

## 法国 Beauvoir 和 Montebbras 花岗岩中 富铌钽锡石的拉曼光谱特征

王汝成

(南京大学地球科学系)

Dubessy Jean

(法国南锡铀矿地质研究中心)

Monchoux Pierre

(法国图鲁兹大学矿物学与结晶学实验室)



法国 Beauvoir 花岗岩和 Montebbras 花岗岩中的锡石都含有较丰富的微量元素, 如 Nb、Ta, 并含有铌钽矿包裹体。将锡石晶体制成光薄片, 运用拉曼探针, 对不同部位进行的研究表明, 锡石的  $A_{1g}$  峰的振动频率与其所含的 Nb、Ta、Fe、Mn 含量成反比。值得指出的是, 在富含铌钽包裹体的部分, 发现了一个新的拉曼光谱峰(定为  $A_n$  峰), 其振动频率为  $827-830\text{ cm}^{-1}$ , 对其进行的研究表明, 该峰的出现与锡石晶格中 (Nb, Ta) 的过量和铌钽矿包裹体的出溶所造成的晶体结构的变化有关。

**关键词** 拉曼光谱 富铌钽锡石 晶体结构变形 花岗岩

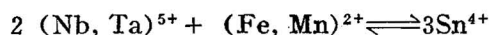
### 1 引言

利用矿物的谱学特征研究矿物化学键的本质、晶体化学特征、物理性质及其与成因的关系已越来越受到矿物学家的重视。作为矿物谱学研究中的一个新的重要分支, 拉曼光谱在矿物学中的应用已逐渐普及, 特别是 70 年代以来, 由于拉曼探针的使用, 使得拉曼光谱的研究有了显著的发展。例如, 对岩石中的特征矿物(如对绿辉石中的柯石英或石英显微包裹体的区别)、对合成矿物的鉴定以及对固溶体矿物中元素之间的相互置换的研究。

J. F. Scott (1970)<sup>[1]</sup>首次研究了玻利维亚 La Paz 附近的锡石晶体的拉曼光谱; 彭明生 (1986)<sup>[2]</sup>对我国锡石-方解石、锡石-硫化物热液矿床和火山-次火山热液矿床等三种类型的锡石进行了谱学研究; 张惠芬等 (1988)<sup>[3]</sup>也对我国一些产地的锡石进行了拉曼光谱的研究。这些研究都一致确认了锡石的拉曼光谱振动频率。但彭明生、张惠芬等研究的锡石都接近于纯的锡石, 其中所含的 Nb、Ta、W 等微量元素的含量都小于 1%。而自然界中, 特别是与花岗岩和花岗伟晶岩有关的锡石中的 Nb、Ta 含量是不可忽略的, 如美国 Peerless 花岗伟晶岩中的锡石含有 12.4% (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[4]</sup>。富铌钽锡石已经作为 Sn、Nb、Ta 等稀有金属矿化花岗岩的特征矿物之一。大量的

注: 本文于 1991 年 11 月在北京由中国地质学会召开的“全国第二届青年地质工作者学术讨论会”上被评为优秀论文。  
本文于 1990 年 12 月收到, 1991 年 12 月改回, 郝粹国编辑。

研究已表明 Nb、Ta 在锡石中以下列方式置换  $\text{Sn}^{62,63}$ :



铌钽在锡石晶格中的存在, 会对锡石的晶体结构产生哪些影响? 锡石的拉曼光谱又有何变化? 本文将试图对这些问题作初步的研究。

## 2 锡石的拉曼光谱

锡石具有金红石型结构, 其空间群为  $D_{4h}^{19} = P_4/mnm (z=2)$ 。锡原子位于氧的八面体配位中。在晶格中, Sn 具有  $D_{2h}$  位置对称, O 具有  $C_{2v}$  位置对称。分别作 Sn 和 O 的位置群  $D_{2h}$  和  $C_{2v}$  与因子群  $D_{4h}$  的相关分析 (表 1), 得出锡石中分子振动模式:

表 1 锡石的位置群与因子群的相关分析

Table 1 Correlation analysis of the site groups and the factor group of the cassiterite

$D_{2h}$ 位置群		→	$D_{4h}$ 因子群	←	$C_{2v}$ 位置群	
			$A_{1g}$			
			$B_{2g}$			
$B_{2u}$			$E_u$			$A_1$
$B_{3u}$			$A_{2g}$			$B_1$
			$B_{1g}$			
			$E_g$			
$B_{1u}$			$A_{2u}$			$B_2$
			$B_{1u}$			
锡原子						氧原子

$$\Gamma_{\text{分子}} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u$$

锡石的总的振动模式为:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{振动}} &= \Gamma_{\text{分子}} - \Gamma_{\text{平移}} \\ &= \Gamma_{\text{分子}} - A_{2u} - E_u \\ &= A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2B_{1u} + A_{2u} + 3E_u \end{aligned}$$

