

云南兰坪富锶文石的振动光谱特征

刘琰^{1,2}, 邓军^{1,2}, 蔡克勤², 朱友楠³, 王庆飞^{1,2}, 周应华², 高帮飞²

(1. 中国地质大学 深部过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083; 3. 中国地质大学 珠宝学院, 北京 100083)

摘要: 为进一步研究富锶文石的晶体结构、颜色成因和矿物成因, 采用振动光谱、EMPA 和 SEM 对富锶文石进行了测试和分析。红外光谱、拉曼光谱测试分析表明, 由于富锶文石存在着锶与钙的类质同像现象, 其红外光谱和拉曼光谱中 CO_3^{2-} 的 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 4 种振动模式波数介于文石和碳酸锶矿之间, 与文石、碳酸锶矿等文石型碳酸盐振动光谱特征一致, 并且文石的 ν_4 存在分裂峰。EMPA 面扫描发现 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 的分布与富锶文石内部环带的分布存在一致性。由于 CuO 含量较少, 分布规律不明显。SEM 分析发现在环带之间存在空隙, 各环带中富锶文石结晶程度和晶体表面特征不一, 不同颜色和形态的环带反复生长。生长过程中, 流体成分中各种元素的含量、温度和压力的变化造成不同颜色环带的形成, 反映了该富锶文石是经过不同时期沉积形成的。

关键词: 富锶文石; 红外光谱; 拉曼光谱; 表面特征; 兰坪; 云南

中图分类号: P578.6⁺1; P575.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)02-0110-07

A Study of vibrational spectra and genesis of strontianiferous aragonite from Lanping, Yunnan Province

LIU Yan^{1,2}, DENG Jun^{1,2}, CAI Ke-qin^{1,2}, ZHU You-nan³, WANG Qing-fei^{1,2},
ZHOU Ying-hua^{1,2} and GAO Bang-fei^{1,2}

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

2. Faculty of Earth Sciences and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

3. Faculty of Gemology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The recognition of this kind of strontianiferous aragonite is important in the study of isomorphism and inner structure of aragonite. Its discovery and study are of great significance in the application and exploitation of the mineral. By such means as infrared spectrometer, Raman spectrometer, visible spectrophotometer and SEM, this paper has analyzed characteristics of the spectra, texture, color-causing mechanism, distribution of Sr^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} and layering of the mineral. The infrared absorption and Raman frequency of ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 of CO_3^{2-} are found just between aragonite and strontianite, which is attributed to substitution. Meanwhile, there is a splitting peak ν_4 of CO_3^{2-} in the infrared spectra. EMPA reveals that CuO content is 0.00% ~ 0.39% in blue strontianiferous aragonite but very rare in white strontianiferous aragonite. It is found that the color mechanism of blue strontianiferous aragonite has something to do with Cu^{2+} . Surface scanning shows that Sr^{2+} and Ca^{2+} are distributed along the zonal texture while Cu^{2+} is in random distribution. In addition, SEM shows that strontianiferous aragonite displays different microstructures and morphologic features. The changes in microelement contents, temperature and pressure cause the formation of different color zonal textures.

收稿日期: 2004-07-19; 修订日期: 2004-11-24

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(03178, 01037); 国家自然科学基金资助项目(40304007, 40172036)

作者简介: 刘琰(1982-), 男, 汉族, 博士生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, Tel: 010-82320638, E-mail: lybeautifulberry@263.net.

Key words: strontianiferous aragonite; infrared spectra; Raman spectra; surface morphologic feature; Lanping; Yunnan Province

国内有关富锶文石的报道较少,目前只有内蒙和云南两地有相关报道。以往对富锶文石振动光谱的研究较少,主要集中于基础矿物学研究(梁有彬,1990;刘琰等,2003)。对富锶文石振动光谱的研究可以进一步探讨富锶文石内部类质同像现象、振动光谱特征和内部结构之间的联系,表面特征研究有助于研究富锶文石中不同阳离子分布状态和富锶文石成因。本次研究获取了富锶文石系统的红外光谱、拉曼光谱数据,对光谱特征进行了描述和分析,同时也提供了可见光吸收光谱、EMPA 面扫描数据信息和富锶文石的微形貌特征。

