

张永清, 周红英, 耿建珍, 等. 应用激光拉曼光谱鉴别桂中铝土矿 TiO_2 同质异象矿物[J]. 岩矿测试, 2022, 41(6): 978-986.
ZHANG Yongqing, ZHOU Hongying, GENG Jianzhen, et al. Identification of TiO_2 Polymorphs of the Bauxite Deposit in Central Guangxi by Laser Raman Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(6): 978-986.
【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11-2131/td. 202112070196】

应用激光拉曼光谱鉴别桂中铝土矿 TiO_2 同质异象矿物

张永清, 周红英, 耿建珍, 肖志斌, 涂家润, 张然, 叶丽娟
(中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170)

摘要: 金红石、锐钛矿和板钛矿为 TiO_2 的三种同质异象矿物。在进行金红石微区原位 U-Pb 定年时, 通常主要依据电子探针数据、辅以阴极发光图像确定研究矿物为金红石, 而电子探针数据和阴极发光图像有时并不能有效地区分金红石、锐钛矿和板钛矿, 若用于进行定年的矿物中同时存在三种或其中两种 TiO_2 矿物, 获得的年龄可能是混合年龄, 无显著地质意义。因此, 对 TiO_2 同质异象矿物的快速准确鉴别具有重要意义。本文以桂中铝土矿中 TiO_2 矿物为研究对象, 将激光拉曼光谱应用于 TiO_2 同质异象矿物的鉴别, 准确识别出桂中铝土矿 TiO_2 矿物中存在四组不同特征的激光拉曼光谱谱线。前三组分别具有锐钛矿、金红石和板钛矿的激光拉曼光谱特征峰; 第四组具有两种激光拉曼光谱特征谱线, 第一种同时具有锐钛矿的特征峰 144、198、397、513、636 cm^{-1} 和金红石的特征峰 442、607 cm^{-1} , 第二种同时具有锐钛矿的特征峰 144 cm^{-1} 和板钛矿特征峰 153、247、325、636 cm^{-1} 。结果表明: 桂中铝土矿 TiO_2 矿物中除金红石、锐钛矿和板钛矿外, 还存在同时具有两种矿物结构特征的中间矿物。分析认为研究区可能经历了后期的区域变质作用, 导致 TiO_2 同质异象矿物发生相变, 这类中间矿物则记录了相变的过程。本文应用激光拉曼光谱快速准确地鉴别出桂中铝土矿 TiO_2 同质异象矿物, 为金红石微区原位 U-Pb 定年研究中矿物的鉴别提供了新思路。

关键词: TiO_2 同质异象矿物; 激光拉曼光谱; 金红石; 锐钛矿; 板钛矿

要点:

- (1) 激光拉曼光谱可直接对样品靶上的 TiO_2 同质异象矿物进行快速、准确地鉴别。
- (2) 桂中铝土矿 TiO_2 同质异象矿物包含金红石、锐钛矿、板钛矿以及发生相变的中间矿物。
- (3) 桂中铝土矿经历了后期的区域变质作用。

中图分类号: P575. 1 **文献标识码:** A

常温下 TiO_2 有金红石、锐钛矿和板钛矿三种同质异象矿物。近年来, 随着含钛副矿物微区原位 U-Pb 定年方法的发展^[1-14], 金红石(TiO_2)微区原位 U-Pb 定年方法受到越来越多的学者关注, 并被广泛应用^[3-4, 11-14]。常用的金红石微区原位 U-Pb 定年方法包括二次离子质谱法(SIMS)及激光剥蚀(多接收)电感耦合等离子体质谱法[LA-(MC)-ICP-MS]等, 主要依据电子探针数据, 结合阴极发光图像确定研究矿物为金红石。然而, 以现有的研究结果及本文作者经验, 在矿物分选时, 分选出的矿物

中可能同时含有金红石、锐钛矿和板钛矿, 但电子探针数据和阴极发光图像有时并不能有效地区分这三种矿物。赵一鸣等^[15-16]曾对羊蹄子山—磨石山钛矿床中的钛矿物进行研究, 通过电子探针分析表明锐钛矿和金红石 TiO_2 含量均大于 98%, 无明显区别; 肖益林等^[17]对金红石的研究综述中也提及电子探针数据并不能区分金红石、锐钛矿和板钛矿。本文作者曾对同一铝土矿中挑选出来的三种矿物进行阴极发光图像对比研究, 发现除具有典型晶型特征的金红石、锐钛矿和板钛矿颗粒, 大部分矿物颗粒

