

硫化物矿床断层微粒的红外光谱分析

曹建劲, 蒋宗涛, 熊志华, 杨燕娜, 陈师乐

中山大学地球科学系, 广东 广州 510275

摘要 前人的研究着重于断层活动对矿体空间位置的改造或成矿方面, 忽视了硫化物矿石及其围岩在断层活动过程中形成微粒的研究。文章采用傅里叶变换红外光谱和扫描电镜分析硫化物矿床断层微粒, 结果表明, 样品主要由含水硫酸钙、含水硫酸钙、石英、绢云母和有机质组成。其中含水硫酸钙是新发现的矿物。这反映在断层活动过程中, 硫化物矿物中的 S^{2-} 发生了氧化转变为 S^{6+} , 形成含水硫酸钙, 或者含水硫酸钙矿物。研究结果不仅可应用于该类型矿床找矿勘探, 而且对于矿石利用等方面也是有意义的。另外, 文章还讨论了含水硫酸钙、含水硫酸钙的红外光谱鉴定特征, 提出红外光谱分析技术十分适合断层活动形成的含水硫酸钙和含水硫酸钙微粒的分析。

关键词 红外光谱; 扫描电镜; 断层微粒; 硫化物矿床

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0956-04

引言

红外光谱在矿物岩石的分析中有较多的应用^[1-8], 但是, 很少应用于天然形成的各种微粒的分析, 如目前还没有应用于硫化物矿石及其围岩在断层活动过程形成的微粒物质的分析等。然而, 这些微粒的红外光谱信息却是有重要意义的。绝大多数的金属矿床都存在不少的断层, 以往的研究侧重于断层对矿体空间位置的改造或成矿方面。却没有开展过这些矿床断层形成的微粒物质的研究。本文利用红外光谱技术, 结合扫描电镜对硫化物矿石及其围岩在断层活动过程形成的微粒进行了分析, 研究结果不仅可应用于复杂硫酸盐矿物红外光谱鉴定方面, 而且对于该类型矿床找矿勘探和矿石开发利用等方面也是有重要意义的。

1 实验部分

实验所用的矿床断层微粒样品, 采自广东省韶关市凡口超大型黄铁铅锌矿床, 样品为呈黑色或灰黑色微粒, 分析前样品预先除水干燥。采用傅里叶变换红外光谱-红外显微镜联用仪分析(型号: EQUINOX 55), 分辨率优于 0.2 cm^{-1} , 主机波数范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 德国 Bruker 公司生产。扫描电镜用荷兰飞利浦 FEI 公司生产的 Quanta 400 热场发射扫描电镜(带 Oxford 公司生产 INCA 型 X 射线能谱仪)。

全部分析在中山大学测试中心进行。

2 结果

图 1 为 FK01 号样品的红外图谱。在 $3\,620, 3\,402, 1\,687, 1\,622, 1\,026, 915, 830, 802, 755, 669, 531, 475, 420\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰。FK01 号样品主要有四部分红外吸收谱带: (1) H_2O 和 OH^- 。已有研究表明, $3\,650\text{ cm}^{-1}$ 是 OH^- 的伸展振动, $1\,680\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 是 OH^- 变形或弯曲振动, $3\,455\sim 3\,400\text{ cm}^{-1}$ 是 H_2O 的伸展振动^[9-11]。可见, FK01 号样品 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 是 OH^- 的伸展振动, $3\,402\text{ cm}^{-1}$ 是 H_2O 的伸展振动谱, $1\,622$ 和 $1\,687\text{ cm}^{-1}$ 是 OH^- 变形或弯曲振动谱。FK01 号样品中含有 OH^- 和 H_2O 。(2) SO_4^{2-} 谱。 SO_4^{2-} 产生的峰主要有: $1\,000\sim 1\,170\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 SO_4^{2-} 的对称和不对称伸缩振动吸收带, $420, 537, 600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 左右是 SO_4^{2-} 的弯曲振动吸收带^[11-13]。FK01 号样品 $1\,026\text{ cm}^{-1}$ 强吸收带是 SO_4^{2-} 的对称和不对称伸缩振动引起, $420, 531, 669\text{ cm}^{-1}$ 是 SO_4^{2-} 的弯曲振动吸收带。(3) 石英吸收谱。石英的基本吸收谱带为 $1\,250\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$, $830\sim 750\text{ cm}^{-1}$, $540\sim 460\text{ cm}^{-1}$ ^[14, 15]。FK01 号样品 802 和 475 cm^{-1} 是石英吸收谱。该样品 $1\,026\text{ cm}^{-1}$ 附近的强吸收峰应包含石英的吸收峰。(4) $915, 830, 755\text{ cm}^{-1}$ 的吸收谱带与绢云母的特征谱带^[16] 非常吻合。

