

# 云龙锡矿锡石的振动光谱和 电子顺磁共振谱研究

邹正光

(桂林冶金地质学院)

**主提词:** 锡石; 红外光谱; 拉曼光谱; 电子顺磁共振谱; 云龙锡矿

**提 要:** 本文用振动光谱和电子顺磁共振谱研究了云龙锡矿锡石的谱学特征。根据红外光谱的谱形、吸收频率和吸收峰强度特征,将云龙锡矿锡石的红外光谱划分成两种类型: A型谱和B型谱。红外光谱特征的研究结合宏观地质特征的研究表明: 氧化物阶段锡石的红外光谱为A型谱, 硫化物阶段锡石的红外光谱为B型谱。随着锡石成分和结构的变化, 锡石的拉曼光谱的谱型、振动频率也发生变化, 反映了锡石的成矿条件的差异。云龙锡矿锡石的EPR谱研究表明, 云龙锡石中含有呈类质同象进入锡石晶格的 $V^{4+}$ , 根据 $V^{4+}$ 的稳定场研究, 云龙锡石主要形成于相对碱性和偏还原的条件下。

云龙锡矿床位于三江地槽褶皱系之中间地段、澜沧江变质带崇山群变质岩之中<sup>①</sup>。该矿

<sup>①</sup> 据西南冶金地质勘探公司地质研究所1981年科研报告。

表1 锡石的化学成分  
Table 1 Chemical composition of cassiterites

成阶 矿段床型	样 号	颜 色	电子探针分析*										光谱定量分析**							
			SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Σ	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	VO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>
氧化 物阶 段	Y <sub>1B</sub>	黄棕	99.48	0.46	0	0	0.143	0.05	0	0.035	100.168									
	Y <sub>1C</sub>	黑	99.52	0.73	0	0	0.157	0.12	0	0.029	100.556									
	Y <sub>2A1</sub>	黄褐	99.40	0.54	0.043	0	0.172	0.06	0	0.036	100.251									
	Y <sub>2B</sub>	黑	99.46	0.63	0.21	0	0.172	0.11	0	0.067	100.643	0.669	1.5827	<0.0065	<0.0018	0.6743	<0.0061	0	0.0172	0.0656
	Y <sub>3B1</sub>	深黑	99.20	0.45	0.15	0	0.143	0.25	0	0.072	100.265	0.5835	0.2139	0.0048	0.7149				<0.01782	0.1261
硫 化 物阶 段	Y <sub>3A1</sub>	无色	99.30	0.384	0.128	0	0.157	0.08	0	0.014	100.265									
	Y <sub>3A2</sub>	灰白									0.3503	1.3261	0.0094	<0.0018	0.0415	<0.0061	0	<0.0057	0.0151	
	Y <sub>1A</sub>	无色									0.5171	1.3261	0.0085	<0.0018	0.1801	<0.0061	0	0.0057	0.0454	
	Y <sub>3B2</sub>	深灰	99.55	0.234	0	0	0.157	0.06	0	0	100.001									
	Y <sub>4A</sub>	浅灰	99.45	0.21	0.086	0	0.157	0.05	0	0.0086	99.953	0.5668	0.6417	0.0032	0.18578				<0.01382	0.00805
	Y <sub>4B</sub>	深灰									0.5668	0.4278	0.01163	0.14297					<0.01382	0.02497
Y <sub>5A</sub>	浅灰	99.38	0.45	0.15	0	0.157	0.05	0	0.027	100.214										
Y <sub>5B</sub>	深灰	99.47	0.35	0.064	0	0.157	0.05	0	0.043	100.134										

\* 由郑州轻金属研究所完成 \*\* 由长沙矿冶研究所完成

床与混合岩化关系密切，矿体产于混合岩化杂岩体中。主要矿物组合为锡石-石英-电气石组合和锡石-硫化物组合。前者为氧化物阶段的产物，后者为硫化物阶段的产物。电子探针分析和光谱定量分析提供锡石的化学成分如表1所示。从表1可知，本矿床锡石中除主要成分SnO<sub>2</sub>外，还普遍含有杂质Fe、Ti、W、Nb，且在氧化物阶段锡石中含量较高，在硫化物阶段锡石中含量较低。锡石中杂质Si的含量较高，可能是因锡石中含硅矿物（如：石英）包裹体所致。

### 一、振动光谱

用群论的相关分析、简正振动分析及选律，得到锡石四个红外活性的振动模式和四个拉曼活性的振动模式：

$$\gamma_{IR} = A_{2u} + 3E_u \text{ (红外活性)}$$

$$\gamma_R = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g \text{ (拉曼活性)}$$