阴极发光图像并无明显区别。前人研究表明金红石形成于高温高压的地质环境中^[18-19],在热液条件下也能生成;锐钛矿在低温条件下形成^[20-22],其生成条件及范围较狭窄,只有在 TiO₂ 供应充分、低温低压及弱碱性的环境下才能形成;板钛矿仅在 Na₂O 含量较高的碱性介质中才处于稳定状态。金红石、锐钛矿和板钛矿的形成环境、温度、压力等均不同,代表了不同的地质环境,具有不同的地质意义,如果研究样品中同时存在金红石、锐钛矿和板钛矿三种或者其中两种矿物,得到的年龄将是混合年龄,其指示的地质意义是值得商榷的。因此,如何快速、准确地鉴别金红石、锐钛矿和板钛矿则显得非常重要。

进行金红石微区原位 U-Pb 定年之前,需要将矿物晶体制成直径一英寸的环氧树脂样品靶,根据样品靶上矿物颗粒的透反射光图像和阴极发光图像选择 U-Pb 同位素测定的测试点位,然后在选定的测试点位上进行 U-Pb 同位素测试。因此,为方便进行后续的 U-Pb 同位素测试,最好的方式是直接在样品靶上对三种矿物进行鉴别。目前可以用于鉴别金红石、锐钛矿和板钛矿的方法主要包括偏光显微镜法^[17,23]、X 射线衍射法^[17,23-24]、透射电镜法^[17,23]以及激光拉曼光谱法^[17,23]等。偏光显微镜法、X 射线衍射法、透射电镜法均对测试样品有特别要求。偏光显微镜法主要对岩石薄片或探针片上的矿物进行鉴定;X 射线衍射分析法包括单晶衍射和粉晶衍射两种,粉晶衍射法主要对粉末状样品进行鉴定,单晶衍射法需要单颗粒矿物粒径 >100 μm ^[23-24],而大部分金红石矿物颗粒一般较小(<100 μm),无法全部进行 X 射线衍射分析;透射电镜法分析的样品必须是微米尺寸大小和纳米尺寸厚度^[23]。以上方法都不适用于直接对样品靶上的矿物进行鉴别。激光拉曼光谱法相对于前三种方法最大的优势是对制样无特别要求^[23],粉末、液体、固体均可作为样品,其光斑范围最小可精确至 1 μm ,可对样品靶上的矿物直接进行无损、快速、准确地分析鉴别。

本文作者对桂中铝土矿的前期研究中,发现桂中王灵铝土矿中 TiO₂ 矿物比较丰富,为进行 TiO₂ 同质异象矿物的鉴别研究提供了良好的样品基础。本文以王灵铝土矿中的 TiO₂ 矿物为研究对象,运用激光拉曼光谱分析 TiO₂ 同质异象矿物,为金红石微区原位 U-Pb 定年工作中金红石的鉴别提供方法支撑。

1 实验部分

1.1 实验样品

本文研究样品采自桂中王灵堆积型铝土矿。该区铝土矿呈黄褐色,具豆鲕状结构,粒径约 1~3cm。野外采集铝土矿样品后,去除表面的污染物和风化部分,再进行清洗,送至河北省廊坊市诚信地质服务有限公司进行 TiO₂ 矿物分选。

TiO₂ 矿物分选完成后,将分选出的 TiO₂ 单矿物晶体粘贴在双面胶上,制成直径一英寸的环氧树脂样品靶(样品名 M7)。

1.2 样品测试方法

将制备的样品靶上的矿物进行激光拉曼光谱分析测试,并进行透射光、阴极发光照相和电子探针分析。其中,激光拉曼光谱分析在中国地质科学院矿产资源研究所完成,采用的仪器为英国 Renishaw System-2000 显微共焦激光拉曼光谱仪,激发激光波长为 514.53nm,激光功率 20mW,激光束斑最小直径 1 μm ,光谱分辨率 1~2 cm^{-1} 。

电子探针分析在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。仪器型号为日本电子(JEOL)JXA8230,测试条件为:束流 20nA,加速电压 15kV,束斑直径 1 μm 。数据校正采用日本电子(JEOL)的 ZAF 校正方法进行修正。