其中, 根据光谱的选择定律可知:

- $A_{2u} + 3E_u$  为红外活性振动模式;
- $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$  为拉曼活性振动模式;
- $A_{2g} + 2B_{1u}$  为非活性振动模式。

R.S Katiyar 等 (1971)<sup>[7]</sup>用晶格动力学计算的四个拉曼光谱峰的振动频率分别为:

$$\begin{aligned} \nu_{B_{1g}} &= 100\text{cm}^{-1}, & \nu_{E_g} &= 441\text{cm}^{-1}, \\ \nu_{A_{1g}} &= 646\text{cm}^{-1}, & \nu_{B_{2g}} &= 752\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

## 3 分析方法

本文所选用的锡石样品, 分别来自法国中央高原的 Beauvoir 花岗岩 和 Montebras 花岗岩, 这两个花岗岩都具有 Sn、Nb、Ta 等稀有金属矿化现象。将所要研究的锡石制成光薄片。在矿

相显微镜下,可以清楚地看到两地的锡石都含有大量的铌锰矿包裹体。用电子探针对锡石进行的化学分析表明它们都富含 Nb、Ta 等微量元素。

研究采用分子光学激光分析拉曼探针 (M. O. L. E. Raman Microprobe)。分子探针系统是由光学显微镜改装而成,配有  $10\times$ 、 $50\times$ 、 $100\times$ 、 $160\times$  等物镜,通过该系统将激光光束聚焦到直径为  $1.5\text{--}20\ \mu\text{m}$  的区域内进行工作。具体的工作条件为:温度——室温;激光源—— $514.5\times 10^{-10}\text{m}(\text{Ar})$ ;激光强度—— $0.2\text{W}$ ;扫描速度—— $20\ \text{cm}^{-1}/\text{s}$ ;时间常数—— $1\text{s}$ ;谱线分辨率—— $2.5\text{cm}^{-1}$ ;选用物镜—— $160\times$  (孔径为  $0.95$ )。

本工作是在法国南锡铀矿地质研究中心和南特大学宝石学实验室完成的。

## 4 实验结果

### 4.1 Beauvoir 花岗岩中的锡石

Beauvoir 花岗岩中的锡石由三个不同部分组成 (图 1): 不含铌锰矿包裹体部分 (A)、含非定向铌锰矿包裹体部分 (B) 和含定向铌锰矿包裹体部分 (C)。运用拉曼探针在  $500\text{--}950\ \text{cm}^{-1}$  范围内对三个不同部分分别进行扫描 (图 2)。从分析结果可以看出,锡石的三个不同部分都具有三个强度有所变化的谱峰:  $630\text{--}634\ \text{cm}^{-1}$ ,  $724\text{--}726\ \text{cm}^{-1}$ ,  $830\ \text{cm}^{-1}$ 。前两个光谱峰与 Katiyar 等<sup>[7]</sup>计算的  $\nu_{A_{1g}}=646\ \text{cm}^{-1}$  和  $\nu_{B_{2g}}=752\ \text{cm}^{-1}$  基本相符。而最有意义的是后一个光谱峰在锡石的标准峰中并不存在,前人也从未报道过,而且也不是铌锰矿包裹体的光谱峰 (该矿物有一峰—— $A_{1g}$  峰位于  $876\ \text{cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>)。因此,可以认为它是在国内外首次报道的锡石的异常拉曼光谱峰;为了便于讨论和研究,将该峰定为 An 峰 (取 “anomalous” 一词的前两个字母)。

比较锡石的三个不同部分的拉曼光谱,可以发现:

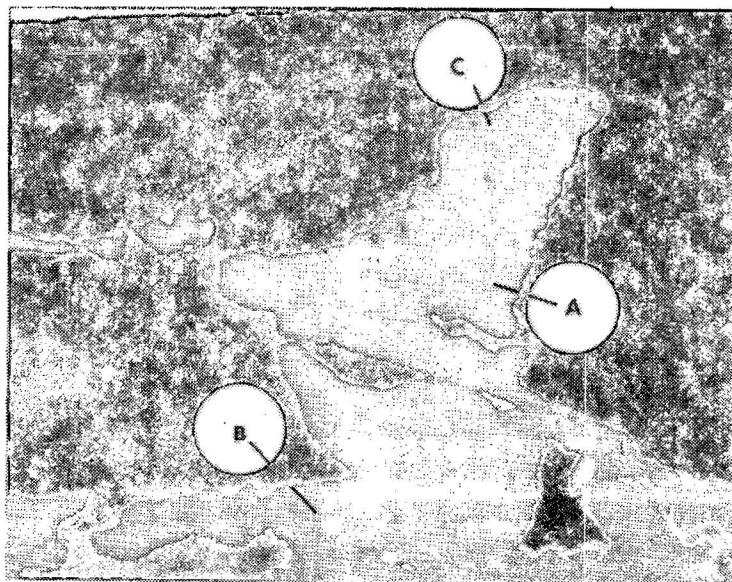


图 1 Beauvoir 花岗岩中的锡石 (灰色) 及其铌锰矿包裹体 (白色)。比例尺 =  $50\ \mu\text{m}$

Fig. 1 Cassiterite (grey) and manganocolumbite inclusions (white). The scale bar is  $50\ \mu\text{m}$

A—不含铌锰矿包裹体的部分; B—含非定向铌锰矿包裹体的部分; C—含定向铌锰矿包裹体的部分

A—Part without manganocolumbite inclusions; B—part with non-oriented manganocolumbite inclusions; C—part with oriented manganocolumbite inclusions

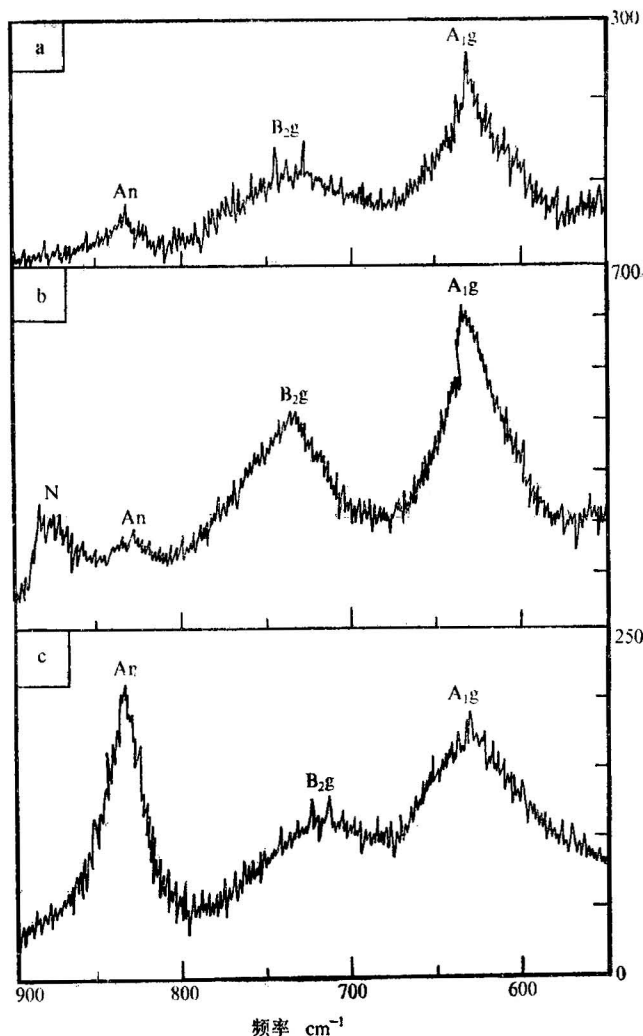


图 2 Beauvoir 花岗岩中的锡石的 Raman 光谱图  
N—铌锰矿包裹体的  $A_{1g}$  光谱峰

Fig. 2 Raman spectra of the cassiterite from the Beauvoir granite. N— $A_{1g}$  peak of manganocolumbite inclusion

a—不含铌锰矿包裹体的部分；b—含非定向铌锰矿包裹体的部分；c—含定向铌锰矿包裹体的部分  
a—Part without manganocolumbite inclusions；b—part with non-oriented manganocolumbite inclusions；c—part with oriented manganocolumbite inclusions

不含包裹体的部分(A)和含有非定向包裹体的部分(B)具有相似的拉曼光谱。两者的  $An$  峰 ( $830\text{ cm}^{-1}$ ) 都较弱, 前者的  $A_{1g}$  谱峰的频率为  $630\text{ cm}^{-1}$ , 而后者略有不同, 为  $634\text{ cm}^{-1}$ 。

含定向包裹体的部分(C)的拉曼光谱具有明显的特殊性, 尤其是  $An$  峰非常显著。

为了研究锡石的拉曼光谱特征, 我们在锡石的三个不同部分进行了电子探针化学分析(表2)。分析结果表明, A点最富 Nb、Ta、Fe、Mn。彭明生<sup>[2]</sup>研究了我国不同成因类型的锡石的振动光谱特征, 指出锡石的 Nb、Ta、Fe 含量越高, 谱峰越不规则。对于所研究的 Beauvoir 花岗岩中的锡石来说, (Nb+Ta+Fe+Mn) 含量和  $A_{1g}$  谱峰的频率之间存在反比关系(图3)。