富锶文石样品采于燕子洞铜多金属矿近地表裂隙发育的氧化带附近。样品呈皮壳状、肾状、钟乳状,厚度在 0.5~5 cm 不等,最厚的可达 8 cm。样品呈无色、浅天蓝色或浅天蓝绿色,玻璃光泽,质地细腻,可见深浅不同的颜色条带,外观极似异极矿。共生矿物有水晶、方解石、蓝铜矿和孔雀石等。兰坪燕子洞富锶文石中,锶元素和钙元素之间存在着含量较大的类质同像替代,电子探针分析结果表明个别位置 SrO 高达 47.89% (刘琰等,2003)。

1 红外光谱特征

碳酸盐矿物中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 呈平面正三角形,对称称为 D_{3h} ,理论上振动自由度为 $3 \times 4 - 6 = 6$,即 6 个振动,但由于二重简并,只有 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 4 种振动模式(闻轲等,1988)。为对富锶文石结构进行分析和研

究,笔者将富锶文石样品粉碎至 200 目,在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室采用 PE983G 型红外光谱仪对 3 组样品中蓝色和白色部分分别进行了分析,扫描范围 $180 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 3 cm^{-1} ,电压 220 V,频率 50 Hz,室温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 50%。从图 1 可以看出:富锶文石样品白色部分(图 1a、1c、1e)和蓝色部分(图 1b、1d、1f)光谱特征基本一致。因在实验前将样品存放在干燥器中除去了样品表面吸附水, $3\,427 \sim 3\,433 \text{ cm}^{-1}$ 出现水的吸收谱带可能与在表生环境下富锶文石内部出现含水包裹体有关,它应是矿物中含水包体中 H_2O 分子的弯曲振动和伸缩振动带。在红外光谱中 ν_1 呈弱的锐带是区别于方解石族矿物的特征吸收峰。 ν_4 带分裂明显。其他红外光谱吸收峰归属为: $1\,472 \sim 1\,475 \text{ cm}^{-1}$ 为富锶文石 CO_3^{2-} 的非对称伸缩 ν_3 引起, $1\,080 \sim 1\,081 \text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 的对称伸缩 ν_1 引起, $857 \sim 859 \text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 的面外弯曲 ν_2 引起, $711 \sim 712$ 、 $698 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 为 CO_3^{2-} 的面内弯曲 ν_4 引起。

此次获得的富锶文石吸收谱带与闻轲等(1988)、Gadsden(1975)、van der Marel(1976)、应育浦等(1982)所测试和搜集的文石红外光谱资料大致相似。通过与文石、方解石、碳酸锶矿红外光谱的对比(表 1),发现该富锶文石与方解石红外光谱差别很大,与文石和碳酸锶矿等文石型矿物红外光谱有差异,富锶文石吸收谱带存在着位移或分裂。红外光谱研究说明该富锶文石具有文石结构,而非方解石

表 1 富锶文石、文石、方解石和碳酸锶矿的红外吸收频率

cm^{-1}

Table 1 Infrared frequencies of strontianiferous aragonite, aragonite, calcite and strontianite

	$\text{CO}_3^{2-} \nu_3$	$\text{CO}_3^{2-} \nu_1$	$\text{CO}_3^{2-} \nu_2$	$\text{CO}_3^{2-} \nu_4$	$\text{CO}_3^{2-} \nu_4$	晶格振动
a	1 475	1 080	858	712	699	269
b	1 472	1 080	859	711	700	272
c	1 474	1 080	857	712	699	275
d	1 473	1 081	859	712	699	266
e	1 474	1 080	858	712	699	253
f	1 473	1 081	859	712	698	257
* 文石 a	1 490	1 085	875/870	712	699	-
* 文石 b	1 472	1 081	856	711	698	-
* 方解石 a	1 435	-	876	712	-	312/229
* 方解石 b	1 426	-	875	712	-	318
* 碳酸锶矿 ^a	1 470	1 075	860	707	699	270/220
* 碳酸锶矿 ^b	1 452	1 070	856	705	697	-