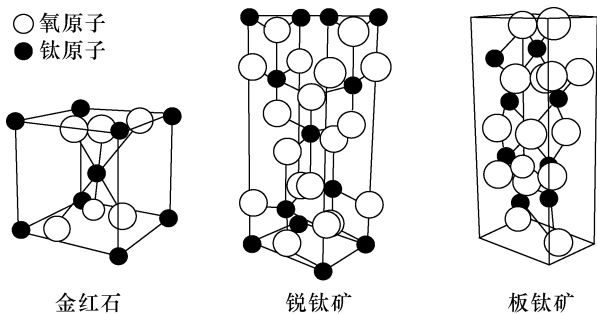
2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 同质异象矿物组成

金红石、锐钛矿和板钛矿三种晶型 TiO₂ 的基本构造单元都是 Ti-O₆ 八面体^[25-26](图 1),但三种矿物晶体 Ti-O₆ 八面体的连接方式不同,因而结构不同。其中,金红石 Ti-O₆ 八面体沿 c 轴呈链状排列,与上下的 Ti-O₆ 八面体共用一条棱,链间以 Ti-O₆ 八面体的共用角顶相联结;锐钛矿 Ti-O₆ 八面体互相以两对相向的棱共用而联结,Ti-O₆ 八面体围绕每个四次螺旋轴,形成平行于 c 轴的螺旋状链;板钛矿 Ti-O₆ 八面体平行 c 轴组成锯齿形链,链与链平行{100}联结成层。

金红石、锐钛矿和板钛矿的结构不同,其激光拉曼光谱特征也不相同^[23]。对 M7 样品随机选择 68 粒进行激光拉曼光谱分析测试,大部分矿物颗粒均选择一个测试点位,部分内部结构较复杂的矿物颗粒,选择 2~3 个测试点位,共计 68 粒 73 点,最终激光拉曼光谱谱线分为以下四组。

第一组含 44 粒 44 点。其激光拉曼特征峰主要为:142~144、196~198、396~398、516~518、638~



底图据文献[25-26]。

图1 金红石、锐钛矿和板钛矿的晶体结构示意图

Fig. 1 Crystal structures of rutile, anatase and brookite

(Modified after Reference [25-26])

639 cm^{-1} , 其中 142 ~ 144 cm^{-1} 处的峰最强, 196 ~ 198 cm^{-1} 处的峰最弱, 对应锐钛矿激光拉曼光谱特征谱线^[17,27](图 2a)。

第二组含 18 粒 21 点。其激光拉曼特征峰主要为: 142 ~ 144、238、445、610 ~ 611 cm^{-1} , 其中 610 ~ 611、445 cm^{-1} 处的峰最强, 142 ~ 144 cm^{-1} 处的峰最弱, 甚至消失, 对应金红石的激光拉曼光谱特征谱线^[17,27](图 2b)。

第三组含 4 粒 6 点。其激光拉曼特征峰主要为: 127、152 ~ 154、193 ~ 195、214、247、285 ~ 287、319 ~ 321、364 ~ 366、413 ~ 415、463 ~ 471、502 ~ 504、548、584、639 cm^{-1} , 其中 152 ~ 154 cm^{-1} 处的峰最强, 对应板钛矿的激光拉曼光谱特征谱线^[17,27](图 2c)。

第四组含 2 粒 2 点。第一个矿物颗粒同时具有锐钛矿与金红石的特征峰, 锐钛矿特征峰主要为: 144、198、397、513、636 cm^{-1} , 其中 144 cm^{-1} 处的峰最强, 198、397、513、636 cm^{-1} 处较弱, 金红石的特征峰主要为 442、607 cm^{-1} , 均较弱(图 3a); 第二个矿物颗粒具有很强的锐钛矿的特征峰 144 cm^{-1} , 同时具有较强的板钛矿特征峰 153、247、325、636 cm^{-1} (图 3b)。

