

## 花岗岩中水锡石 (Varlamoffite) 的研究

邓楚均 陈学正 刘金定 周玉林 张素菊

陈佩成

(中国地质科学院矿床地质研究所)

(广西冶金地质勘探公司二七一队)

1980年在研究广西某铌、钽、钨、锡矿化花岗岩小岩株时,发现了一种富含锡的桔红色矿物,前人曾称之为胶态锡石或疑为钛钽铌酸盐矿物,经系统研究后确定为水锡石。

水锡石是一种较少见的锡矿物。最初发现于玻利维亚 (Herzenberg, 1946) 和当时的比属刚果 (Buttgenbach, 1947)。在随后的卅多年中,仅在英国 (Russell和Vincent, 1952)、马来西亚 (Bradford, 1960, Alexander和Flinter, 1956, Singh和Bean, 1967)、法国 (Bonnici et al, 1964)、澳大利亚 (Taylor et al, 1970) 和苏联 (Sharko, 1971) 等地区有过报导<sup>[1]</sup>。在我国花岗岩中确定这种矿物还是首次。

### 一、水锡石的地质产状

广西某铌、钽、钨、锡矿化花岗岩为一小岩株,地表露头0.08平方公里,它沿南北向断裂侵入中泥盆统的东岗岭灰岩中,灰岩的接触变质现象微弱。根据同位素年龄资料,该岩体的形成时代为燕山早期。

岩体有明显的分带现象,自上至下为细粒-中粒强钠化含锂白云母花岗岩、细中粒中钠化白云母花岗岩、细中粒弱钠化花岗岩。在细-中粒强钠化含锂白云母花岗岩之上,有一层似伟晶岩顶盖,由条带状石英和长石

相间排列组成。水锡石产于花岗岩隆起的顶部,直接位于似伟晶岩顶盖之下,向深部其含量迅速减少。含水锡石的花岗岩呈不等粒花岗变余结构。据薄片统计,石英为48%、钠长石24%、钾长石17%、含锂白云母6%、黄玉4%,应属于云英岩化钠化花岗岩。其 $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ ,两者的含量分别为3.12%和2.00%,基性组分含量很低 ( $\text{FeO}=0.31\%$ 、 $\text{CaO}=0.14\%$ 、 $\text{MgO}=0.09\%$ 、 $\text{TiO}_2=0.09\%$ ),  $\text{SiO}_2$ 含量很高,为78.80%,同时Rb、Cs等稀碱金属和F等挥发组分含量也高,  $\text{Sn} > 1000\text{ppm}$  (据中国地质科学院测试技术研究所李雅英、李玉珍、苏幼奎、刘以建等分析)。人工重砂分析发现主要副矿物是锡石,其次为黑钨矿、毒砂、黄铁矿、辉钼矿、硬锰矿、磁铁矿、黝锡矿、锆石、磷锰矿、和铌钽矿物等。

### 二、水锡石的物理性质

水锡石为桔红色及橙红色半透明矿物,呈不规则粒状 (图版 I-1),粒度一般为0.1—0.2毫米,大于0.3毫米者少见。玻璃至油脂光泽。断口不规则,硬度中等,条痕橙黄色。少数矿物具晶洞构造,晶洞内充填白色锡石棒状微晶 (图版 I-1)。经电子探针分析,此锡石成分为  $\text{TiO}_2$  0.11%、 $\text{FeO}$  0.11%、 $\text{SnO}_2$  98.94%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.05%、

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.08%、总量 99.29% (据中国地质科学院矿床地质研究所黄进分析)。

水锡石具电磁性, 深桔红色颗粒者电磁性较强, 经测定比磁化系数  $k = 21.1 \times 10^{-6}$  克/立方厘米。矿物比重有一定变化范围, 多数是 3.21—3.36。加温到 1000℃ 时, 矿物呈棕红色-赭色的不透明碎块, 边缘亮黄色, 比重增大到 5.14。少数水锡石同锡石连生, 两者呈渐变关系。

