

穆斯堡尔谱学方法对几个含锡矿区 锡石的成因研究

杜金龄 邓 璟 姚德贤 曾令初

(地质学系)

陈仁木 余正方 郑裕芳

(物理学系)

摘 要

本文对我国南方五个矿区的锡石经精选后,作 ^{119}Sn 和 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱的测试和分析,并结合x光射线衍射、红外光谱,光谱半定量全分析及显微镜等分析,获得了晶胞体积与四极分裂值之间的关系曲线,晶胞参数与双峰强度比的关系曲线,得知参与晶格中的微量元素的种类和数量致使晶胞参数和穆斯堡尔参数均有较大的变化,并对矿石与矿床成因进行了讨论。

锡矿物各种谱学的研究资料当今并不多见,尤其穆斯堡尔谱的研究国内尚未见公开报导。本文论述华南五个矿区锡石的穆斯堡尔谱、x射线衍射、红外光谱、光谱半定量全量分析,以及包体测温等测试研究结果,并对其矿床形成条件与成因进行了探讨。

一、矿床地质概述

2#样产自广西某地花岗岩侵入体与上古生代碳酸盐岩接触带附近,较晚阶段形成的不规则脉状硫化物矿体中,矿石由锡石、毒砂、砷黄铁矿、方解石等矿物组成,锡石晶粒细小,形成温度较低,约为 $300\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

3#样产自湖南某矿区,花岗岩株侵入上古生代泥盆系地层,岩体上部及砂页岩围岩的裂隙中,充填含锡石、黑钨矿石英脉。样品采于矿脉中中上部,共生矿物有锡石、黑钨矿、毒砂、黑云母、石英等。延深出现黝锡矿及其他硫化物。形成温度较高,约为 $400^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}$ 。

4#样采自广东某矿区,花岗岩株侵入于石炭系地层,岩体内裂隙充填锡石、黑钨矿、石英脉。脉旁云英岩化亦含锡石,上部含铋,下部伴生铜、铅、锌硫化物,形成温度约为 $400^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}$ 。

本文1983年12月收到

5*样产自广东某矿区,矿体为含锡石、石榴石、绿泥石矿脉,锡石晶粒粗大,矿脉充填于侏罗系浅变质砂页岩裂隙构造中,矿区附近有花岗岩侵入体,矿脉延深石英、云母增多,脉旁有弱云英岩化,深部则变为含锡石硫化物矿脉,锡石晶粒变小,矿脉形成温度约为 400°C — 300°C 。

6*样产自广东某矿区,花岗斑岩岩株侵入于三迭——侏罗系含火山岩地层,矿体为产于岩体内边部的含锡石石英细脉。矿石成分简单,主要为石英、锡石及很少量白云母,围岩有弱云英岩化,硅化蚀变,形成温度约为 300°C 左右。锡石取样位置见表1。

表1 样品采集部位及矿物共生组合

样号	主要共生矿物	地质产状
2	锡石、毒砂、方解石 (温度 270 — 230°C)	采于岩体接触带附近锡石—硫化物矿脉中下部
3	锡石、石英、黑云母、毒砂 (温度 360 — 330°C)	采于黑钨—石英脉中、上部
4	锡石、黑钨、石英、云母 (温度 370 — 340°C)	采于钨、锡石英脉中
5	锡石、石榴石、绿泥石 (温度 370 — 340°C)	采于锡石—硅酸盐矿体中
6	锡石、石英、白云母、 (温度 310° — 280°C)	采于花岗斑岩中锡石—石英细脉中

表内温度锡石爆裂法测定。

二、测试方法及样品处理

1. 样品处理 矿石样品经镜下观察,破碎后,以多种方法精选锡石,最后镜检挑选单矿物,分别制备穆斯堡尔谱及x射线衍射,红外光谱,光谱半定量全分析等方法所需要的样品。