对于位于  $830\text{ cm}^{-1}$  的  $An$  峰的出现, 完全出乎预料。锡石和金红石具有相同的晶体结构, 它

表 2 Beauvoir 花岗岩中的锡石的电子探针分析结果  
Table 2 Electron microprobe analyses of the cassiterite crystal from the Beauvoir granite

	A	B	C		A*	B*	C*
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.93	2.38	2.49	Nb <sup>5+</sup>	0.044	0.026	0.028
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.97	1.87	2.02	Ta <sup>5+</sup>	0.013	0.012	0.014
SnO <sub>2</sub>	92.38	94.74	94.84	Sn <sup>4+</sup>	0.913	0.940	0.939
TiO <sub>2</sub>	0.41	0.25	0.35	Ti <sup>4+</sup>	0.008	0.005	0.007
FeO	0.73	0.39	0.34	Fe <sup>2+</sup>	0.015	0.008	0.007
MnO	0.09	0.07	0.03	Mn <sup>2+</sup>	0.002	0.002	0.000
Total	100.21	99.70	100.07	Total	0.995	0.993	0.995
原子含量: Nb+Ta+Fe+Mn					0.074	0.048	0.049
原子比值: (Nb+Ta)/(Fe+Mn)					3.25	3.80	6.00

注: 1. 分析者: F. Autefage。

2. A—不含铌钽矿包裹体的部分; B—含非定向铌钽矿包裹体的部分; C—含定向铌钽矿包裹体的部分\*—以 O = 2 为基础计算的锡石单位晶胞中的阳离子数。

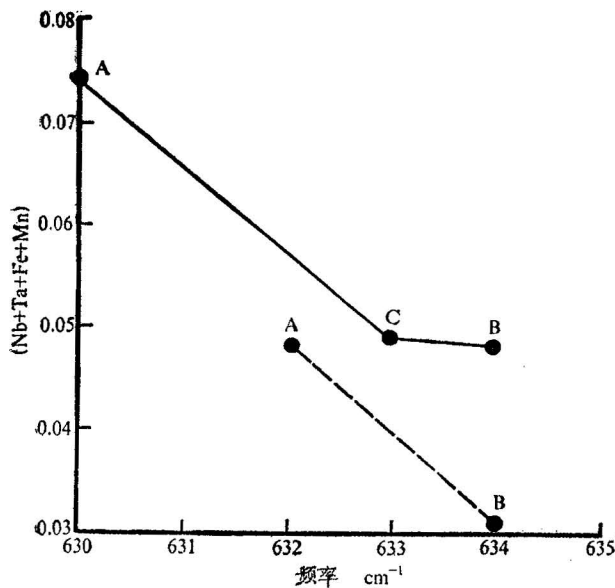


图 3 A<sub>1g</sub> 峰的振动频率和锡石的 (Nb+Ta+Fe+Mn) 原子含量关系图

Fig. 3 Diagram between the vibrating frequency of the A<sub>1g</sub> peak and the (Nb+Ta+Fe+Mn) atomic content of the cassiterite.

实线—Beauvoir; 虚线—Montebbras  
Real line—Beauvoir; Dashed line—Montebbras

们的拉曼光谱特征亦相似, 金红石的 B<sub>2g</sub> 的频率为 826 cm<sup>-1</sup>[11]。但本文中所研究的锡石中的 Ti 含量较低 (<0.5%, 表 2), 很难设想有金红石包裹体的存在。因此, 可以排除锡石的 An 峰为金红石的 B<sub>2g</sub> 峰的可能。

Calas 和 Cottrant (1982)<sup>[9]</sup> 用电磁共振方法研究了许多产于法国的锡石, 指出在锡石中 Fe<sup>8+</sup> 的存在可以导致其替代位置的严重变形。Izoret 等 (1985)<sup>[10]</sup> 又指出位置的变形是由相对于 Nb-Ta 来说多余的 Fe<sup>8+</sup> 的存在造成的。因此, 如果计算一下 Beauvoir 花岗岩中的锡石的 (Nb+Ta)/(Fe+Mn) 比值, 会发现 C 点的比值 (6.0) 显著高于其它两点 (A 点: 3.3; B 点: 3.8)。在锡石中, Nb、Ta、Fe、Mn 以下列形式置换  $Sn: 3Sn^{4+} \rightleftharpoons 2(Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}$ , 即理想的 (Nb+Ta)/(Fe+Mn) 值为 2。由于新研究的锡石的 (Nb+Ta)/(Fe+Mn) 都大于 2, 也就是说, 该锡石明显存在 (Nb Ta) 过剩, 特别是在 C 点。在图 4 中, 我们看到三部分的 (Nb+Ta)/(Fe+Mn) 原子比值与 An 峰的强度成正比关系。因此, 可