偏光镜下矿物显均质性, 偶尔出现微弱的非均质性。折光率多为 1.690—1.715。加温至 1000℃ 时, 仍显均质性, 折光率增至 1.800 左右。

### 三、水锡石的红外光谱分析

水锡石的红外光谱分析是在 ZR-450 型红外分光光度计上进行的, 用 KBr 压制片。在 200—4000  $\text{CM}^{-1}$  区间陆续出现吸收带, 而主要的吸收带出现在 490—3340  $\text{CM}^{-1}$  区内。下列数值为水锡石的特征吸收带: 320、490、550、1030、1630、3340  $\text{CM}^{-1}$  (据中国地质科学院矿床地质研究所郭立鹤、陈燕知测定)。以上资料与澳大利亚北昆士兰水锡石的分析结果<sup>[3]</sup>基本一致。

### 四、水锡石的X射线分析

水锡石是一种水化了的矿物, 接近于非晶质化, 在 X 射线粉晶照片上只出现几条宽而模糊的谱线 (图版 I—2a)。在 800℃ 热处理 1.5 小时后 X 射线粉晶照片上出现稍为清楚的谱线 (图版 I—2b)。而在 1000℃ 热处理 2 小时后, 矿物中的水份完全失掉, 形成结晶的氧化物, 显锡石的结构特征 (图版 I—2c), 和锡石的 X 射线粉晶谱 (图版 I—2d) 近于一致。它们的 X 射线分析详细数据见表 1。

未经热处理的水锡石粉晶谱, 用比长仪测量数据并指标化后, 求出其晶胞参数:

$a = 4.6671 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.0959 \text{ \AA}$ , 每个单位晶胞所含的分子数  $Z = 1$ , 单位晶胞体积  $V = 67.434 \text{ \AA}^3$ 。理论密度为 3.21。经 1000℃ 热处理后的水锡石晶胞参数稍有增大:  $a = 4.7402 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.1726 \text{ \AA}$ ,  $V = 71.287 \text{ \AA}^3$ 。本区水锡石与国外同类矿物晶胞参数对比见表 2。

### 五、水锡石的化学成分

水锡石是一种含水的氧化锡, 难溶于酸, 其化学成分见表 3。为了便于对比, 表中还引用了其它国家部分水锡石的分析资料及本区锡石的分析资料。

通过比较不难看出本区水锡石以富铁、铝和水为特点, 其它杂质元素一般低于国外同类矿物, 这可能与本区地质作用特点有关, 即矿物的水化作用比较彻底。另一方面, 表 3 还说明世界各地的水锡石成分变化较大。

图版 I—3、I—4 分别为水锡石及其微晶包体 (锡石) 的 Sn 和 Fe 的特征 X-射线象图。

矿物化学式是根据正负电价平衡的氧原子计算法计算, 如表 4。

求得水锡石的化学式为:  $(\text{Sn}_{0.479}, \text{Fe}_{0.283}, \text{Al}_{0.165}, \text{Si}_{0.114}, \text{P}_{0.049}, \text{As}_{0.011}, \text{Ti}_{0.002}, \text{Cu}_{0.001})_{0.992} \text{H}_{1.996} \text{O}_3$

约简为:  $(\text{Sn}_{0.48}, \text{Fe}_{0.28}, \text{Al}_{0.17}, \text{Si}_{0.11}, \text{P}_{0.05}, \text{As}_{0.01})_{0.99} \text{H}_2 \text{O}_3$