#### 1. 红外光谱

由理论分析可知，锡石具有四个反对称的红外活性的振动模式A<sub>2u</sub> + 3E<sub>u</sub>，其中一个平行C轴（A<sub>2u</sub>），另外三个垂直于C轴（3E<sub>u</sub>）。因此，锡石具有四个本征红外吸收峰。由理论计算得知，这四个红外本征吸收峰的吸收频率为ν<sub>1</sub>（E<sub>u</sub><sup>1</sup>）= 670cm<sup>-1</sup>，ν<sub>4</sub>（A<sub>2u</sub>）= 592cm<sup>-1</sup>，ν<sub>2</sub>（E<sub>u</sub><sup>2</sup>）= 330cm<sup>-1</sup>，ν<sub>3</sub>（E<sub>u</sub><sup>3</sup>）= 270cm<sup>-1</sup> [1]。

在室温下，用PE-580B型红外光光谱仪在完全相同的条件（温度、样品的粒度与KBr的比）下测得云龙锡矿13个锡石样品的红外光谱\*（波数范围4000—180cm<sup>-1</sup>），部分谱图特征如图1和图2所示。谱图上均出现四个强的本征吸收峰，其振动频率分别为：ν<sub>1</sub>（E<sub>u</sub><sup>1</sup>）=

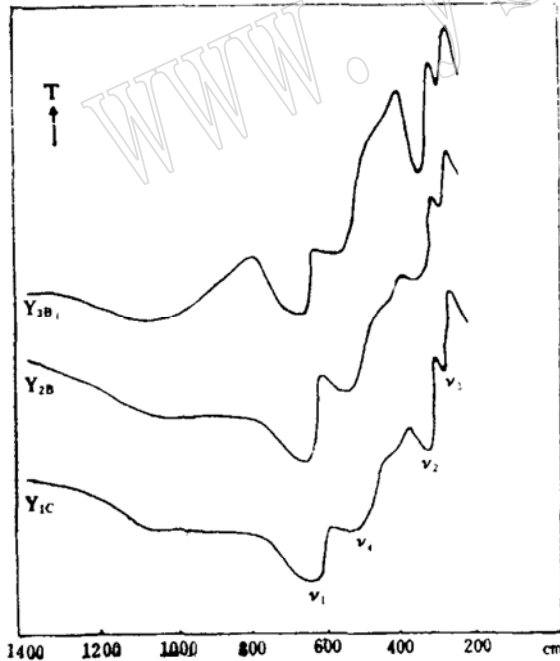


图1 氧化物阶段锡石的红外光谱  
Fig. 1 Infrared spectra of cassiterites formed at oxide stage

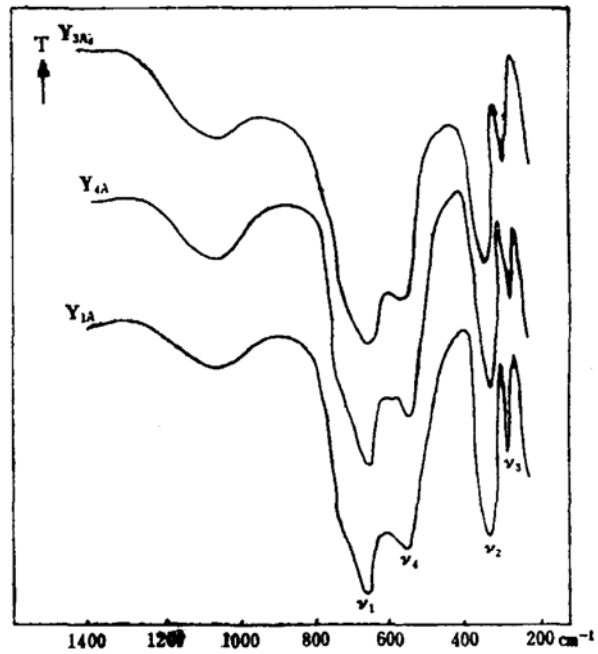


图2 硫化物阶段锡石的红外光谱  
Fig. 2 Infrared spectra of cassiterites formed at sulfide stage

\* 测试者：北京地质研究所何双梅。

$630-680\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_4(A_{2g}) = 525-550\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(E_g^2) = 310-325\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(E_g^1) = 268-270\text{cm}^{-1}$ , 实验结果与理论分析计算基本一致。