收稿日期: 2008-07-10, 修订日期: 2008-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40773037, 40673044) 和国家高技术研究发展计划(2008AA06Z101)资助

作者简介: 曹建劲, 1958 年生, 中山大学地球科学系副教授, e-mail: eescjj@mail.sysu.edu.cn

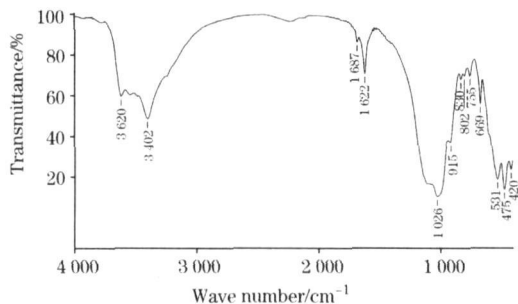


Fig 1 FTIR spectra of FK01 sample

FK08 号样品的红外图谱(图 2)和 FK01 号样品类似, FK08 号样品 3620 cm^{-1} 是 OH^- 的伸展振动, 3404 是 H_2O 的伸展振动谱, 1621 cm^{-1} 是 OH^- 变形或弯曲振动谱。 1083 cm^{-1} 强吸收带是 SO_4^{2-} 的对称和不对称伸缩振动引起, $417, 533, 670\text{ cm}^{-1}$ 是 SO_4^{2-} 的弯曲振动吸收带。 $797, 693, 475\text{ cm}^{-1}$ 石英吸收谱。 FK09 号样品的红外图谱(图 3)和 FK08 号样品十分类似, 仅是石英吸收峰的强度弱一些。

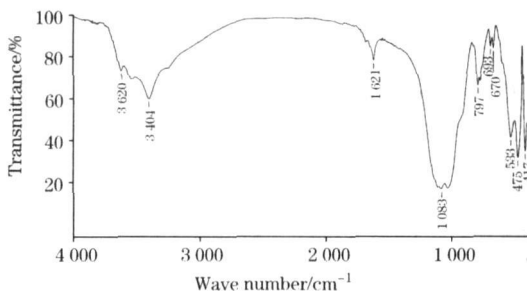


Fig. 2 FTIR spectra of FK08 sample

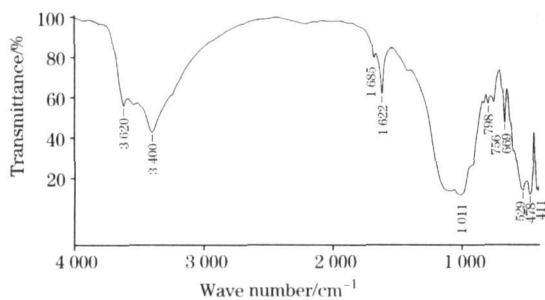


Fig. 3 FTIR spectra of FK09 sample

FK03 号样品的红外图谱(图 4)也可见到 3622 cm^{-1} 的 OH^- 伸展振动谱, 3406 cm^{-1} 的 H_2O 伸展振动谱, 1622 cm^{-1} 的 OH^- 变形或弯曲振动谱。 1030 cm^{-1} 强吸收带是 SO_4^{2-} 的对称和不对称伸缩振动引起, $422, 530, 670\text{ cm}^{-1}$ 是 SO_4^{2-} 的弯曲振动吸收带。 已有研究表明, $1426\sim 1430\text{ cm}^{-1}$, 876 和 712 cm^{-1} 处的吸收峰由方解石的 CO_3^{2-} 引起^[17-21]。 FK03 号样品明显见 $1427, 879, 712\text{ cm}^{-1}$ 的 CO_3^{2-} 吸收峰。 FK03 号样品的 798 和 472 cm^{-1} 是石英吸收谱。 914 cm^{-1} 吸收峰由绢云母引起。 据报道, 在 $2976\sim 2510\text{ cm}^{-1}$ 处出现少量的 C—H 饱和键致伸缩振动带, 在 1792 cm^{-1} 处出现少量的 CO 双键致伸缩振动带, 这些微弱的吸收峰可能由

少量含甲基和羟基的有机物质引起的^[17], 可见 FK03 号样品 2518 和 1799 cm^{-1} 吸收峰是有机物质引起。

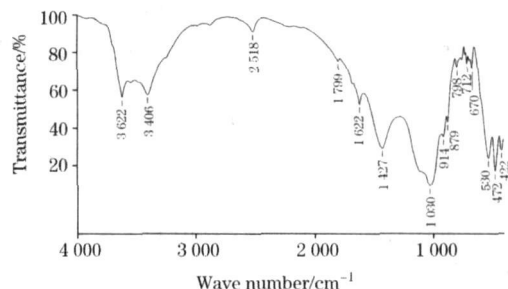


Fig 4 FTIR spectra of FK03 sample

FK10 号样品的红外图谱(图 5)与 FK03 号样品相近, 1426 cm^{-1} 是 CO_3^{2-} 吸收峰, 但 CO_3^{2-} 含量要比 FK03 号样品低。 FK10 号热场发射扫描电镜分析见图 6, 能谱分析表明该晶体含有 C, O, S 的成分, 阳离子成分以 Ca 为主, 含有微量的 Fe。