正电价总和  $\text{Wk} = +6.00$ , 负电价总和  $\text{Wa} = -6.00$ 。

### 六、结 语

本区水锡石无论在产状、物理、化学性

表 1

锡 石 ASTM21—1250			水 锡 石 ASTM 14—567		本 区 水 锡 石						
					未 经 热 处 理			800℃热处理 1.5小时		1000℃热处理 2小时	
hkl	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d实(Å)	d计(Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
110	3.35	100	3.33	80	3.30(宽)	3.3001	中强	3.2818	100	3.3303	100
101	2.664	80	2.60	80	2.581(宽)	2.5800	中强	2.5844	80	2.6317	80
200	2.369	25	2.36	20				2.3601	30	2.3701	40
111	2.309	6	2.28	10						2.3094	10
210	2.120	2								2.1160	10
211	1.765	65	1.750	100	1.730(宽)	1.7306	中强	1.7209	70	1.7569	70
220	1.675	18	1.670	20						1.6731	42
002	1.593	8	1.560	20				1.5707	10	1.5863	20
310	1.498	14	1.490	20						1.4945	30
112	1.439	18	1.420	40						1.4348	30
301	1.415	16	1.400	40	1.410(宽)	1.3900	很弱	1.4093	20	1.4127	20
202	1.322	8	1.300	20				1.2979	10	1.3232	10
321	1.215	12	1.210	20				1.2033	10	1.2127	20
400	1.184	4	1.180	10						1.1825	10
222	1.155	8	1.140	30				1.1464	20	1.1508	10
330	1.117	4	1.110	10						1.1151	10
312	1.092	8	1.082	40						1.0893	20
411	1.081	8	1.076	40				1.0793	10	1.0782	20
420	1.059	4	1.060	20						1.0584	10
103	1.036	4	1.020	20				1.0329	10	1.0345	10
402	0.9505	8						0.9458	20	0.9480	20
510	0.9291	4								0.9273	10
332	0.9143	4						0.9037	10	0.9071	10
501	0.9081	8								0.8919	20
422	0.8819	8						0.8788	10	0.8814	20
303	0.8814	6									
521	0.8480	6						0.8454	10	0.8482	10
440	0.8375	2								0.8364	5
323	0.8261	4									
530	0.8125	2									
512	0.8026	6								0.8027	10

表 2

参数	锡 石 ASTM 21—1250	水 锡 石 ASTM 14—567	本 区 水 锡 石	
			未 经 热 处 理	1000℃热处理 2小时
分子式	SnO <sub>2</sub>	(Sn, Fe)(O, OH) <sub>2</sub>	(Sn <sub>0.47</sub> ·Fe <sub>0.26</sub> ·Al <sub>0.10</sub> ·Si <sub>0.11</sub> ·P <sub>0.05</sub> )H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
晶系	四方	四方	四方	
a	4.738Å	4.71Å	4.6671Å	4.7402Å
c	3.188Å	3.13Å	3.0959Å	3.1726Å
v	71.566Å <sup>3</sup>	69.436Å <sup>3</sup>	67.434Å <sup>3</sup>	71.287Å <sup>3</sup>
Z	2	2	1	
D实			3.214—3.36	5.142
D <sub>x</sub>	6.995		3.211	
空间群	P4 <sub>2</sub> /mm	—		

表 3

矿物 组分	本区锡石 *	本区水锡石*	苏 联	苏 联	澳大利北昆	英 国	比属刚果
			Sary-Bu- lak 水锡 石 [2]	Kaznok 水锡石 [2]	士兰 Sardine 水锡石 [3]	Cornwall 水锡石 [4]	水锡石 [5]
SnO <sub>2</sub>	93.16	51.50	50.8	46.5	60.0	65.8	78.45
SiO <sub>2</sub>	1.14	5.45	—	—	10.4	1.07	1.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	18.00	20.1	18.5	9.25	9.23	9.45
WO <sub>3</sub>	0.029	0.21			0.02	1.27	
TiO <sub>2</sub>	1.06	0.10			0.93		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.72	6.714			5.25	2.14	2.22
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.16	0.017					
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	2.78	0.3	—	0.02		
ZnO	0.03	0.016	1.6	—	0.03		
ZrO <sub>2</sub>	0.15						
CuO	0.005	0.083	3.5	13.5	2.8	0.63	
MnO	0.031	0.008			<0.01	微	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			8.4	—			
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.87	2.5	—	0.79	7.13	
PbO		(ThO <sub>2</sub> 0.005)	3.5	—	0.16	0.44	
S	(Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.72)	(Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.021)	0.7	—	0.12		
F					(CaO 0.03)		
Na <sub>2</sub> O					0.11		
K <sub>2</sub> O					0.59		
CO <sub>2</sub>					0.20		
MgO					0.08	0.66	
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					* 0.45	0.77	
FeO					0.07	0.37	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		8.33			5.65	6.26	6.32
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		6.75			3.35	4.53	2.12
烧失量700℃			9	21.5			
总 计	99.373	100.05	100.4	100.0	100.31	100.30	100.24
比 重		3.21—3.36	4.67			3.13	