* 红外数据引自法默等(1982)。

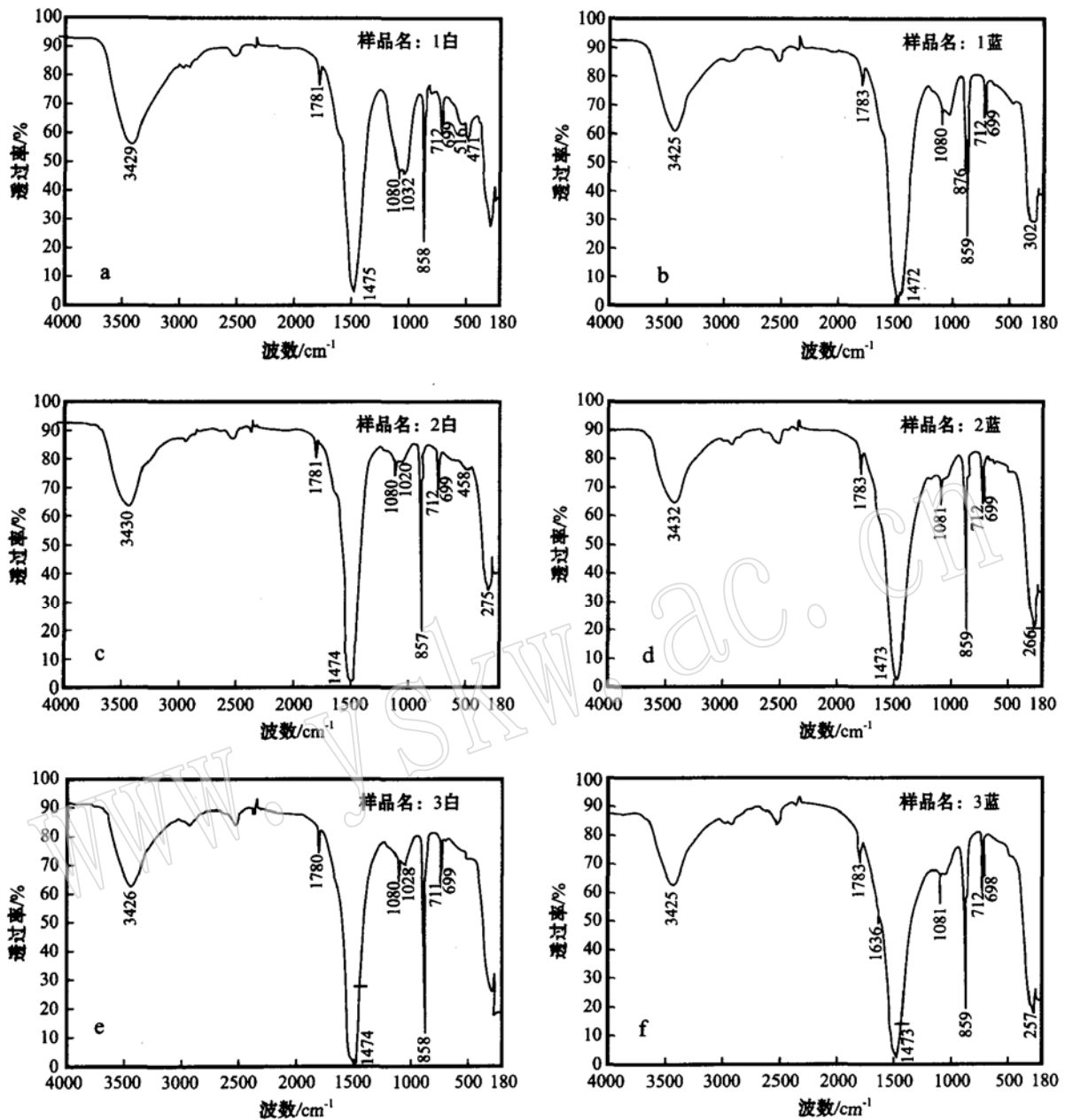


图1 富锶文石的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of strontianiferous aragonite from Lanping