以认为, 和 Fe<sup>8+</sup> 的过剩一样, (Nb, Ta) 过剩造成的锡石晶体结构的变形, 导致了 An 峰的出现。锡石中 (Nb, Ta) 过剩越多, 锡石的晶体结构变形越厉害, An 峰也就越强。

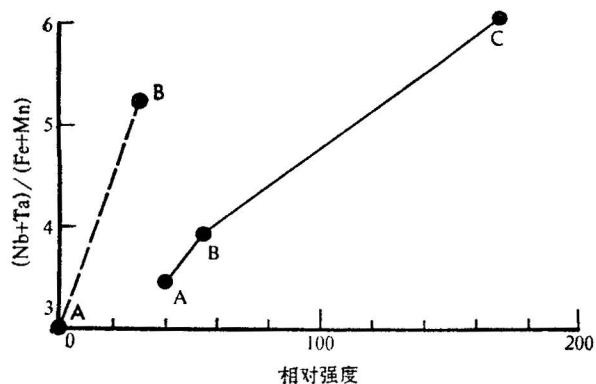


图 4  $A_n$  峰的相对强度和锡石的  $(Nb+Ta)/(Fe+Mn)$  原子比值之间的关系图

Fig. 4 Diagram between the relative intensity of the  $A_n$  peak and the  $(Nb+Ta)/(Fe+Mn)$  atomic ratio of the cassiterite

实线—Beauvoir; 虚线—Montebras

Real line—Beauvoir; Dashed line—Montebras

$+Mn$ ) 含量成反比。从光谱图也可以看出, 中间不含铌钽矿包裹体的部分未见  $A_n$  峰, 而边缘含包裹体的部分的  $A_n$  峰非常明显, 其振动频率为  $827.2\text{ cm}^{-1}$ , 与 Beauvoir 花岗岩中的锡石的  $A_n$  峰的频率几乎相同。电子探针分析表明, 中间部分的  $(Nb+Ta)/(Fe+Mn)$  值较低, 为 3.0, 而边缘部分的比值较高, 为 5.2; 可以看出,  $(Nb+Ta)/(Fe+Mn)$  值高的边缘部分, 即 Nb、Ta 过剩相对较多的部分, 出现了  $A_n$  峰 (图 4)。

## 4.2 Montebras 花岗岩中的锡石

由于 Beauvoir 花岗岩中的锡石的拉曼光谱与一般锡石的标准谱有明显的区别, 特别是  $A_n$  峰的意外发现, 促使我们又选择了法国 Montebras 花岗岩中的锡石进行研究。所要研究的锡石也由两部分组成 (图 5): 均一的不含铌钽矿包裹体的中间部分和含有定向铌钽矿包裹体的边缘部分 (宽度约为  $100\text{ }\mu\text{m}$ )。对该两部分分别用激光拉曼探针扫描, 得出的光谱图如图 6 所示, 同时, 用电子探针对两个不同部分进行了化学分析 (表 3)。

中心部分的  $A_{1g}$  峰的频率为  $632\text{ cm}^{-1}$ , 而边缘部分的频率为  $634\text{ cm}^{-1}$ 。在图 3 中, 可以看到, 和 Beauvoir 花岗岩中的锡石一样,  $A_{1g}$  峰的频率的变化和  $(Nb+Ta+Fe_e$

