谱与锡石成因之间的关系,本次研究在以往对锡石振动光谱研究的基础上,以芙蓉矿田锡石为例,对锡石的化学成分、晶胞参数、红外光谱和拉曼光谱进行测试,讨论了锡石的振动光谱和锡石成因之间的关系。

1 锡石样品矿物特征

锡石呈黄褐色—棕褐色,多为自形—半自形晶,粒状,粒径一般为 $0.02 \sim 0.3\text{ mm}$,多呈浸染状,细脉状、星点状、团块状等分布于矿石中。薄片呈无色至浅黄色,颜色分布

不均,具环带,中心深,边缘浅。有强的多色性,干涉色 N0 浅黄绿色,Ne 深粉红色,双晶发育,可见膝状双晶、接触双晶、聚片双晶。突起呈极高突起,突起和糙面十分明显。锡石主量元素和微量元素成分见表 1。主量和微量元素在中国地质大学(北京)化学分析室完成。锡石化学成分中 SnO_2 : $97.08\% \sim 99.78\%$; Fe_2O_3 : $1.34\% \sim 0.08\%$; TiO_2 : $0.25\% \sim 0.47\%$; Nb + Ta: $4.32 \sim 4.56\text{ ppm}(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ 。

2 X 光粉晶衍射

晶胞参数测定在中国地质大学(北京)X 光粉晶衍射室采用日本理学 Rigaku 公司产 D/Max-RC 仪器测试,实验条件: Cu 靶, 50 kV , 60 mA , 连续扫描速度: $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 狭缝 $\text{DS} = \text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.15\text{ mm}$, 锡石晶胞参数测试结果见表 2。 a_0 值变化介于 $0.474 \sim 0.475\text{ nm}$, c_0 值变化介于 $0.319 \sim 0.319\text{ nm}$ 之间, V_0 值变化介于 $7.157 \sim 7.1.83\text{ nm}^3$ 。其中锡石的晶胞参数 a_0 与锡石中 SnO_2 含量有关,随着锡石中 SnO_2 的增加, a_0 有增大的趋势。而且锡石的晶胞体积(V_0)随着锡石颜色的不同而变化,浅色锡石(V_0)大于暗色锡石。

收稿日期: 2007-06-09, 修订日期: 2007-10-26

基金项目: 教育部跨世纪优秀人才培养计划和科学技术研究重点项目(01037,03178); 国家自然科学基金项目(40572063, 40172036); 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室基金项目(GPMR0530)资助

作者简介: 刘 琰, 1982 年生, 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室博士研究生 e-mail: ly_0620 @126. com

Table 1 Chemical compositions of cassiterite from furong deposits

矿区	屋场坪	铁婆坑	山门口	奇古岭
样品	W13	T5	S9	Q16
SnO ₂ %	98.74	98.36	96.75	98.57
Fe ₂ O ₃ %	0.24	0.08	1.34	0.14
TiO ₂ %	0.47	0.37	0.39	0.25
Nb	254	4.3	3 874	325
Ta	38	0.02	687	52
Ti	248	298	4 502	3 806
In	35	48	68	57
Ga	14	21.5	23.8	12.2
Ge	<2	<2	<2	<2
W	102	365	5 324	358
V	65	7.03	42	71
Cr	4.9	7.5	358	252
Mn	58	108	65.9	106
Pb	94	99	105	92
Co	14	69.8	357	10
Ni	71	9.21	235	160
Zr	189	149	1 024	900
Ba	26.4	45.8	126.5	7.22
Hf	7.65	8.66	25.5	48
Th	3.24	6.91	65.78	166
U	25.48	20.8	46.2	52
Sc	11.8	12.3	54	16.7

与其他矿床类型的锡石晶胞参数进行对比^[3], 随矿床类型的不同, 锡石晶胞参数不同。总体上, 从岩浆岩型——伟晶岩型——锡石硫化物型矿床, 锡石晶胞参数逐渐增大。芙蓉矿田的锡石晶胞参数明显比锡石花岗岩、锡石伟晶岩、锡石石英型大, 而与锡石——硫化物相近。

3 锡石红外光谱特征

SnO₂ 属四方晶系, 空间群 $D_{4h}^{14}-P42/mnm$, 结构中的 Sn

Table 3 Frequency of the IR spectrum of cassiterite(cm^{-1})

样品	矿物颜色	振动频率/ ν				H—O 或 H ₂ O
		Sn—O				
		ν_1	ν_4	ν_2	ν_3	
T5	棕褐色、沥青黑色	636	535	306	261	3 432, 1 630
Q15	棕褐沥青黑	636	534	307	261	3 439, 1 628
Q17	沥青黑	640	532	312	262	3 459, 1 634
S9	棕褐色	640	534	313	263	3 440, 1 640