型矿物结构。富锶文石中 CO_3^{2-} 的 v_1 、 v_2 、 v_3 、 v_4 振动模式普遍比文石中 CO_3^{2-} 相关波数低而高于碳酸锶矿 CO_3^{2-} 相关波数, v_4 分裂峰较为接近于文石的 v_4 分裂峰。富锶文石与文石型矿物吸收谱带比较结果显示, 从文石至白铅矿, 随阳离子 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ 质量的增加, v_1 至 v_4 带频率有所降低, 与闻轲等(1988)的结论一致。

文石中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 组成的三角平面垂直 c 轴并彼此平行, 文石结构中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 位于八面体空隙中, 与

阳离子之间以离子键结合。在富锶文石中由于 Sr 对 Ca 有部分替代, 而 Sr 原子半径大于 Ca 原子半径, 且 Sr^{2+} 物理半径大于 Ca^{2+} , 所以导致了晶胞参数 a_0 、 b_0 、 c_0 在不同程度上增大, 文石型结构矿物的斜方柱面角亦作规律变化。这种结构变化导致了富锶文石红外光谱吸收谱带 CO_3^{2-} 的 v_1 至 v_4 带频率介于文石和碳酸锶矿之间。因此, 富锶文石吸收峰位移和分裂应主要与类质同像有关。

2 拉曼光谱特征

为进一步对富锶文石结构进行研究, 笔者利用拉曼光谱仪对兰坪富锶文石各环带和不同颜色部分进行了分析。测试由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 $100 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。测试所得拉曼光谱见图 2。图 2 中 151、149、200、202、700、702 及 1081 cm^{-1} 特征峰在所有测试

样品中均存在, 这些特征峰的位置、半高宽及强度组合等特征与文石特征峰 $1085、703、206、152 \text{ cm}^{-1}$ 大致相似, 表明它们是由文石矿物引起的 (Urmos *et al.*, 1991; Cloots, 1991)。 300 cm^{-1} 以下是富锶文石的晶格振动。兰坪富锶文石拉曼光谱 v_1 至 v_4 带频率整体介于文石、碳酸锶矿特征峰值之间, 说明富锶文石具有文石型结构特征, 富锶文石、文石和碳酸锶矿拉曼振动差别与类质同像替代有关。蓝色富锶文石与白色富锶文石特征一致说明两者结构一致, 致色离子对富锶文石结构没有产生影响。对这些峰值进行的指派见表 2。