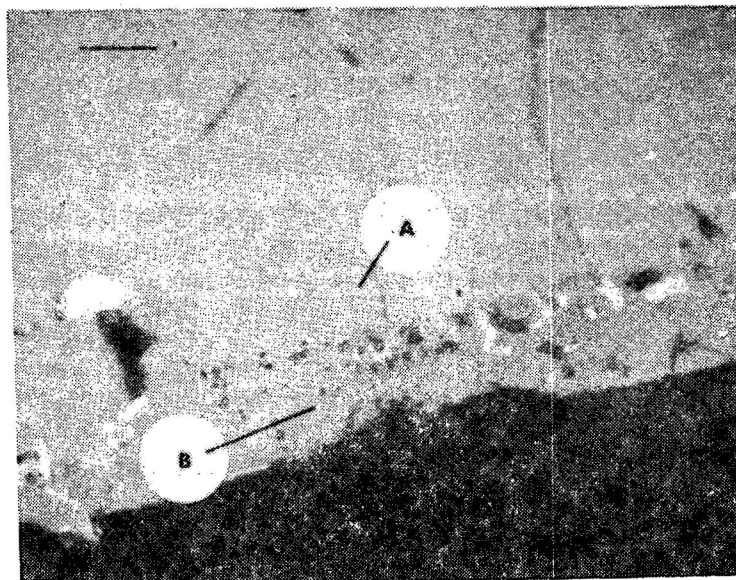


图 5 Montebras 花岗岩中的锡石 (灰色) 及其铌钽矿包裹体 (白色)。比例尺 =  $50\text{ }\mu\text{m}$

Fig. 5 Cassiterite (grey) and manganocolumbite inclusions (white) from the Montebras granite. The scale bar is  $50\text{ }\mu\text{m}$

A—不含铌钽矿包裹体的中心部分; B—含定向铌钽矿包裹体的边缘部分

A—central part without manganocolumbite inclusions B—peripheral part with oriented manganocolumbite inclusions

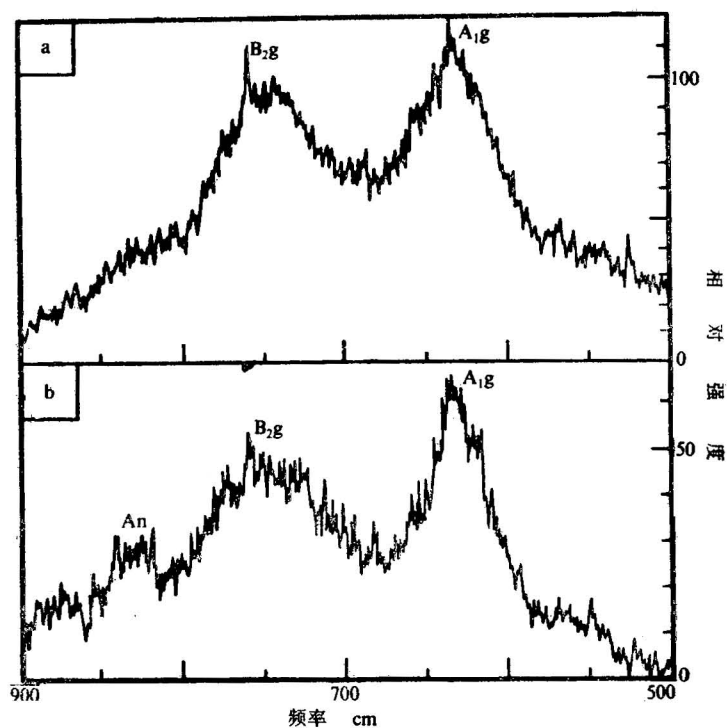


图 6 Montebras 花岗岩中的锡石的 Raman 光谱图

Fig. 6 Raman spectra of the cassiterite from the Montebras granite

a—不含铌锰矿包裹体的中心部分；b—含定向铌锰矿包裹体的边缘部分

a—central part without manganocolumbite inclusions; b—peripheral part with or oriented manganocolumbite inclusions

表 3 Montebras 花岗岩中的锡石的电子探针分析结果 (分析者: F. Autefage)

Table 3 Electron microprobe analyses of the cassiterite crystal from the Montebras granite (analyst: F. Autefage)

	A	B		A*	B*
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.25	0.99	Nb <sup>5+</sup>	0.014	0.011
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.20	2.24	Ta <sup>5+</sup>	0.022	0.015
SnO <sub>2</sub>	95.28	97.78	Sn <sup>4+</sup>	0.949	0.957
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.11	Ti <sup>4+</sup>	0.000	0.002
FeO	0.35	0.26	Fe <sup>2+</sup>	0.007	0.005
MnO	0.23	0.00	Mn <sup>2+</sup>	0.005	0.000
Total	100.31	101.42	Total	0.997	0.990
原子含量: (Nb + Ta + Fe + Mn)				0.048	0.031
原子比值: (Nb + Ta)/(Fe + Mn)				3.00	5.20

A—不含铌锰矿包裹体的中心部分；B—含定向铌锰矿包裹体的边缘部分；

\*—以O = 2为基础计算的锡石单位晶胞中的阳离子数

## 5 讨论

### 5.1 $A_{1g}$ 峰向低频率方向位移

拉曼光谱中的峰位随元素替代增加, 普遍都向低波数方向位移。对 Beauvoir 和 Montebbras 两个花岗岩中的锡石的拉曼光谱的研究也表明, 由于 Nb、Ta、Fe、Mn 等微量元素替代锡石晶格中的 Sn, 引起  $A_{1g}$  峰向低频率方向位移。铌、钽等含量越高, 位移越大。