综上, 桂中王灵铝土矿中 TiO_2 矿物显示出四组不同特征的激光拉曼光谱谱线: 前三组分别具有锐钛矿、金红石和板钛矿的激光拉曼光谱特征峰; 第四组矿物具有两种激光拉曼光谱特征谱线, 第一种同时具有金红石与锐钛矿的激光拉曼光谱特征峰, 第二种同时具有锐钛矿与板钛矿的激光拉曼光谱特征峰。以上分析表明桂中王灵铝土矿 TiO_2 矿物中除金红石、锐钛矿和板钛矿外, 还存在同时具有锐钛矿与金红石结构特征以及锐钛矿与板钛矿结构特征的中间矿物。

2.2 矿物特征

对经过激光拉曼光谱分析确认的矿物颗粒进行透射光图像、阴极发光图像及电子探针分析。

透射光图像及阴极发光图像显示, 四组矿物颗粒大部分表现为不规则粒状, 少部分为短柱状, 粒径大约 30 ~ 50 μm , 少数颗粒可达 100 μm ; 透射光下颜色均为棕色或暗黑色, 内部多数表现为蜂窝状不均匀分布; 阴极发光图像显示, 除少数锐钛矿颗粒有宽

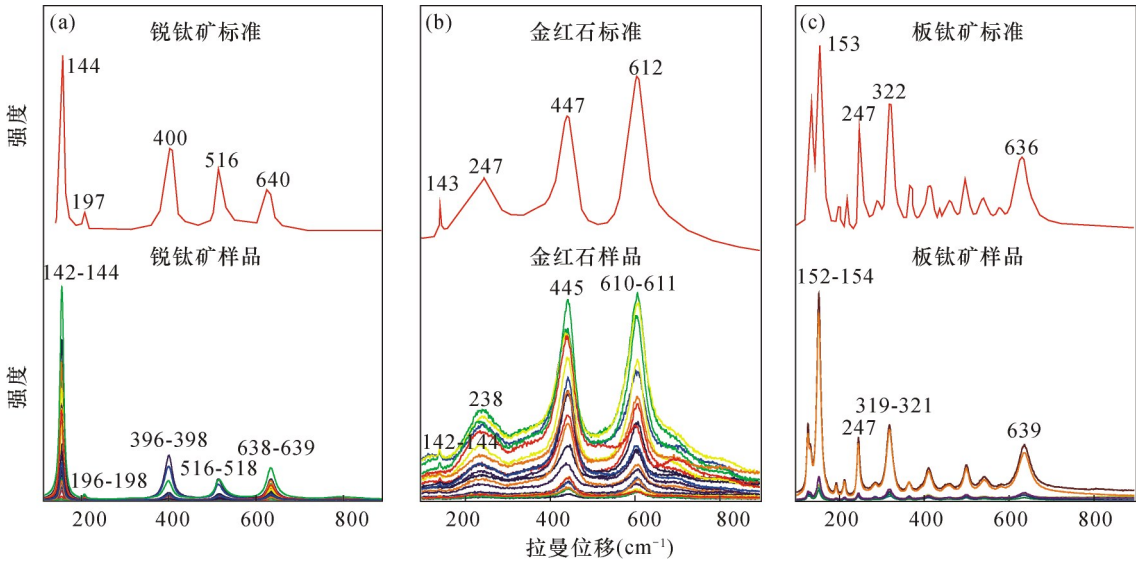


图2 桂中铝土矿中锐钛矿、金红石及板钛矿激光拉曼光谱图

(锐钛矿、金红石及板钛矿激光拉曼光谱标准曲线据 Meinhold, 2010^[27])

Fig. 2 Laser Raman spectra of anatase, rutile and brookite from the bauxite deposit in central Guangxi

(According to Meinhold, 2010^[27])