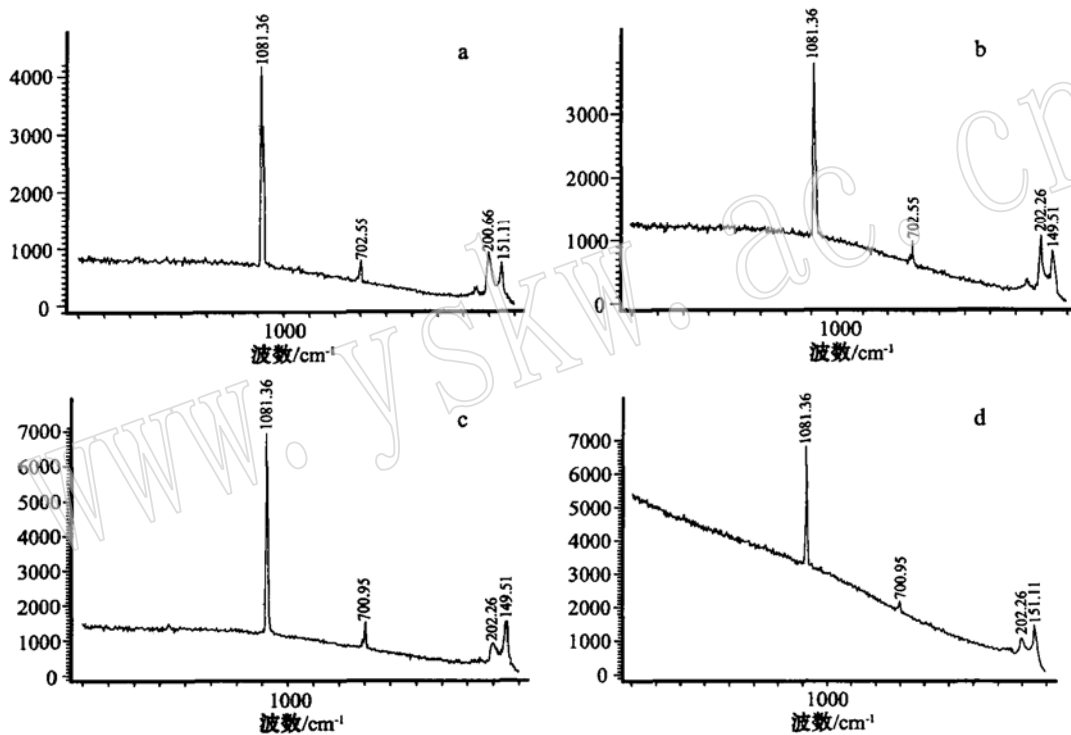


图 2 兰坪富锶文石的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of strontianiferous aragonite from Lanping

表 2 富锶文石、文石、方解石和碳酸锶矿的拉曼光谱特征峰比较

cm^{-1}

Table 2 Comparison of the Raman spectra frequency between strontianiferous aragonite, aragonite, calcite and strontianite

	v_3	v_3	v_1	v_2	v_4	晶格振动							
兰坪富锶文石 1			1081		700				202				149
兰坪富锶文石 2			1081		702				202				149
兰坪富锶文石 3			1081		702				200				151
兰坪富锶文石 4			1081		700				202				151
* 文石	1466	1464	1087	-	703	287	217	208	193	183	155	146	113
* 方解石	1435	1444	1099	876	724	-	-	-	-	-	-	-	-
* 碳酸锶矿	1450	1400	1070	860	702	-	-	-	-	-	-	-	-

* 引自法默等(1982)。

3 反射率曲线特征

为对富锶文石蓝色成因进行研究,采用美国 PERKIN_ELMER 公司产 Lambda 19 型紫外分光光度计进行反射率曲线的测定,波长范围 185~3 000 nm,波长准确度 ± 0.2 nmUV,杂散光 $< 0.00012\%$,光度准确度 ± 0.15 nm。蓝色富锶文石反射率曲线如图 3。以往研究认为富锶文石蓝色成因与 Cu^{2+} 有关(刘琰等,2003),而由铜元素致色的蓝色矿物主要是铜元素白色矿物,如蓝铜矿 $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ 、硅孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、透视石 $\text{Cu-SiO}_2(\text{OH})$ 、孔雀石 $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$ 、针钠钙石 $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$ 和斜硅铜矿 $\text{Cu}_3\text{Cu}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2(\text{OH})_2$ 等矿物(Diaz *et al.*, 1971; Lehmann, 1978; Marfunin, 1979; Koivula, 1986)。不透明的蓝色富锶文石在蓝色和绿色可见光波段范围 510~470 nm 之间有强反射峰,反射率曲线特征与肉眼观察到的现象一致。在富锶文石蓝色部分中出现了含量为 0.05%~0.37% 的氧化铜,而在碳酸盐矿物中蓝铜矿和孔雀石颜色为蓝绿色,由此可以推测在富锶文石中铜元素可能以类似蓝铜矿和孔雀石等含铜碳酸盐矿物的形式存在,致使富锶文石集合体部分出现蓝绿色。但是,在 X 光粉晶衍射、红外光谱、拉曼光谱测试中出现了较为清晰的富锶文石图谱,并没有出现其他物相和峰值,而且不同颜色富锶文石红外光谱、拉曼光谱中谱线没有差异,说明铜元素的存在形式、状态或含量还不足以使这三类谱线发生移动和变化,同时表明铜元素的存在并没有使富锶文石结构发生变化。