根据云龙锡矿锡石红外光谱的谱形、吸收峰强度及吸收频率特征, 可以将锡石的红外光谱分为两种主要类型: A型谱和B型谱。A型谱为氧化物阶段锡石的红外光谱, 锡石中含有较多的Fe、Ti、W、Nb(见表1), 锡石颜色较深, 谱图中四个本征吸收峰的相对强度为 $\nu_1 > \nu_4 > \nu_2 > \nu_3$ ,  $\nu_2$ 吸收频率相对较高, 谱线向上倾斜, 谱形对称性差; B型谱为硫化物阶段锡石的红外光谱, 锡石中杂质含量较低, 锡石颜色较浅, 谱图中四个本征吸收峰的相对强度为 $\nu_1 > \nu_4 \approx \nu_2 > \nu_3$ ,  $\nu_2$ 吸收频率相对较低, 谱线倾斜小, 整个谱形对称性较好。

红外光谱特征的差异主要是由锡石中杂质的影响造成的。氧化物阶段锡石中杂质含量较高, 锡石晶格发生强烈的畸变, 使红外光谱对称性降低。硫化物阶段锡石中杂质含量较低, 晶格畸变较弱, 使红外光谱还保持较好的对称性。

对比锡石的红外光谱特征<sup>[2]</sup>可知, 本矿床锡石的A型红外光谱与含铌钽花岗岩型、伟晶岩型锡矿床中锡石的红外光谱特征相同, 而B型红外光谱则与热液锡矿床中锡石的红外光谱特征相同。因此, 锡石红外光谱的不同类型反映了锡石的形成条件。红外光谱的研究结果结合宏观地质特征的研究表明, 两成矿阶段中锡石的成矿机理和成矿过程存在着明显的差异, 氧化物阶段的成矿过程与岩浆矿床类似, 硫化物阶段的成矿过程接近于热液矿床的成矿过程。因此, 对锡石红外光谱特征的研究, 可以使我们对云龙锡矿的混合岩化成矿过程获得更进一步的认识。根据锡石的红外光谱特征, 可划分其成矿阶段, 从一个侧面探讨矿床的成因。

## 2. 拉曼光谱

理论分析表明, 锡石有四个拉曼活性的中心对称振动模式:  $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ 。理论计算这四个振动模式的振动频率分别为 $646\text{cm}^{-1}$ 、 $100\text{cm}^{-1}$ 、 $725\text{cm}^{-1}$ 、 $441\text{cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。本文在 $50-900\text{cm}^{-1}$ 范围内测量了云龙锡矿锡石的拉曼光谱和合成纯锡石的拉曼光谱(用R-500型激光拉曼分光光度计、293K恒温)\*, 部分谱图特征见图3、4、5。

对比各拉曼光谱图特征可知, 纯锡石的拉曼光谱谱形对称, 谱线无倾斜, 无杂质振动峰, 各本征振动峰的相对强度 $\nu_{A_{1g}} > \nu_{E_g} \approx \nu_{B_{1g}} \approx \nu_{B_{2g}}$ , 为锡石的标准拉曼光谱。而氧化物阶段和硫化物阶段的锡石, 由于杂质的加入, 锡石颜色变深, 其拉曼光谱图发生变形, 对称性降低。氧化物阶段锡石的拉曼光谱谱线向上倾斜较大, 倾角大于 $20^\circ$ , 各振动峰的相对强度为 $\nu_{A_{1g}} > \nu_{B_{2g}} > \nu_{E_g} > \nu_{B_{1g}}$ , 谱形对称性差; 硫化物阶段锡石的拉曼光谱谱线倾斜较小, 倾角小于 $20^\circ$ , 各振动峰相对强度为 $\nu_{A_{1g}} > \nu_{B_{2g}} \approx \nu_{E_g} > \nu_{B_{1g}}$ , 整个谱形对称性较好。锡石中的杂质和锡石的形成条件对锡石的拉曼光谱有较大的影响, 因此, 拉曼光谱也有类似红外光谱的作用, 可以提供不同成矿阶段的信息。

另外, 云龙锡石的拉曼光谱图中, 除了锡石的本征振动峰外, 在 $685-691\text{cm}^{-1}$ 内有一杂质振动峰。金红石( $\text{TiO}_2$ )与锡石等结构,  $\text{TiO}_2$ 晶体的 $E_g$ 振动模式(拉曼活性模式)的振动频率为 $650\text{cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>, 结合本矿床锡石的化学成分特点, 故认为 $685\text{cm}^{-1}$ 附近的杂质振动峰是Ti—O振动引起的。