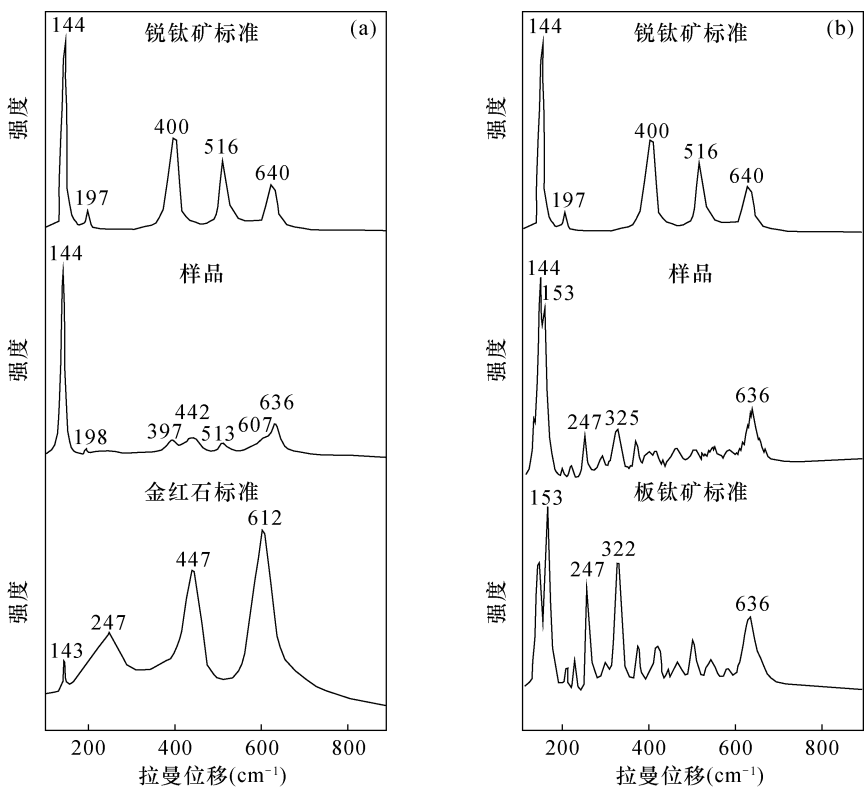


图 3 桂中铝土矿第四组 TiO₂ 矿物激光拉曼光谱图(锐钛矿、金红石及板钛矿激光拉曼光谱标准曲线据 Meinhold, 2010^[27])
Fig. 3 Laser Raman spectra of the fourth group TiO₂ polymorphs from the bauxite deposit in central Guangxi
(According to Meinhold, 2010^[27])

条纹状环带分布外,绝大多数为不均匀分布或暗黑色无环带分布(图 4);整体四组矿物颗粒透射光及阴极发光图像无明显区别。

电子探针数据显示(表 1),分析测试的矿物颗粒均为 TiO₂ 矿物。其中,锐钛矿 TiO₂ 含量在 98.07%~99.48% 之间,金红石的 TiO₂ 含量在 97.57%~99.22% 之间,板钛矿的 TiO₂ 含量在 98.40%~99.82% 之间,第四组矿物 TiO₂ 含量分别为 98.16% 和 99.97%;FeO 和 Al₂O₃ 普遍分布在锐钛矿、金红石、板钛矿及第四组矿物中,且金红石中 FeO 含量稍高;K₂O、UO₂、CaO、Na₂O、MgO、SiO₂、Cr₂O₃、MnO、ThO₂、PbO、Nb₂O₅、P₂O₅ 和 Ta₂O₅ 存在部分矿物中;元素含量整体无明显区别,这与前人研究结果一致^[15-16]。

综上,桂中铝土矿中四组 TiO₂ 矿物的透射光、阴极发光图像以及电子探针数据均无明显区别,因此,传统的单纯依靠电子探针数据和阴极发光图像确定研究矿物的鉴别方法并不完全适用于金红石微区原位 U-Pb 定年时矿物的鉴别。

2.3 桂中铝土矿 TiO₂ 同质异象矿物组成的指示意义

金红石、锐钛矿和板钛矿代表不同的地质环境^[18-22],激光拉曼光谱分析结果表明桂中王灵铝土

矿中同时存在金红石、锐钛矿和板钛矿,说明该矿区地质环境较复杂。

研究表明在高温条件下,锐钛矿和板钛矿会发生不可逆相变,转为金红石^[28-30],如锐钛矿在 600℃ 时可转变为金红石^[20,31];锐钛矿与板钛矿在一定条件下也可相互转变。Zhang 等^[32]对云南喀斯特型铝土矿矿床进行研究,认为该铝土矿中金红石是在成岩和变质过程中从预先形成的钛矿物相变而来的;Hebert 等^[33]研究了一个在加拿大魁北克阿巴拉契亚山的早寒武世沉积古砂矿床,其中含有较多的金红石和锐钛矿,研究认为锐钛矿是原来沉积的钛铁矿层经古风化淋滤的结果,而金红石则是后期变质作用的产物;赵一鸣等^[15-16]对内蒙磨石山沉积变质型锐钛矿矿床研究发现,矿床中存在大量的锐钛矿和金红石,分析认为是成岩后的区域变质作用和晚期花岗岩的侵位,使部分锐钛矿转变为金红石。本次研究查明桂中王灵铝土矿 TiO₂ 矿物中存在同时具有锐钛矿与金红石结构特征以及锐钛矿与板钛矿结构特征的中间矿物,相对于具有典型晶型特征的金红石、锐钛矿和板钛矿,研究样品中大部分金红石、锐钛矿和板钛矿颗粒晶型相似,其透射光、阴极