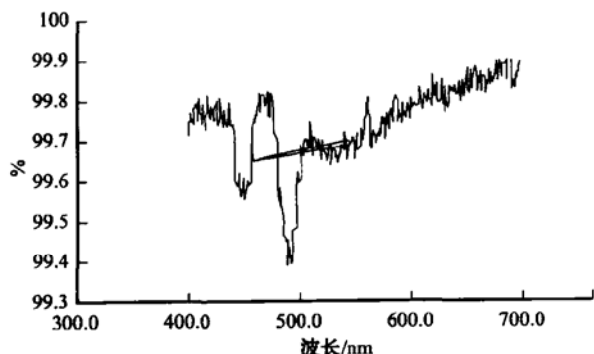


图 3 蓝色富锶文石的可见光反射率曲线

Fig. 3 The reflectivity curve of strontianiferous aragonite from Lanping

4 EMPA 面扫描特征

笔者在中国地质大学(北京)电子探针室进行 EMPA 面扫描来观察云南兰坪富锶文石中 Ca Sr 和 Cu 元素分布情况。实验仪器为 EMPA_1600 型电子探针分析仪,分析精度为 1×10^{-6} 。分析采用氧化物标样,定量加速电压 15 kV,束流 2×10^{-8} A,束斑直径 0.5 μm 。面扫描结果见图 4。图 4a 中环带可以观察到富锶文石颗粒粗细不一,呈环带状分布,颜色较深环带为蓝色。图 4b 中间部分出现大量钙元素分布,明亮处为钙元素分布集中位置,并且钙在明亮条带周围出现渐变现象,随条带变宽和延伸,钙离子分布逐渐减少。图 4c 锶离子分布图上,图 4b 中钙离子出现较多的中间位置锶离子含量较少,而钙离子分布较少位置锶元素分布较多。图 4b、c 中出现了钙与锶元素的互补现象也说明了两元素之间存在着类质同像替代,与晶胞参数变化 X 光粉晶衍射未出现其他物相吻合。铜元素不是矿物中的主要元素,含量 $< 0.37\%$,铜离子分布无明显规律(图 4d)。上述现象说明在沉积过程中,流体中相关元素含量随不同时期而变化。

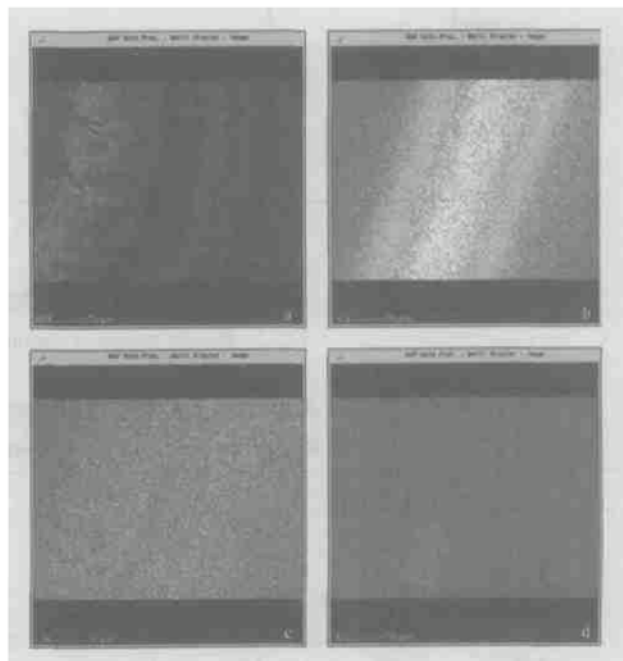


图 4 EMPA 面分析图像

Fig. 4 Images of EMPA surface scanning analysis

5 SEM 微形貌特征

为研究富锶文石的成因、微形貌和微结构,笔者在中国地质大学(北京)扫描电镜室采用扫描电镜对横截面进行观察,对观察到的特征形貌进行照相。实验仪器为日本日立公司的 HITACHI S_450 型扫描电镜,精度 12 nm,电压 20 kV,电流 20×10^{-9} A。扫描电镜照片(图 5)中观察到清晰的层带间界线、晶体形态和晶体排列形式等。图 5a 为层带间界线,界线左右两部分为不同层带,层带间存在裂隙,左右两部分晶体颗粒、大小、排列方式不同,几乎不见晶体