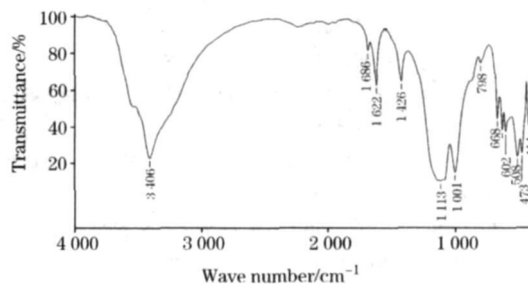


Fig. 5 FTIR spectra of FK10 sample

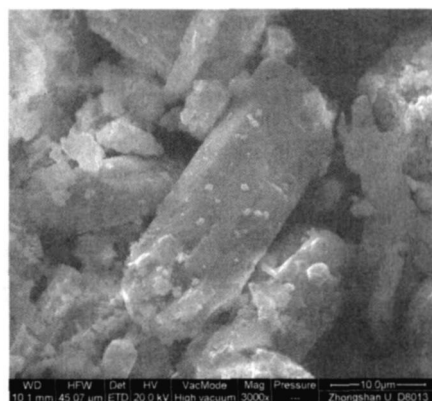


Fig. 6 TEM observation of hydrous sulfur calcium carbonate

3 讨论

(1) FK01 含有石英和绢云母, 另一种矿物是硫酸盐矿物, 根据其他不含绢云母样品也见到 OH^- 吸收峰可知, 这种硫酸盐矿物含 H_2O 和 OH^- , 它应是含水硫酸钙。 FK08 号和 FK09 号样品由含水硫酸钙和石英组成。 FK03 号样品和 FK10 号样品的红外光谱的分析结果表明样品同时含有 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} , 扫描电镜分析结果显示同一晶体同时含有

C, O, S 的成分, 可知道这一矿物是同时含有 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} , 这是含 H_2O 和 OH^- 硫酸碳酸钙矿物, 含有微量的 Fe, 这种矿物是目前未见报导的作者新发现的矿物。FK03 号样品和 FK10 号样品还含有石英, FK03 号样品存在少量的有机质。

(2) 上述研究结果表明, 硫化物矿物和碳酸盐矿物在断层的活动过程中, 形成了新的矿物组合。 S^{2-} 在断层活动过程中发生了氧化, 转变为 S^{6+} , 由硫化物矿物转变为含水硫酸钙矿物。在同时含有硫化物矿物和碳酸盐矿物时, 转变为含水硫酸碳酸钙矿物。

(3) 经断层改造的矿石, 其矿物成分发生了变化, 对这部分矿体的采矿方法、选矿、利用都应作相应的调整。另外, 经断层改造形成的微粒, 其中有部分粒度较小微粒, 可以通过水或气体运移到地表, 在地表收集和检测这些含水硫酸钙或含水硫酸碳酸钙微粒可探测深部隐伏矿体。

(4) 矿床断层形成的含水硫酸钙、含水硫酸碳酸钙微粒中的 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 等组分有清晰的红外吸收谱, 红外光谱分析技术十分适合断层活动形成的含水硫酸钙和含水硫酸碳酸钙微粒的分析。

4 结 论

傅里叶变换红外光谱和扫描电镜对硫化物矿床断层微粒分析结果表明, 样品由含水硫酸钙、含水硫酸碳酸钙、石英、绢云母和有机质组成。其中含水硫酸钙是以往未见报道而是本文发现的一种新矿物。这说明在断层的活动过程中, S^{2-} 在断层活动过程中发生了氧化, 转变为 S^{6+} , 矿床硫化物矿物转变为含水硫酸钙, 硫化物矿物和碳酸盐矿物形成了含水硫酸碳酸钙矿物。