根据分子光谱基本原理, 谱带频率与键力常数和原子的折合质量之间存在下列关系:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{u}}$$

$\nu$ : 振动频率;  $k$ : 键力常数;  $u$ : 原子的折合质量;  $c$ : 光速。

由于锡石的  $A_{1g}$  振动模式与氧原子有关, 所以对阳离子的质量变化不敏感。因此,  $A_{1g}$  峰的频率主要与键力常数的平方根成正比。影响键力常数的主要因素有替代元素的离子半径和电负性。键力常数和化学键的键长成反比, 亦即和离子半径成反比<sup>[11]</sup>。在  $MO_6$  八面体中,  $Sn^{4+}$  的有效离子半径为  $0.69 \times 10^{-10}m$ ,  $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  的有效离子半径分别为  $0.64$ 、 $0.64$ 、 $0.77$ 、 $0.82 \times 10^{-10}m$ <sup>[12]</sup>, 平均为  $0.72 \times 10^{-10}m$ , 因此它们替代  $Sn^{4+}$  以后, 离子半径增大, 键力常数减小。此外, 键力常数和组成原子的电负性存在正比关系<sup>[11]</sup>。由于 Nb、Ta、Fe、Mn 的电负性小于 Sn 的电负性, 它们替代 Sn 以后, 通过静电诱导作用, 引起氧原子电子分布变化, 从而引起键力常数的减小。因此, Nb、Ta、Fe、Mn 替代 Sn 以后, 由于其离子半径和电负性的变化, 键力常数减小, 导致  $A_{1g}$  峰向低频率方向移动。

### 5.2 An 峰振动频率稳定在 827 和 830 $cm^{-1}$ 之间

在所研究的锡石的拉曼光谱中发现的 An 峰, 振动频率稳定在 827 和 830  $cm^{-1}$  之间。这一异常峰, 可以认为是富铌钽锡石的特征峰。从锡石的化学成分来看, 锡石的  $(Nb+Ta)/(Fe+Mn)$  值较高, 即在锡石晶格中存在过剩的 (Nb, Ta), 出现  $(Nb, Ta)^{5+} \rightleftharpoons Sn^{4+}$  异价元素置换。在  $SnO_6$  八面体中, Sn-O 距离平均为  $2.05 \times 10^{-10}m$ , 而  $(Nb, Ta)O_6$  八面体中, Nb-O 和 Ta-O 距离平均都为  $2.0 \times 10^{-10}m$ <sup>[10,12]</sup> 其八面体体积分别为  $11.99 \times 10^{-10}$  和  $11.13 \times 10^{-10}m^3$ 。因此, Nb、Ta 置换 Sn 以后, 造成 Sn-O<sub>6</sub> 八面体收缩约 7%。由于 Sn-O<sub>6</sub> 八面体的结构出现畸变, 从而引起 An 峰的出现。

### 5.3 An 峰出现在含有定向铌钽矿包裹体部分

特别有意义的是, An 异常峰主要出现在含有定向铌钽矿包裹体的部分, 而且需要指出的是, 这一部分在反射光下, 内反射现象特别强烈, 尤其是在 Montebbras 花岗岩中的锡石中, 富铌钽矿包裹体的边缘部分以其强烈明显的内反射与不含包裹体的中心部分截然分开, 其界线近乎一条直线(图5)。在这一部分, Nb 和 Ta 的存在形式有两种, 一是存在于锡石的晶格中, 二是随着晶体结晶温度的降低, 以铌钽矿(大部分为铌锰矿)出溶包裹体形式存在; 后者的出现, 是锡石晶体结构发生变形的另一个主要原因。

### 5.4 An 峰研究的意义及今后研究的方向

富铌钽锡石(或铌钽质锡石)是稀有金属矿化花岗岩的特征矿物之一<sup>[6]</sup>。因此, An 峰可以



作为该类花岗岩的矿物学特征之一。

对于富铌钽锡石（或铌钽质锡石）来说，从铌钽的富集到铌钽矿包裹体的析出，代表了 Nb、Ta 在锡石中的晶体化学行为。对于该类锡石的拉曼光谱的研究，将有助于了解 Nb、Ta 在锡石中存在和铌钽矿包裹体出溶的物理学和物理化学机理，以及由此引起的锡石的晶体结构的变化。