谱形和强度的变化可以提供锡石的晶体结构, 成分和成因的信息。由此, 根据锡石红外光谱的强度、谱形的变化将锡石红外光谱谱分成三种类型: 标准谱、变形谱和畸形谱(图 2)^[7]。变形谱主要与 Fe^{3+} 替换 Sn^{4+} 有关, 红外光谱谱形不随锡石中 Fe 的含量和温度而变化, 锡石——硫化物热液矿床、接触交代型矿床、火山热液矿床等都属此类型; 畸形谱主要与 Ta^{5+} , Nb^{5+} 或 $\text{Ta}^{5+}(\text{Nb}^{5+}) + \text{Fe}^{3+}$ 替换 Sn^{4+} 有关, 红外光谱谱图随 Ta^{5+} 和 Nb^{5+} 的含量、锡石的颜色和形成温

Table 2 Crystal lattice parameters of cassiterite from furong deposits

样品 编号	矿床类型	矿物颜色	锡石晶胞参数			
			$a_0/\text{\AA}$	$c_0/\text{\AA}$	$v_0/\text{\AA}^3$	a_0/c_0
T5	构造蚀变带	浅棕黄色	4.745 3	3.189 7	71.825 5	1.487 7
Q15	构造蚀变带	棕褐、沥青黑	4.742 0	3.187 3	71.674 0	1.487 8
Q17	构造蚀变带	沥青黑	4.740 1	3.186 3	71.593 3	1.487 9
Q18	构造蚀变带	棕褐	4.740 0	3.185 5	71.571 6	1.487 9
S9	云英岩型	棕褐	4.743 6	3.188 3	71.587 4	1.487 8

在 D_{2h} 位置, O 在 C_{2v} 位置。根据群论分析锡石的红外活性振动模式为 $A_{2u} + 3E_u$, 结合 Katiyar 用晶格动力学分析和 L ux-on 计算所得, 应出现 4 个吸收带: 1 个反对称的振动峰— A_{2u} C 轴, 另外 3 个二重简并的反对称振动峰— E_u C 轴。锡石的 4 个本征峰的振动频率^[4-6]分别为: $\nu_4(A_{u}-C) = 532 \sim 535 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1(E_{1u}-C) = 636 \sim 640 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(E_{2u}-C) = 306 \sim 313 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(E_{3u}-C) = 261 \sim 263 \text{ cm}^{-1}$, 对芙蓉矿田 4 个矿区的锡石进行了红外光谱测试, 谱图见图 1, 吸收谱带归属见表 3。实验条件: 仪器型号: PE983G 型红外分光光度计, 分辨率 3 cm^{-1} , 测试范围 $180 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 样品为 200 目, 电压: 220 V, 频率 50 Hz, 室温 20°C , 相对湿度 50 %。

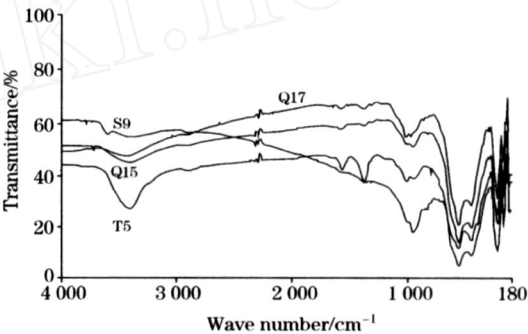


Fig 1 Infrared absorption spectra of cassiterite samples from furong ore field

度而变化, 含 Nb 和 Ta 的花岗岩、伟晶岩、云英岩等属此类型。

从测试中的图谱(图 1)形态与上述三种谱形(图 2)对比可知芙蓉矿田锡石红外光谱谱形态主要为变形谱, 结合微量元素和晶胞参数的实验数据, 可以得出结论芙蓉矿田锡石因为锡石——硫化物热液型; 锡石的红外光谱研究不但可以得到成因信息, 还可以得到晶体形态的信息; 锡石红外光谱图中, 常可见到 $3\,430$ 和 $1\,630 \text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收峰, 表明锡石

中含有少量的水。

4 拉曼光谱特征

以往对锡石的拉曼光谱特征进行了一系列的研究，主要工作集中在分析锡石的振动模式^[5, 7, 8]、锡石的实测拉曼光谱^[9]和利用激光拉曼探针对锡石微区分析等方面^[10]。本次工作在对锡石化学成分、晶胞参数分析、红外光谱分析的基础上，进一步分析拉曼光谱特征与不同成因的锡石之间关系。