\* 据中国地质科学院测试技术研究所李玉珍分析

表 4

组 份	重 量 %	分 子 数	原 子 数		阳离子的化 合价(c)	阳离子的系数 (a. r)
			阴 离 子	阳 离 子		
SnO <sub>2</sub>	51.50	0.3823		0.3823	1.5292	0.4798
SiO <sub>2</sub>	5.45	0.0907		0.0907	0.3628	0.1138
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.00	0.1127		0.2254	0.6762	0.2829
WO <sub>3</sub>	0.21	0.0009		0.0009	0.0054	0.0011
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.0012		0.0012	0.0048	0.0015
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.714	0.0658		0.1316	0.3948	0.1652
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.017	0.0001		0.0002	0.0010	0.0003
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0021					
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87	0.0044		0.0088	0.0264	0.0110
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.78	0.0196		0.0392	0.1960	0.0492
ZnO	0.016	0.0002		0.0002	0.0004	0.0003
CuO	0.083	0.0010		0.0010	0.0020	0.0013
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8.33	0.4628		0.9256	0.9256	1.1618
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5.98	0.3322		0.6644	0.6644	0.8339
合计	100.05				4.7802	

质以及矿物结构等方面与国外同类矿物总特点相似。它们都是含水的氧化锡，接近非晶质化，经热处理后则呈现锡石结构。物理、化学性质有一定变化范围，其成因多同云英岩化有关。同时本区水锡石又有其特点，即它的颜色较深、呈桔红色，铁、铝和水的含量较高，亲硫元素含量低，比重小，可能属于水化比较彻底的产物。

本区水锡石与锡石共生，产于铌、钽、钨、锡矿化花岗岩顶部的云英岩化钠化花岗岩中，两种矿物均含一定量铌、钽，其中锡石含 $Nb_2O_5$  1.16%、 $Ta_2O_5$  0.72%，可作为该地区铌—钽矿化的标志矿物，而水锡石则是锡矿化的标志矿物。

郭宗山、黄蕴慧同志审阅了本稿，并提出了宝贵意见，特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Taylor R. G. Geology of tin deposits 1979
- [2] Sharke E. D. Nature and properties of varlamoffite. Internat. Geology Rev. vol. 13, No. 4 1971
- [3] Taylor R. G. On the occurrence of varlamoffite at the Sardine tin mine, North Queensland Australia. Mineralogical Magazine Vol. 37 No. 289. 1970
- [4] Sir Russell Bart, Vincent E. A. On the occurrence of varlamoffite (partially hydrated stannic oxide) in Cornwall. Mineralogical magazine Vol XXIX. No. 216 1952.
- [5] Niggli, E. Untersuchungen an varlamoffite Leidse geologische mededelingen Deel XXII 1952.

## The Study of varlamoffite in granite

Deng Chujun, Chen Xuezheng, Liu Jinding, Zhou Yulin, Zhang Suju  
Chen Peicheng

### Abstract

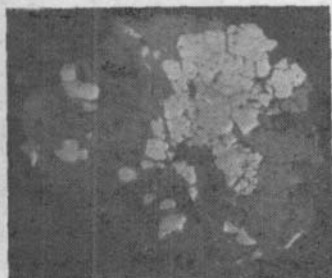
Varlamoffite occurs in the greisenized granite, which is on the top of a Nb-Ta mineralized granite stock, distributed in Guonsi. It is intimately associated with brown-black cassiterite. Varlamoffite is orange red in color and semitransparent. The luster is vitreous to greasy and streak is orange-yellow. The specific gravity is 3.21 to 3.36 and increases to 5.142 at temperature of 1000°C. Difficultly soluble in acids.