2. 穆斯堡尔谱的测试 样品研磨至200目,制成直径为20mm,厚度为 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 的样品,采用国产等加速穆斯堡尔谱仪,衬底为 CaSnO_3 ,强度为 2.5mci 的 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ 源,和约 10mci $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$ 源,探测器采用带有 $\phi 40 \times 0.5\text{mm}$ $\text{NaI}(\text{Tl})$ 闪烁计数器,整套装置用 α -Fe标定。测得 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ 共振吸收谱,部分结果见图1。

2*样在等加速谱仪上用 $^{57}\text{Co}/\text{Pd}$ 源测得一个双峰结果见图2,其他样品未见有 ^{57}Fe 共振吸收谱。

上述测试结果,经计算机作最小二乘法拟合后,得出各样品的穆斯堡尔参数见表2。

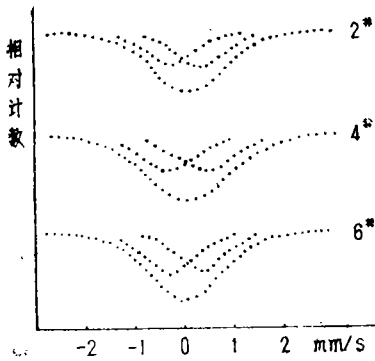


图1 2#、4#、6#号样品¹¹⁹Sn的穆斯堡尔谱图

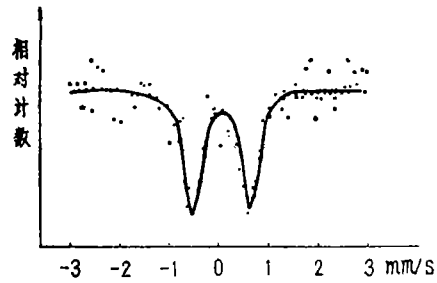


图2 2#样品⁵⁷Fe的穆斯堡尔谱图

表2 各样品穆斯堡尔谱参数表

编号	化学位移 mm/sec	四极分裂 mm/sec	双峰强度比	
锡谱	2#	0.04 ± 0.02	0.63 ± 0.02	1.09
	3#	0.02 ± 0.02	0.69 ± 0.02	0.940
	4#	0.04 ± 0.02	0.81 ± 0.02	0.997
	5#	0.02 ± 0.02	0.67 ± 0.02	0.920
	6#	0.02 ± 0.02	0.65 ± 0.02	0.860
铁谱	2#	0.24 ± 0.04	1.10 ± 0.04	0.904

3. X射线衍射结果 X射线衍射采用日本XD-3A型衍射仪,功率30KV × 30mA, Cu靶、Ni滤光、狭缝1°, 扫描速度4°/分,时间常数10秒,测得谱后经计算求出品胞参数值见表3。

表3 锡石晶胞参数表

样号	晶胞参数 (Å)			晶胞体积 V(Å ³)
	a ₀ (b ₀)	c ₀	a ₀ -c ₀	
2#	4.73611	3.18218	1.55393	71.3786
3#	4.73676	3.18721	1.54954	71.5108
4#	4.73661	3.18721	1.54940	71.5066
5#	4.73740	3.18689	1.55051	71.5232
6#	4.73780	3.18739	1.55041	71.5465

4. 光谱半定量全分析结果 从表4中可知,五个样品含主要杂质元素有:

2# 含V、W、Pb、Bi、Ag、Cu、Fe等较高(Pb、Ag、Fe为五个样品中含量最高者);

3# 含Ta、Nb、Zr、W、Ti、Sc、Hf;

- 4* 含Zr、W、V、Ti、Mn、Sc等(其中Zr 0.3% W1-3%, Ti 3%);
- 5* 含Fe、Be、Nb、Ti、Sc、V、Zr、Mn、Bi、Cu;
- 6* 含Fe、Be、Sc、Zr、Ti、Mn、Y等。

综合光谱分析结果:

- (1) Fe在多数样品中之含量在千分之几至百分之几, 一般含量均偏高, 其中2*样含量>2%;
- (2) Nb、Ta含量均为 Nb>Ta;
- (3) Ti除2*样外含量多在1%以上。