对芙蓉矿田锡石样品进行拉曼光谱测试，测试的拉曼谱图见图 3。测试在国家珠宝玉石监督检验中心采用 Renishaw-Raman1000 型拉曼光谱仪进行。测试条件：电源电压 220 V，电流 10 A，扫描时间 30 s，放大倍数 500 倍，误差范围 1 cm^{-1} ，测试范围 100 ~ 2 000 cm^{-1} 。根据拉曼光谱中锡石的各种振动峰的位置及前人研究资料对锡石的各个振动峰进行指派，实际测到的芙蓉矿田锡石的拉曼光谱频率见表 4，综合分析所有拉曼光谱图发现：(1) 631.3 ~ 632.8 cm^{-1} 频率范围内有一强峰；(2) 在 471.9 ~ 473.5 cm^{-1} 频率范围内和在 770.2 ~ 775 cm^{-1} 频率范围内有一较强峰；(3) 在绝大部分谱图上，在 691.3 ~ 695.9 cm^{-1} 频率范围内有一峰，强度较弱；

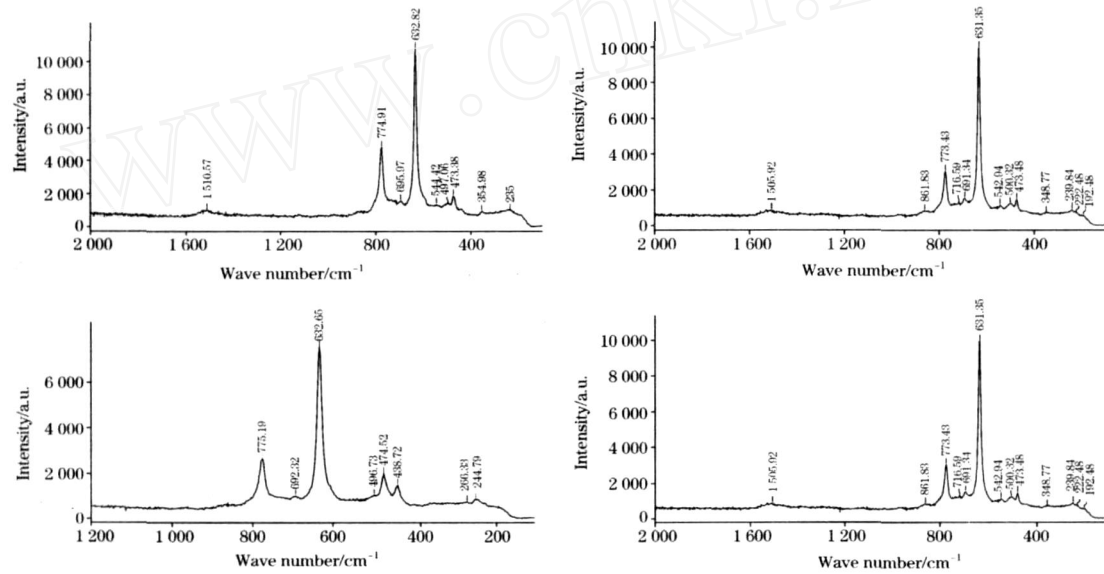


Fig 3 Raman spectrum of cassiterite samples from Furong ore field

Table 4 Frequency of Raman bands of cassiterite in Furong ore field(cm^{-1})

样号	微量元素含量(Nb, Ta, Ti)/ppm	$B_{1u}(2)$	E_g	A_{2g}	A_{1g}	$B_{1u}(1)$	B_{2g}
T5	302.4	239.8	473.5	542.9	631.3	691.3(702.3)	773.4
Q15	3547	235	473.4	544.4	632.8	695.9(703.8)	774.9
Q17	4183	239.5	471.9	557.1	631.3	(700.7)	770.2
S9	9063	244.8	473.5		632.6	692(703)	775

A_{1g} 作为全对称伸缩振动模式，是锡石以及同结构类型的 AO_2 氧化物的特征峰，锡石中的杂质元素将会显著影响它的拉曼频率^[5-7]。同一锡石晶体的不同位置，因 Nb, Ta,

(4) 在 235 ~ 244.8 cm^{-1} 频率范围内和 541.3 ~ 557.1 cm^{-1} 频率范围内分别有一弱峰。将(1) 631.3 ~ 632.8 cm^{-1} 频率范围谱峰指派给 A_{1g} 模式；(2) 471.9 ~ 473.5 cm^{-1} 频率范围谱峰指派给 E_g 模式；(3) 770.2 ~ 775 cm^{-1} 频率范围谱峰指派给 B_{2g} 模式。

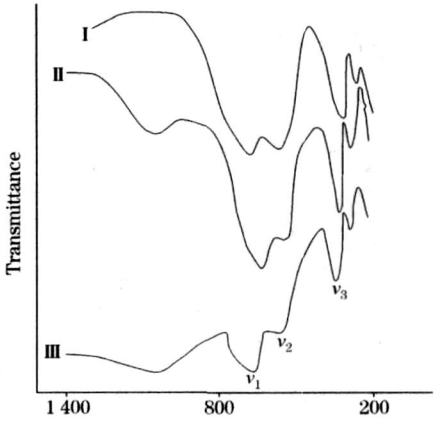


Fig 2 Three types of IR spectrum for cassiterite (from Peng Mingsheng, 1986)
: Standard spectrum; : Deformed spectrum;
: Abnormal spectrum