对 An 峰的归属问题，仍需要进一步的研究。由本文所介绍的初步研究结果，今后的研究工作应集中在以下几个方面：

(1) 由于 An 峰是一个异常峰，因此，要选择更多的锡石样品进行研究，包括可能存在的富铌钽锡石类型（除了花岗岩型外，还有伟晶岩型、云英岩型和石英脉型），以研究该峰存在的成因意义。

(2) 研究锡石中  $Fe^{3+}$  的存在情况，以探讨  $Fe^{3+}$  与 An 峰之间的关系。

(3) 对含有金红石包裹体的锡石进行研究，以认识锡石-金红石这两个同结构矿物的拉曼光谱的共性与区别。

(4) 对合成的富铌钽锡石进行研究，可以对不同的实验条件下得到的锡石进行系统的拉曼光谱研究。

本项研究工作得到法国国家科研中心的赞助。工作过程中，曾得到 F. Fontan、R. Gout、B. Lasnier、F. Autefage 等的帮助。审稿人对本文初稿提出了诸多宝贵的建议，使作者受益匪浅。在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- 1 Scott J F. Raman spectrum of  $SnO_2$ . *J. Chem. Phys.*, 1970, 53: 852—853.
- 2 彭明生. 锡石的振动光谱与成因的研究. *光谱学与光谱分析*, 1986, 6(3): 10—17.
- 3 张惠芬, 杨振国, 胡泽宁. 金红石和锡石的喇曼光谱研究. *矿物学报*, 1988, 8(1): 58—64.
- 4 Cerny P, Roberts W L, Ercit T S, Chapman R. Wodginite and associated oxide minerals from the Peerless pegmatite, Pennington county, South Dakota. *Am. Mineral.*, 1985, 70: 1044—1049.
- 5 Cerny P, Ercit T S. Some advances in geochemistry of Nb and Ta in rare-element granite pegmatites. *Bull. Mineral.*, 1985, 103: 499—532.
- 6 Wang R C, Fontan F, Monchoux P. Interrelations et evolution comparee de la cassiterite et niobotantalates dans les differents facies du granite de Beauvoir (Massif d'Echassieres). *Geol. France*, 1987, 2—3: 237—245.
- 7 Katiyar R S, Dawson P, Hargare M M, Wilkinson G D. Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of  $SnO_2$ . *J. Phys.* 1971(4): 2421—2431.
- 8 Wang R C. Etude mineralogique et cristallochimique de cassiterite, niobotantalates et mineraux dissemines du granite de Beauvoir (Allier), implication metallogenique. Thesis UPS, Toulouse, France. 1988.
- 9 Calas G, Cottrant J F. Cristallochimie du fer dans les cassiterites bretonnes. *Bull. Mineral.*, 1982, 105: 598—605.
- 10 Izoret L, Manier G, Dusausoy Y. Caracterisation cristallochimique de la cassiterite des gisements d'etaïn et de tungstene de Galice, Espagne. *Can. Mineral.*, 1985, 23: 221—231.
- 11 游效曾. 结构分析导论. 北京: 科学出版社. 1980, 250—295页.
- 12 Shannon R D, Prewitt C T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.* 1969, B25: 925—946.

## RAMAN SPECTROSCOPY OF Nb, Ta-RICH CASSITERITE IN BEAUVOIR AND MONTEBRAS GRANITES, FRANCE

Wang Rucheng

*(Department of Earth Sciences, Nanjing University, China)*

Dubessy Jean

*(Centre de Recherches sur la Geologie de l'Uranium, Nancy, France)*

Monchoux Pierre

*(Laboratoire de Mineralogie et de Cristallographie, Universite de Toulouse, France)*

### Abstract

The cassiterites from the Beauvoir granite and the Montebbras granite (France) are typically rich in trace elements such as Nb and Ta, and contain many inclusions of columbite (manganocolumbite dominantly). Two thin sections of cassiterite crystals have been prepared for the Raman microprobe analysis. The spectra obtained from different parts of the cassiterites show that the vibrating frequency of the  $A_{1g}$  peak decreases with increasing Nb, Ta, Fe and Mn atomic contents. It is worthy to note that a new peak (named as "An peak") has been reported for the first time in the part with oriented columbite inclusions. The vibrating frequency varies from 827 to 830  $\text{cm}^{-1}$ . The presence of the new peak may be related to the change of the cassiterite structure caused by the excess of Nb and Ta in the lattice of cassiterite and the exsolution of the columbite inclusions in cassiterite.

**Key words:** Raman spectroscopy, Nb, Ta-rich cassiterite, deformation of crystal structure, granites

### 作者简介

王汝成，1962年生。1983年毕业于南京大学地质系。1988年获法国图鲁兹大学博士学位。现任南京大学地球科学系讲师。通讯地址：江苏省南京大学地球科学系，邮政编码：210008。