参 考 文 献

- [1] LIU Yan, SHEN Zhaorwu, DENG Jun, et al(刘琰, 沈战武, 邓军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(7): 1506.
- [2] CAO Shumin, QI Lijian, GUO Qinghong, et al(曹姝旻, 亓利剑, 郭清宏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(4): 847.
- [3] LI Wenwen, WU Ruihua, DONG Ying(李雯雯, 吴瑞华, 董颖). Geological Journal of China Universities(高校地质学报), 2008, 14(3): 426.
- [4] GAO Yuan(高媛). Infrared Technology(红外技术), 2008, 30(7): 425.
- [5] SONG Haiming, ZHANG Baoshu, PENG Tongjiang, et al(宋海明, 张宝述, 彭同江, 等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2008, 27(3): 231.
- [6] ZHU Baoshong, SUN Yurilan, XIE Chengwei(朱宝忠, 孙运兰, 谢承卫). Journal of China Coal Society(煤炭学报), 2008, 33(9): 1049.
- [7] ZHANG Rui, SUN Xuguang(张蓁, 孙旭光). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(1): 61.
- [8] WU Zhongchen, XIONG Zhirxin, WANG Haizhong, et al(武中臣, 熊智新, 王海东, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2008, 25(5): 819.
- [9] KANG Biao, YANG Qingfang, LIANG Jianfeng, et al(康彪, 杨青芳, 梁建峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(10): 2296.
- [10] LIU Lihua, ZHANG Peiping, LI Xiaozhou(刘丽华, 张培萍, 李宪州). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2002, 9(6): 56.
- [11] ZHONG Baixi, CHENG Lin(钟白茜, 程麟). Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition)(南京工业大学学报·自然科学版), 1983, (1): 115.
- [12] LI Waimao, CHEN Guoying(李万茂, 陈国英). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 1990, 10(4): 299.
- [13] LIU Yuanfen, LI Xiang, GAO Jiebiao, et al(刘元芬, 李祥, 高锦彪, 等). Nei Mongol Journal of Traditional Chinese Medicine(内蒙古中医药), 2007, 26(5): 27.
- [14] LI Jintao, LIN Jinhui(李金涛, 林金辉). Non Metallic Mines(非金属矿), 2004, 27(3): 16.
- [15] ZHANG Shugen, DING Jun, LIU Xiaohu, et al(张术根, 丁俊, 刘小胡, 等). Acta Mineralogica Sinica(矿物学报), 2006, 26(2): 159.
- [16] PENG Wenshi, LI Gaokui(彭文世, 刘高魁). Petrological Handbook of Infrared Spectra of Minerals(矿物红外光谱图集). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1982.
- [17] CAI Jia, LIU Chunhua, YU Xiaoyan(蔡佳, 刘春花, 余晓艳). Journal of Gems and Gemology(宝石和宝石学杂志), 2008, 10(2): 13.
- [18] SONG Rui, HE Linghao, XIE Qiaoli, et al(宋锐, 何领好, 谢巧丽, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1388.
- [19] CHEN Chuangbao, ZHANG Qun, FANG Liang(陈传宝, 张群, 方亮). Journal of Anqing Teachers College(Natural Science Edition)(安庆师范学院学报·自然科学版), 2008, 14(2): 45.
- [20] SUN Fengjin, LOU Danhua, LI Lijuan(孙凤久, 楼丹花, 李莉娟). Journal of Northeastern University(Natural Science Edition)(东北

大学学报·自然科学版), 2008, 29(1): 145.

- [21] ZHANG Chunyan, XIE Anjian, SHEN Yuhua, et al(张春艳, 谢安建, 沈玉华, 等). Journal of Anhui University (Natural Science Edition) (安徽大学学报·自然科学版), 2008, 32(1): 74.

Study on Infrared Spectra Characteristics of Fault Particles of the Sulfide Deposit

CAO Jiar jin, JIANG Zong tao, XIONG Zhi hua, YANG Yarr na, CHEN Shi yue

Department of Earth Sciences, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract Predecessors researched emphatically the mineralization and the movement of ore body in space in fault movement. Study on particles that were formed from sulfide ore and wall rock in fault movement has been always ignored. The present paper studies the fault particles of the sulfide deposit using the FTIR spectroscopic spectra and scanning electron microscope. The results show that the samples consist of hydrous calcium sulphate, hydrous sulfur calcium carbonate, quartz, sericite, and organic matter. This shows that S^{2-} in sulfide minerals is oxidized and transformed into S^{6+} in fault movement. Sulfide minerals formed hydrous calcium sulphate and sulfide minerals and carbonate minerals formed hydrous sulfur calcium carbonate. Hydrous sulfur calcium carbonate is a mineral newly discovered in our study. The research results not only can be applied in the prospect and the exploration of this ore deposit type but also is important for ore utilization. In addition, this paper discussed identification characteristics of infrared spectrum of hydrous calcium sulphate and hydrous sulfur calcium carbonate and pointed out that infrared spectral analysis is suitable for analysis of hydrous calcium sulphate and hydrous sulfur calcium carbonate particles formed in fault movement.

Keywords Infrared spectroscopy; Scanning electron microscope; Fault particles; Sulfide deposit

(Received Jul. 10, 2008; accepted Oct. 20, 2008)