Ti, Fe, Mn 含量不同而引起 A_{1g} 峰频率发生变化，所以根据 A_{1g} 的频率可以讨论锡石的成因类型。对比不同成因锡石的 A_{1g} 的频率表明芙蓉矿田锡石 A_{1g} 的频率比锡石伟晶岩型、

锡石云英岩型、锡石石英脉型高,而与锡石-硫化物型非常相近。从而可以得出芙蓉矿田锡石类型为锡石-硫化物型。研究矿物的振动光谱特征、矿物成因及矿床的构造体制^[11]可以进一步的找矿工作提供可靠依据。

5 总 结

(1) X 射线粉晶衍射测试表明芙蓉矿田的锡石晶胞参

数较大,与其他成因类型的锡石的晶胞参数对比可知,芙蓉矿田的锡石成因类型为锡石-硫化物型。

(2) 运用红外光谱和激光拉曼光谱对矿田锡石进行了谱学研究。通过对红外光谱谱形研究,与锡石三种谱形(标准谱、变形谱、畸形谱)对比,可以得出矿田锡石为锡石-硫化物型。锡石拉曼光谱 A_{1g} 频率高低具有标型特征,与其他成因类型锡石拉曼 A_{1g} 频率对比也可得出矿田锡石为锡石-硫化物型。

参 考 文 献

- [1] LIU Yan, DENG Jun, WANG Li-hua(刘 琰, 邓 军, 王丽华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 577.
- [2] WANG Li-hua, LIU Yan, ZHOU Pei-ling, et al(王丽华, 刘 琰, 周佩玲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 866.
- [3] SHI Jia-xin(施加辛). Geological Science and Technology Information of Yunnan Province(云南地质科技情报), 1990, (1): 1.
- [4] PENG Ming-sheng, HE Shuang-mei(彭明生, 何双梅). Chinese Science Bulletin(科学通报), 1985, 30(8): 600.
- [5] Katiyar R S, Dawson P, Hargreave M M, et al. Journal of Physics C: Solid State Phys., 1971, 4(5): 2421.
- [6] Luxon J T, Summitt. Journal of Chem. Phys., 1969, 50(3): 1366.
- [7] PENG Ming-sheng(彭明生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1986, 6(3): 10.
- [8] Scott J F. J. Chem. Phys., 1970, 53(2): 852.
- [9] ZHANG Hui-fen, ZHU Li-jun(张惠芬, 朱立军). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 1988, 8(1): 58.
- [10] Hofmeister A M, Horigan J, Campbell J M. America Minerologist, 1990, 75: 1238.
- [11] DENG Jun, Huang Dinghua, WANG Qingfei, et al. Acta Geologica Sinica, 2004, 78(1): 267.

Vibration Spectra and Genetic Type of Cassiterites

LIU Yan¹, SHEN Zhang-wu², DENG Jun¹, JIANG Shao-qing¹

1. State Key Laboratory of Geo-processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, Chengdu 610082, China

Abstract Trace elements determination of cassiterites from Furong ore field indicates that there is a certain amount of Fe, Mn and Ti elements in cassiterite. The mean of unit-cell parameters for cassiterite is $7.165(\text{nm}^3)$ by the method of XRD analysis and the unit-cell parameter which also indicates that the genetic type of the ore field belongs to cassiterite-sulfide type, is bigger than that of other genetic type. Four IR active vibration frequencies in cassiterite samples also suggest that the IR spectra of cassiterites from Furong ore field belongs to deformed spectra suggesting that the genetic type of cassiterite from Furong ore field is mainly of cassiterite-sulfur type. The Raman frequency of A_{1g} peak has typomorphic significance to study its genetic type. A_{1g} is a characteristic peak of cassiterite and AO_2 oxide of the same structure style. Impure elements of cassiterite remarkably affect its Raman frequency which will move to low frequency if the contents of Nb and Ta reach a certain amount. In Furong ore field, A_{1g} frequency of cassiterite is about 632 cm^{-1} which is bigger than other cassiterites of various genetic types and the implication and character of Raman spectra are consistent with the cell parameters and IR analysis of these samples. Combined with the study of chemical composition and crystal structure, the IR spectra and Raman spectra can mean a lot for the analysis of genetic type of the cassiterite.

Keywords XRD; IR spectra; Raman spectra; Electron probe; Genetic type

(Received Jun. 9, 2007; accepted Oct. 26, 2007)