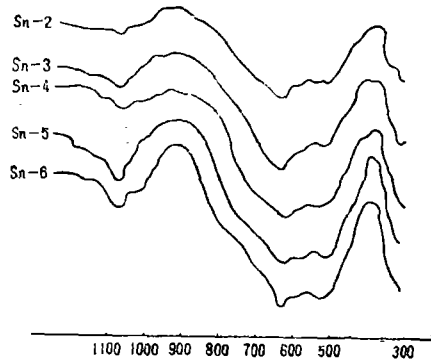


图3 锡石红外光谱图

5. 红外光谱测试结果 目前国内外对锡石的红外光谱研究尚差, 本次共作了五个样品, 均获得相似的吸收带, 除有两个强吸收带为630~625cm⁻¹; 520~510cm⁻¹外, 尚有1020—1080cm⁻¹的Si—O振动吸收带, 参见图3。

表4 光谱半定量全量分析

元素 含量 % 灵敏度 样号	硅	铝	镁	铁	钙	钠	钾
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.1	0.1
2*	3	2	0.5	2	0.05	0.2	<1
3*	3	1	0.1	1	<0.01	<0.1	"
4*	3	2	0.05	1	"	"	"
5*	3	2	0.05	1.5	"	"	"
6*	3	2	0.05	1	0.1	0.2	"

锰	钛	铍	砷	硼	钪	锑	锆	铪	铅	锡
MnO ₂	TiO ₂	Be	As	B	Sc	Sb	Zr	Hf	Pb	Sn
0.001	0.001	0.001	0.01	0.001	0.001	0.01	0.001	0.01	0.001	0.001
0.01	0.2	<0.001	0.2	0.01	<0.001	0.03	0.03	<0.01	0.2	>10
0.02	2	"	0.3	<0.01	0.005	×	0.1	0.02	0.01	"
0.03	3	"	<0.01	"	0.02	<0.01	0.3	0.01	0.008	"
0.03	1	0.005	"	"	0.02	0.01	0.05	<0.01	0.002	"
"	2	0.002	"	"	0.03	0.03	"	"	"	"

钨 W	镓 Ga	铌 Nb	钽 Ta	铋 Bi	钼 Mo	钒 V	铜 Cu	锌 Zn	银 Ag	钇 Y
0.01	0.001	0.01	0.01	0.001	0.001	0.001	<0.001	0.01	<0.001	0.01
0.5	<0.001	<0.003	×	0.002	<0.001	0.08	0.001	<0.01	0.005	<0.001
"	"	0.2	0.04	<0.001	"	0.01	<0.001	"	0.0001	"
1—3	"	~0.02	<0.01	0.001	"	0.05	"	"	<0.0001	"
0.1	"	0.05	"	0.005	"	0.1	0.003	"	"	"
0.3	"	0.03	"	<0.001	"	0.03	<0.001	"	"	0.002

铪 Yb	镧 La	铈 Ce	镍 Ni	钴 Co	铬 Cr	铟 In	锂 Li	锶 Sr	钡 Ba
0.001	0.01	0.1	0.001	0.001	0.001	0.001	0.01	0.1	0.01
<0.001	<0.01	×	<0.001	<0.001	<0.001	×	<0.01	<0.01	<0.01
"	"	×	"	"	"	×	"	"	"
"	"	×	"	"	"	<0.001	"	"	"
"	"	×	"	"	"	0.002	"	"	"
"	"	×	"	"	"	<0.001	"	"	"

四、结果讨论

一般锡石中含Sn约为78.8%左右,自然界中的锡石经常混入有: Fe、Ta、Nb、Mn、Sc、Ti、Zr、W以及Cu、Zn、As、Bi、In、Ga、Ge等元素。它们以异价类质同像的方式置换锡石中的Sn,但有时也可呈独立矿物的形式以超显微包体存在于锡石中。