图 4 桂中铝土矿 TiO₂ 同质异象矿物透射光及阴极发光图像
Fig. 4 Transmitted light and cathodoluminescence photos of the TiO₂ polymorphs from the bauxite deposit in central Guangxi

发光图像以及电子探针数据无明显区别(图 4, 表 1),推测该区可能经历了后期的区域变质作用,导致 TiO₂ 同质异象矿物的相变,虽然晶型特征变化较小,但激光拉曼光谱揭示其结构已经发生转变,这类中间矿物可能记录了矿物相变的过程。大量锐钛矿的存在,表明该区经历的区域变质作用不强,使得锐钛矿可以保存下来。

3 结论

本文运用激光拉曼光谱,查明桂中王灵铝土矿 TiO₂ 同质异象矿物中存在金红石、锐钛矿、板钛矿以

及发生相变的中间矿物;推测该区可能经历了后期的区域变质作用,导致 TiO₂ 同质异象矿物的相变,而这类中间矿物可能记录了相变的过程。结合桂中铝土矿 TiO₂ 同质异象矿物的透射光、阴极发光图像以及电子探针数据,分析表明传统的单纯依靠电子探针分析数据和阴极发光图像确定研究矿物的鉴别方法并不完全适用于金红石微区原位 U-Pb 定年。

本文将激光拉曼光谱法应用于金红石、锐钛矿和板钛矿单颗粒矿物的鉴别中,与传统的主要依据电子探针数据和阴极发光图像确定研究矿物为金红石的方式相比,激光拉曼光谱法可快速、准确地鉴别

表 1 桂中铝土矿 TiO₂ 同质异象矿物电子探针分析结果

Table 1 Electron microprobe analyses of TiO₂ polymorphs from the bauxite deposit in central Guangxi

测点	锐钛矿(%)																
	K ₂ O	UO ₂	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ThO ₂	PbO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	总计
1	0.02	0.08	0.10	98.84	0.03	0.00	0.21	0.31	0.00	0.02	0.18	0.01	0.00	0.27	0.00	0.14	100.20
2	0.00	0.00	0.08	98.55	0.01	0.00	0.09	0.22	0.00	0.02	0.14	0.02	0.00	0.14	0.00	0.01	99.28
3	0.01	0.02	0.02	98.07	0.00	0.01	0.81	0.10	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	99.27
4	0.01	0.00	0.05	98.66	0.03	0.00	0.04	0.17	0.01	0.01	0.15	0.02	0.00	0.18	0.00	0.00	99.35
5	0.01	0.00	0.03	99.39	0.00	0.00	0.05	0.02	0.02	0.00	0.04	0.00	0.01	0.15	0.00	0.03	99.74
6	0.00	0.02	0.09	99.48	0.00	0.00	0.02	0.01	0.05	0.00	0.15	0.00	0.00	0.23	0.01	0.11	100.20

测点	金红石(%)																
	K ₂ O	UO ₂	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ThO ₂	PbO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	总计
1	0.00	0.09	0.00	97.57	0.01	0.01	0.15	0.21	0.06	0.00	0.61	0.05	0.00	0.16	0.00	0.04	98.96
2	0.00	0.00	0.01	98.18	0.00	0.00	0.18	0.10	0.03	0.01	0.42	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	99.17
3	0.23	0.00	0.04	97.76	0.00	0.07	0.66	1.09	0.03	0.01	0.19	0.04	0.00	0.18	0.00	0.00	100.30
4	0.02	0.05	0.01	99.15	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.21	0.01	0.00	0.07	0.00	0.09	99.66
5	0.00	0.00	0.01	99.22	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.48	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	99.80
6	0.02	0.02	0.00	98.17	0.00	0.01	0.05	0.00	0.15	0.00	0.58	0.05	0.00	0.99	0.01	0.09	100.10