It is light yellow color in thin section, isotropic,  $N=1.713-1.715$ .

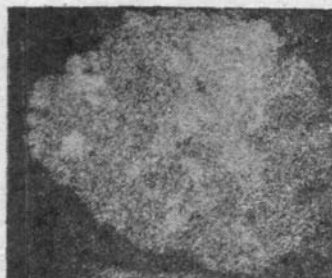
The varlamoffite is hydrated oxide stannic with formula  $(Sn_{0.48}Fe_{0.28}Al_{0.17}Si_{0.11}P_{0.05}As_{0.01})_{0.99}H_2O_3$ .

It is nearly amorphous, the characteristic lines of X-ray are: 3.30 (msb), 2.5810 (msb), 1.4105 (vwb). The strongest lines at temperature 1000°C are: 3.3303(100), 2.6317(80), 2.3701(40), 1.7569(70), 1.6731(40). The unit cell parameters are:  $a=4.6671 \text{ \AA}$ ,  $c=3.0959 \text{ \AA}$ ,  $z=1$ ,  $v=67.434 \text{ \AA}^3$ . It is tetragonal at the temperature 1000°C, space group  $p4_2/mum$ .

## 图版 I



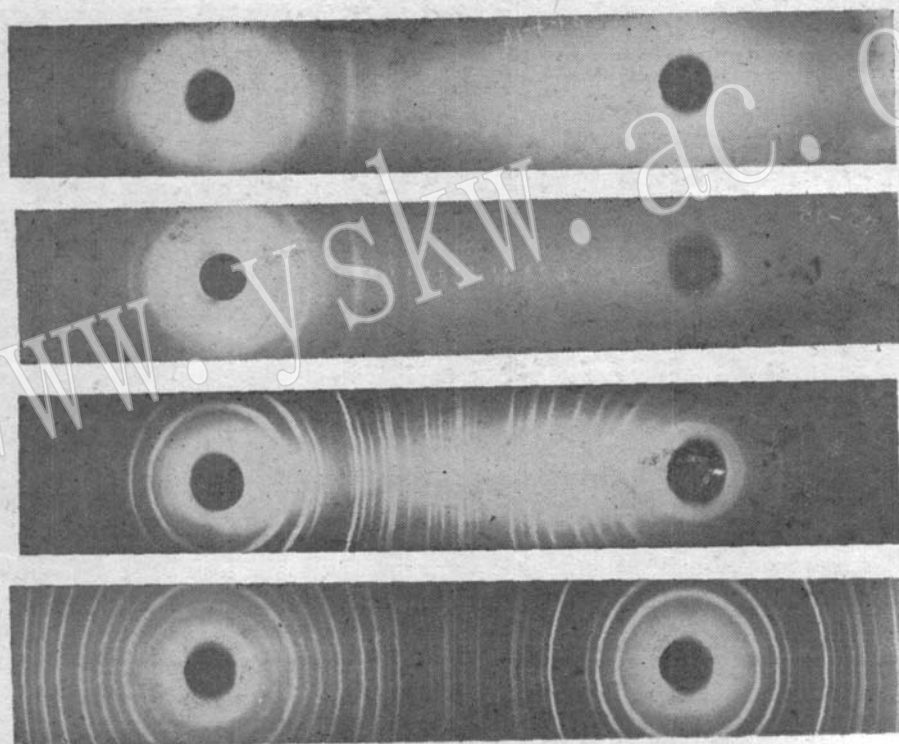
1. 水锡石 (暗色) 及其锡石微晶包体 (白色) 的二次电子图象 200 ×



3. 水锡石及其锡石微晶包体中Sn的特征X-射线象图 200 ×



4. 水锡石及其锡石微晶包体中Fe的特征X-射线象图 200 ×



2. 水锡石 (及锡石) 的X射线粉晶照片

2a—未经热处理的水锡石

2b—800℃ 热处理1.5小时的水锡石

2c—1000℃ 热处理 2 小时的水锡石

2d—本区的锡石

实验条件:  $CuK\alpha$ , 30kV, 20mA, 相机

D57.5mm