\* 测试者: 湘潭大学物理系。

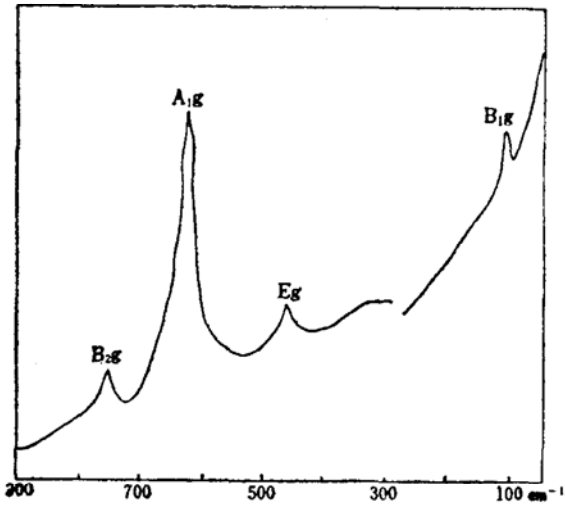


图3 合成纯锡石的拉曼光谱  
Fig. 3 Raman spectra of synthetic pure cassiterites

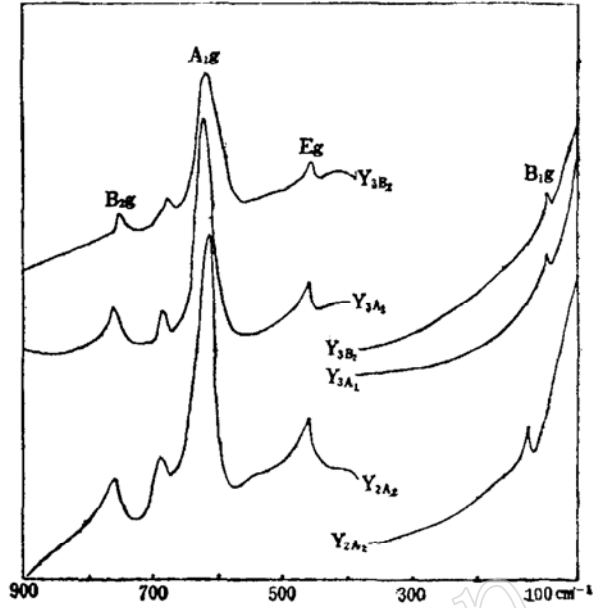


图5 硫化物阶段锡石的拉曼光谱  
Fig. 5 Raman spectra of cassiterites formed at sulfide stage

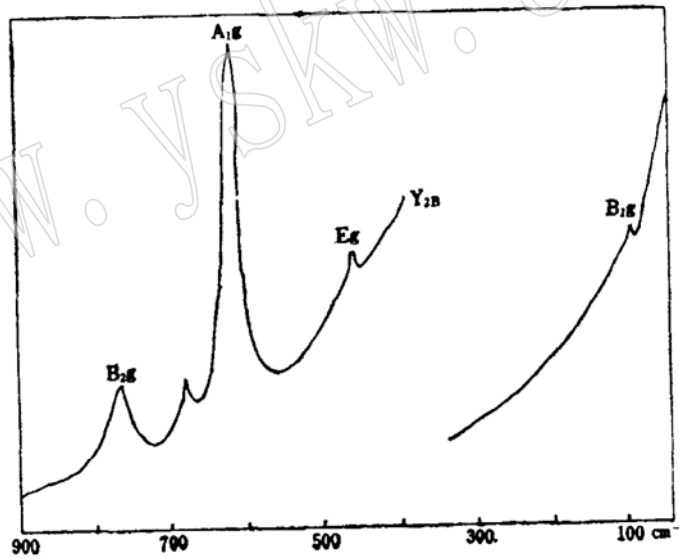


图4 氧化物阶段锡石的拉曼光谱  
Fig. 4 Raman spectra of cassiterites formed at oxide stage

## 二、电子顺磁共振谱

在室温下测得云龙锡矿锡石的电子顺磁共振谱如图6所示\*。在所测谱图上均出现八根等间距分布的超精细结构线，从谱图上量得超精细结构常数为 $\overline{A}_\perp = 38.17 (10^{-4}\text{cm}^{-1})$ ，

\* 测试者：中国科学院贵阳地球化学研究所

$\bar{A}_v = 124.88(10^{-4}\text{cm}^{-1})$ , 计算出平均g因子为  $\bar{g}_\perp = 1.9265$ ,  $\bar{g}_\parallel = 1.9184$ 。对比谱学参数<sup>[4]</sup>