测点	板钛矿(%)																
	K ₂ O	UO ₂	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ThO ₂	PbO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	总计
1	0.00	0.00	0.00	98.40	0.00	0.00	0.05	0.01	0.04	0.01	0.16	0.00	0.00	0.91	0.02	0.07	99.67
2	0.00	0.00	0.04	98.48	0.00	0.02	0.03	0.04	0.00	0.00	0.29	0.00	0.01	0.58	0.00	0.08	99.55
3	0.00	0.04	0.01	99.82	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.09	0.01	0.00	0.09	0.00	0.00	100.10

测点	第四组矿物(%)																
	K ₂ O	UO ₂	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	ThO ₂	PbO	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	总计
1	0.01	0.00	0.03	99.97	0.00	0.00	0.03	0.00	0.16	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.40
2	0.00	0.00	0.12	98.16	0.02	0.02	0.28	0.50	0.00	0.04	0.18	0.00	0.00	0.41	0.00	0.00	99.70

金红石、锐钛矿和板钛矿,且可以识别出发生相变的矿物,为金红石微区原位 U-Pb 定年研究中矿物的鉴别提供了新的思路,同时拓宽了激光拉曼光谱分析方法的应用范围,对地质科研、岩矿鉴定等工作均具有借鉴意义。

致谢: 本研究野外工作过程中,得到了中国地质大学(武汉)凌文黎教授的指导,审稿专家提供的建设性修改建议,对提高论文质量给予了很大的帮助,在此一并感谢!

4 参考文献

[1] 张雅,李全忠,闫峻,等. LA-ICP-MS 独居石 U-Th-Pb 测年方法研究[J]. 岩矿测试,2021,40(5):637-649.
Zhang Y,Li Q Z,Yan J,et al. Analytical conditions for U-Th-Pb dating of monazite by LA-ICP-MS[J]. Rock and Mineral Analysis,2021,40(5):637-649.

[2] 周雄,周玉,孙宝伟,等. 四川甲基卡稀有金属矿床 134 号脉锡石 U-Pb 定年与地质意义[J]. 岩矿测试,2021,40(1):156-164.

Zhou X,Zhou Y,Sun B W,et al. Cassiterite U-Pb dating of No. 134 pegmatite vein in the Jiajika rare metal deposit,western Sichuan and its geological significances [J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40 (1): 156-164.

[3] Dong Y,Ge W C,Yang H,et al. Geochemical and SIMS U - Pb rutile and LA - ICP - MS U - Pb zircon geochronological evidence of the tectonic evolution of the Mudanjiang ocean from amphibolites of the Heilongjiang complex,NE China [J]. Gondwana Research, 2019, 69: 25-44.

[4] Schmitt A K,Zack T,Kooijman E,et al. U-Pb ages of rare rutile inclusions in diamond indicate entrapment synchronous with kimberlite formation[J]. Lithos,2019, 350-351:105251.

[5] 许康康,刘晓阳,孙凯,等. 坦桑尼亚乌本迪带内花岗岩类的 LA-MC-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及地质意义[J]. 地质调查与研究,2020,43(1):55-62.

Xu K K,Liu X Y,Sun K,et al. Zircon U-Pb LA-MC-ICP - MS dating and geological significance of the granitoids in the Ubendian belt, southwestern Tanzania [J]. Geological Survey and Research, 2020, 43 (1): 55-62.