锡石为四方晶系,空间群 $D_{4h}^{14}-P42/mnm$ $Z=2$, $a_0=b_0=4.738\text{Å}$ $c_0=3.188\text{Å}$, $c/a=0.6728$,锡石为金红石型结构,Sn配位数为6(与Ti相同),形成八面体配位,八面体以共棱的方式形成沿C轴延伸的柱,柱之间以共角顶方式连结,八面体中Sn与六个氧的距离,分别为两种情况:①两个Sn—O距离相等(Sn—O=1.74Å据H. B Белов);②Sn与其他四个氧的距离相等(Sn—O=2.38Å据H. B Белов),故其Sn—O八面体并非规则八面体。其八面体规则程度和晶胞大小均与其形成条件和含杂质(混入物)的多少和其化学性质有密切关系。

从表2和图1可见样品经 ^{119}Sn 的穆斯堡尔谱测定,谱形为四极分裂双峰,其化学位移在零速度附近,故可判定为 $\text{SnO}_2^{(1,2)}$ 。从表2和图2可见2*样品经 ^{57}Fe 的穆斯堡尔谱测定,可判定锡石中含有砷黄铁矿 $^{(3)}$ 。

综合穆斯堡尔参数和晶胞体积值,可得晶胞体积(V)与四极分裂值之关系曲线见图4。

据以上测试分析结果,作以下初步分析:

1.由表2看出,4*吸收体Q、S值最大,由于该吸收体形成温度较高,在结晶过程中有较多的类质同像混入物(见表3,其中含Ti、Zr、W特高),使晶体结构产生较大畸变,原子核处电场梯度变大、核电四极矩和原子核处电场梯度相互作用加强,故Q、S值较大。6*样等,形成温度较低,类质同像混入物较少,故表现出Q、S值较小。

2.高温形成的锡石形态多为短柱状或似等轴状、粒状,即 $a_0 = b_0 \approx c_0$,4*吸收体 $a_0 - c_0$ 值为五个样品中最小值,致使其双峰

近似对称,称4*样双峰强度比 $= 0.997 \approx 1.0$ 。从表2和表3中可看出,其他吸收体有随形成温度的降低其双峰强度对称性,也随之降低的趋势(见图5)。我们考虑是由于形成温度降低时,晶体沿C轴方向增长,使晶轴在空间取向产生择优性所致。可见吸收体的晶胞形态和对称程度与双峰强度的对称性有一定关系。

3.从图4可知矿物晶胞体积的大小与Q、S值为反消长关系(除2*样外),一般情况下锡石形成时的温度愈高,其晶胞体积愈小,晶胞体积的大小和形状又是矿物宏观形态的基础。因此,四极分裂值应与晶体内部结构和外之间存形在一定的规律性。

4.从以上穆斯堡尔参数和晶胞体积以及图4中所见,2*样存在有异常现象,其四极分裂值与晶胞体积均较小,违反上述反消长关系。这现象产生的原因与参与晶格中微量元素的种类和数量有关。

从光谱分析结果和穆斯堡尔谱分析,其Fe的含量较高($>2\%$)其中一部分Fe进入晶格,Fe与Sn的电负性相同,但由于Fe与Sn离子半径的差异,则使Fe—O的距离 $<$ Sn—O的距离,故晶胞体积减小,另一部分Fe为砷黄铁矿形式以细微连生体,存在于锡石晶隙中,故使2*样产生异常现象。

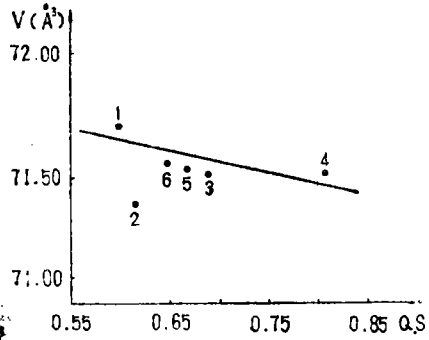


图4 晶胞体积与四极分裂值关系曲线图

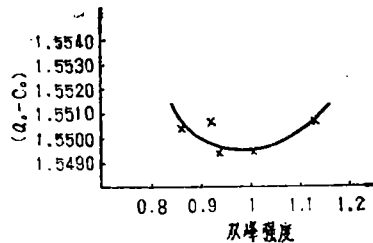


图5 晶胞参数与双峰强度比关系曲线图

五、矿石与矿床成因分析

对上述各矿区所进行的矿床地质、岩矿鉴定和各种谱学的分析,均显现有气化—热液成因的共同特征。但各矿区的具体特点略有差异,可概括分析如下:

1. 4*和6*样品分别采于两个矿区酸性岩侵入体内,前者产于岩体顶部锡石、黑钨矿、云母、石英脉中,组分较复杂、云英岩化发育,锡石晶胞参数 $a_0 - c_0$ 差值较小,形态为短柱状、粒状,类质同像混入物较多,晶体结构产生较大畸变, Q.S.值较大,双

峰强度比 ≈ 1.0 , 双峰近似对称, 形成温度较高, 应为气化—高温热液成因。后者产于花岗斑岩岩株近边部的锡石—石英脉中, 共生矿物甚少, 矿石成分极为简单, 围岩蚀变仅发育硅化和云英岩化, 类质同像混入物较少, $O.S$ 值也较小, 成矿温度较低。

2. 3*和5*样品, 分别采于两矿区侵入体外带上古生界和中生界地层, 前者产自黑钨—石英脉的中—上部的锡石, 其主要参数特征与4*样品近似($Q.S$ 值较小), 但共生有硫砷化物及向下延伸硫化物增多, 气液成矿作用温度向下降低。后者为产自石榴石、绿泥石等硅酸盐矿物共生的锡石, 各项主要参数与3*样接近($Q.S$ 较小), 属气化—高温热液作用成矿, 矿体向下过渡为锡石—石英脉组合, 至深部变为含锡石硫化物组合, 成矿温度向下部逐渐降低。

3. 2*样品为采自花岗岩侵入体与碳酸盐岩围岩接触带附近的锡石—硫化物矿脉中, 锡石晶粒细小, 其各种参数与其他样品差别较大。晶胞体积小, a_0-c_0 值大, $Q.S$ 值小, 双峰强度比较大, 含杂质元素Fe、Pb、Ag高, 尤其以Fe含量最高, 除部分Fe呈硫砷化物包体或细微连生体混入外, 部分Fe进入晶格, 而穆斯堡尔谱测试显现出Fe的影响, 产生违反 $Q.S$ 值与晶胞体积反消长关系现象。铁的增加和硫砷化物连生体的产生, 说明成矿温度是较低的。

综合上述各矿床的成因特征, 并据红外光谱分析结果, 五个样品均有相似的强吸收带 $630、520\text{cm}^{-1}$, 和由 Si—O 伸缩振动引起的吸收带 $1010\sim 1080\text{cm}^{-1}$, 具有热液型锡石的特征。似可明确气化热液锡矿的成矿系列模型, 空间上显现矿物组合上与成矿温度的垂直逆向分带性。时间上反映从气化—高温热液向较低温度硫化物演化过渡的规律。

参 考 文 献

- [1] J.G.Stevens, V.E.Stevens, *Mössbauer Effect Data Index* (Plenum, New York), AppendixH, 1972.
- [2] J.K.Less, P.A.Flinn, *J.Chem.Phys.*, 48(1968), 862.
- [3] Марфуни А.С., Мкртчян А.Р., Мессбауэровский Сле-Кмы ^{57}Fe В Сульфидных Минералах, *Геохимия*, 10(1964), 1094.

Mössbauer Investigations on the Genesis of Cassiterites from Several Tin-containing Mining Areas

Du Jinling Deng Jing Yao Dexian Zen Lingchu
(Department of Geology)

Chen Renshu Yu Zhengfang Zheng Yufang
(Department of Physics)

Abstract

The selected tin ore samples collected from five mining areas in Southern China have been studied by ^{119}Sn and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, and by X-ray diffraction, Ultrared spectrum analysis and microscopy. We have obtained the relationship between the lattice-cell volumes and quadrupole splitting values, and the relationship between the lattice-cell constants and intensity ratios of double peak. The varieties of trace element in lattice and their concentrations distinctly influence the Mössbauer parameters and the lattice-cell constants. The genesis of the cassiterites and the mineral deposits are discussed in the paper.