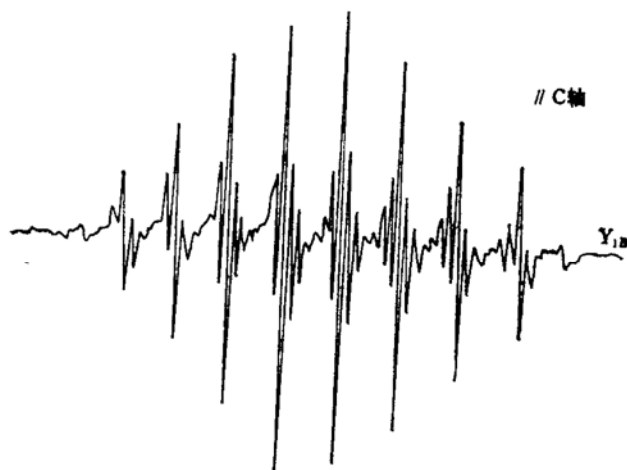


图6 云龙锡矿锡石的 EPR 谱

Fig. 6 EPR spectra of cassiterites from the Yunlong tin deposit

和化学成分特征可知, 此八根超精细结构线是  $V^{4+}$  在锡石中的  $D_{2h}$  对称场中替代  $Sn^{4+}$  引起的。

钒的电子结构为  $4s^23d^3$ , 在各种不同的成矿条件(氧化还原电位和酸碱度)下,  $4s$ 和 $3d$ 电子可依次失去而成为  $V^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $V^{4+}$ 和 $V^{5+}$ 。因此, 钒的价态对成矿条件有灵敏的指示作用。 $V^{4+}$ 的稳定场研究说明<sup>[5]</sup>, 云龙锡矿主要形成于较还原和偏碱性的环境之中。

在工作中, 得到了中南工业大学蒋良俊教授的指导和帮助, 在此谨表感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] James, T. Luxon and Robert Summitt, 1969, Interpretation of the infrared absorption spectra of stannic oxide and titanium dioxide (rutile) powders. *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 3, p. 1366-1370.
- [2] 彭明生、何双梅, 1985年, 不同成因锡石的红外光谱研究. *科学通报*, 第八期, p. 60.
- [3] Katiyar, R. S., Dawson, P., Hargreave, M. M. and wilkinson, G. R., 1971, Dynamics of the rutile structure III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of  $SnO_2$ . *J. phys. C: Solid st. phys.*, vol. 4, no. 5, p. 2421-2431.
- [4] Michel-calendini F. M. and Fichell, G., 1975. Electronic structure and EPR spectra of  $V^{4+}$  in  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  and  $GeO_2$ . *Physica status solidi(B)*, v. 69, no. 2 p. 607-618.
- [5] Evans, H. T. Jr and Garrels, R. M., 1985. Thermodynamic equilibria of Vanadium in aqueous system as applied to interpretation of the colorado plateau ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. vol. 15 p. 131.

## Study on Vibration Spectra and EPR Spectra of Cassiterites from the Yunlong Tin Deposit

Zou Zhengguang

(Guilin College of Metallurgical Geology)

**Key words:** Cassiterite, infrared spectrum, Raman spectrum, EPR spectrum, Yunlong tin deposit

#### Abstract

In this paper the characteristics of IR spectra, Raman spectra and EPR

spectra of cassiterites from Yunlong are studied and their geological significances are discussed. According to the spectral shape, absorption strength and frequency, the IR spectra of Yunlong cassiterites might be divided into two types, i. e., type A and type B. The spectra of type A have the same characteristics as the spectra of cassiterites from Nb-, Ta-bearing pegmatite type and granite type tin deposits, whereas the spectra of type B are identical with those of cassiterites from hydrothermal tin deposits in features. Combined with macroscopic geological investigations, it is found that the IR spectra of cassiterites formed in oxidic stage belong to type A and those of cassiterites formed in sulfidic stage belong to type B. A study on IR spectra of the cassiterites indicates that these two ore-forming stages are characterized by different metallogenic mechanisms and processes. The metallogenic process of oxide stage and that of sulfide stage are similar to the ore-forming process of magmatic deposits and that of hydrothermal tin deposits respectively. The symmetries of the spectral shape and vibration frequencies of Raman spectra vary considerably with the changes of cassiterites in composition and structure, suggesting the difference in formation condition of cassiterites. In the EPR spectra of Yunlong cassiterites the  $g$  factors of  $V^{4+}$  spectrum are  $\bar{g} = 1.9265$ ,  $g = 1.9184$ , and the constants of superfine structure are  $A = 38.17$  ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ ) and  $A = 124.88$  ( $10^{-4}\text{cm}^{-1}$ ). The researches on stability field of  $V^{4+}$  show that the Yunlong cassiterites were mainly formed in relatively alkaline and somewhat reducing environment.