清晰形态。不同环带间形态差异清楚地说明了不同时期形成的富锶文石晶体特征具有差异并且该富锶文石是在地表由不同时期流体沉积而成。图 5b 中晶体较为清晰,颗粒较细呈纤柱状,颗粒大小为 50~200 μm ,整体呈放射状与手标本观察的现象一致。图 5c 为一条环带中的局部区域,晶体颗粒较粗,为 50~250 μm 。图 5d 为一个环带中局部区域,晶体颗粒较粗。图 5e 为富锶文石几何体横截面,横截面中出现数个环带,不同环带间的晶体颗粒形态、大小、排列方式不一。不同环带层晶体均为针状,整体为放射状排列,环带界线明显。

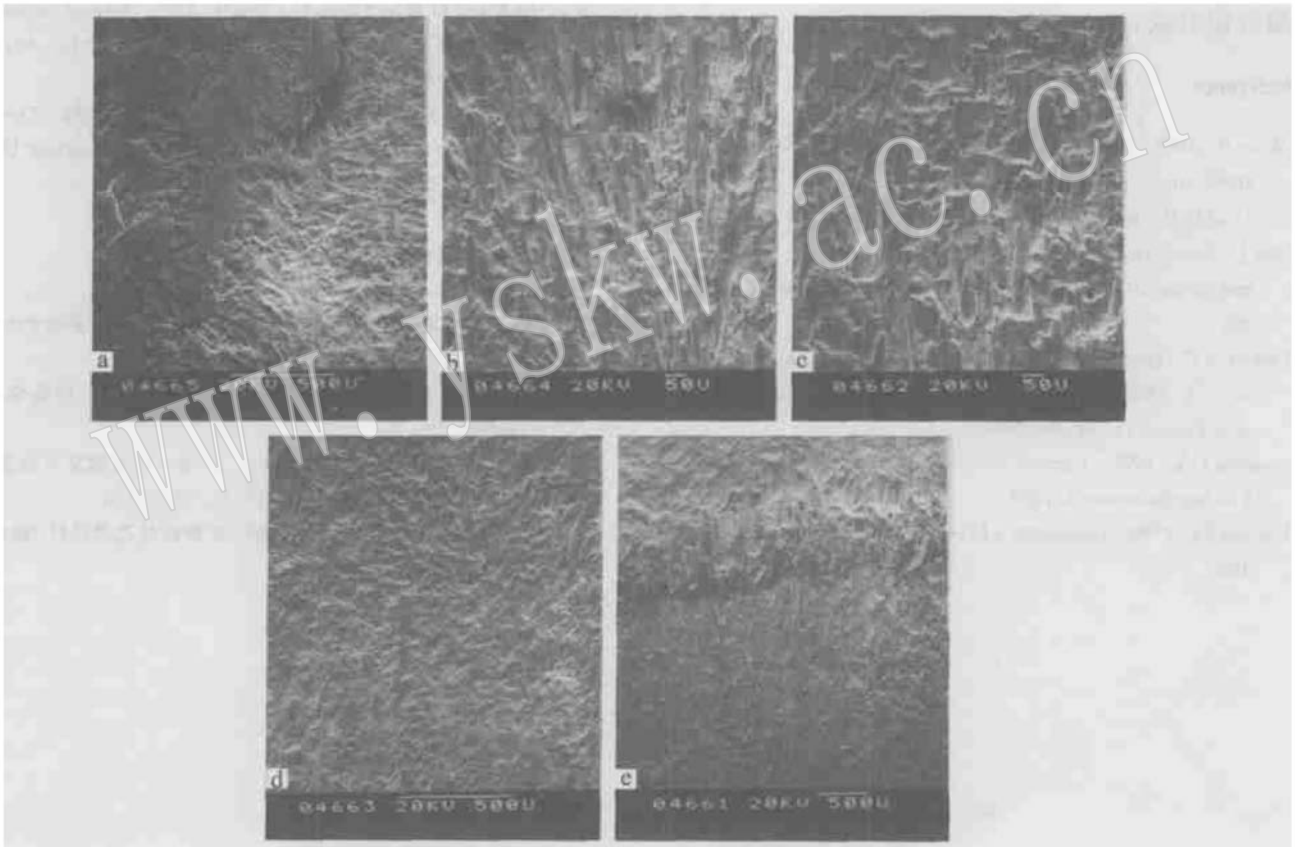


图 5 兰坪富锶文石扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photographs of strontianiferous aragonite from Lanping

6 结论

(1) 富锶文石中存在的 Sr 与 Ca 的类质同像现象使红外光谱和拉曼光谱振动中 CO_3^{2-} 的 ν_1 至 ν_4 带频率介于文石和碳酸锶矿之间,并且 ν_4 存在着分裂峰。红外光谱和拉曼光谱与文石型矿物特征一

致,说明富锶文石具备文石型结构特征。富锶文石与文石及碳酸锶矿 CO_3^{2-} 的 ν_1 至 ν_4 带频率振动光谱存在差异的原因是由于富锶文石中钙离子部分被锶离子替代所致。

(2) 富锶文石蓝色部分可见光吸收光谱在 493 nm 附近存在着较强的吸收峰,与肉眼和已报道的图版相吻合。富锶文石颜色成因与铜元素有关,铜元

素的存在形式及致使富锶文石出现蓝色的最低含量还有待进一步研究。

(3) EMPA 面扫描发现, Sr 和 Ca 元素的分布与 Sr、Ca 元素之间的类质同像现象、富锶文石内部环带的分布存在着一致性, 而铜离子由于含量较少使其分布规律不明显。

(4) 通过扫描电镜发现在环带之间存在着差异, 环带结构与肉眼观察所见特征基本一致, 各环带矿物结晶程度和晶体形貌不一, 不同颜色和形态的环带反复生长。在富锶文石生长过程中, 流体成分中各种元素含量、温度和压力的变化造成不同颜色相间环带的形成, 反映了该富锶文石是经过不同时期沉积形成。

Reference

Cloots R. 1991. Raman spectrum of carbonates $M II CO_3$ in the 1100~1000 cm^{-1} region: observation of the mode of the isotopic $(C_{16}O_2O)^{2-}$ ion[J]. *Spectrochimica Acta*, 47A(12): 1745.

Diaz J, Farach H A and Jr Poole C P. 1971. An electron spin resonance and optical study of turquoise[J]. *American Mineralogist*, 56: 773~781.

Farmer V C (translated by Ying Yupu, Wang Shousong, Li Chungeng, et al.). 1982. *Infrared Spectroscopy of Minerals*[M]. Beijing: Science Press, 192 (in Chinese).

Gadsden J A. 1975. *Infrared Spectra and Inorganic Compounds*[M]. London: Butterworths, 179.

Koivula J I. 1986. Gem news [J]. *Gems & Gemology*, 22(3): 187~188.

Lehmann G. 1978. Farben von Mineralen und ihre Ursachen[J]. *Fortschritte der Mineralogy*, 56(2): 172~252.

Liang Youbin. 1990. The discovery and study of strontianiferous aragonite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 9(1): 79~83(in Chinese with English abstract).

Liu Yan, Yu Xuehui, Li Chengguo, et al. 2003. The discovery and study of strontianiferous aragonite in Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(3): 285~289(in Chinese with English abstract).

Marfunin A S. 1979. *Physics of Minerals and Inorganic Materials*[M]. Berlin: Springer Verlag, 233~235.

Urmos J, Sharma S K and Mackenzie F T. 1991. Characterization of some biogenic carbonates with raman spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 76: 641.

Van der Marel H W and Beutelspacher H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*[M]. Amsterdam: Elsevier, 241~243.

Wen Lu, Liang Wanxue, Zhang Zhenggang, et al. 1988. *The Infrared Spectroscopy of Minerals*[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 58~60(in Chinese).

附中文参考文献

法默 V C (应育浦, 汪寿松, 李春庚, 等译). 1982. *矿物的红外光谱*[M]. 北京: 科学出版社, 192.

梁有彬. 1990. 富锶文石的发现及其研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 9(1): 79~83.

刘琰, 喻学惠, 李成国, 等. 2003. 云南兰坪富锶文石的发现及其研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(3): 285~289.

闻轲, 梁婉雪, 章正刚, 等. 1988. *矿物红外光谱*[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 58~60.