- 55-62.
- [6] 田辉,李怀坤,张健,等.天津蓟州东水厂中元古代高于庄组凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄——对中元古代生物-环境事件的制约[J].地质调查与研究,2020,43(2):153-160.
Tian H, Li H K, Zhang J, et al. SHRIMP U-Pb dating for zircons from the tuff bed of the Mesoproterozoic Gaoyuzhuang Formation in Jixian Section, Tianjin, and its constraints on the Mesoproterozoic bio-environmental events[J]. Geological Survey and Research, 2020, 43(2):153-160.
- [7] 黄新鹏.福建霞浦大湾钼铍矿区碱长花岗岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 测年研究[J].岩矿测试,2018,37(5):572-579.
Huang X P. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of alkali feldspar granites from the Dawan Mo-Be deposit, Xiapu, Fujian Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(5):572-579.
- [8] 张勇,魏华,陆太进,等.新疆奥米夏和田玉矿床成因及锆石 LA-ICP-MS 定年研究[J].岩矿测试,2018,37(6):695-704.
Zhang Y, Wei H, Lu T J, et al. The genesis and LA-ICP-MS zircon ages of the Omixia nephrite deposit, Xinjiang, China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6):695-704.
- [9] 郑奋,刘琰,张红清.辽宁岫岩河磨玉岩石地球化学组成及锆石 U-Pb 定年研究[J].岩矿测试,2019,38(4):438-448.
Zheng F, Liu Y, Zhang H Q. The petrogeochemistry and zircon U-Pb age of nephrite place deposit in Xiuyan, Liaoning[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4):438-448.
- [10] 涂家润,崔玉荣,周红英,等.锡石 U-Pb 定年方法评述[J].地质调查与研究,2019,42(4):241-249.
Tu J R, Cui Y R, Zhou H Y, et al. Review of U-Pb dating methods for cassiterite[J]. Geological Survey and Research, 2019, 42(4):241-249.
- [11] 李广旭,曹汇,王达,等.胶北粉子山群和荆山群三叠纪变质变形记录:金红石 U-Pb 年代学证据[J].地质学报,2016,90(11):3246-3258.
Li G X, Cao H, Wang D, et al. Deformation and metamorphism of triassic fenzishan group and Jianshan Group in the Jianbei massif: Evidence from rutile U-Pb geochronology[J]. Acta Geologica Sinica, 2016, 90(11):3246-3258.
- [12] 李秋立,赵磊,张艳斌,等.朝鲜甑山“群”变质岩中锆石-榍石-金红石 U-Pb 体系:古元古代—中生代构造-热事件记录[J].岩石学报,2016,32(10):3019-3032.
Li Q L, Zhao L, Zhang Y B, et al. Zircon-titanite-rutile U-Pb system metamorphic rocks of Junshan “group” in Korea: Implication of tectono-thermal events from paleoproterozoic to mesozoic[J]. Acta Petrologica Sinica, 2016, 32(10):3019-3032.
- [13] 熊伯琴,许文良,李秋立,等.徐淮地区早白垩世 adakitic 岩石中榴辉岩类捕虏体中金红石的 SIMS U-Pb 定年:对华北克拉通东部陆壳加厚时间的制约[J].中国科学:地球科学,2015,45(5):553-560.
Xiong B Q, Xu W L, Li Q L, et al. SIMS U-Pb dating of rutile within eclogitic xenoliths in the early Cretaceous adakitic rocks of the Xuzhou-HuaiBei area, China: Constraints on the timing of crustal thickening on the eastern North China Craton[J]. Science China: Earth Science, 2015, 45(5):553-560.
- [14] 张贵宾,张立飞,宁远煜,等.柴北缘超高压变质带的冷却历史:来自副片麻岩中锆石、金红石的 U-Pb 年代学和温度信息[J].岩石学报,2014,30(10):2835-2842.
Zhang G B, Zhang L F, Ning Y Y, et al. Cooling history for North Qaidam UHPM belt: Constraints from zircon, rutile U-Pb dating and thermometry in paragneiss[J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(10):2835-2842.
- [15] 赵一鸣,李大新,韩景仪,等.内蒙古羊蹄子山—磨石山钛铁矿、金红石和钛铁矿的矿物学特征[J].矿床地质,2008,27(4):466-473.
Zhao Y M, Li D X, Han J Y, et al. Mineralogical characteristics of anatase, rutile and ilmenite in Yangtizashan-Moshishan titanium ore deposit, Inner Mongolia[J]. Mineral Deposits, 2008, 27(4):466-473.
- [16] 赵一鸣,李大新,吴良士,等.内蒙古磨石山沉积型变质型钛铁矿矿床:一个大型新类型钛矿床的发现、勘查和研究[J].地质学报,2012,86(9):1350-1366.
Zhao Y M, Li D X, Wu L S, et al. Moshishan metamorphosed sedimentary anatase deposit: Discovery, exploration, and study of a new genetic type large titanium deposit[J]. Acta Geologica Sinica, 2012, 86(9):1350-1366.
- [17] 肖益林,黄建,刘磊,等.金红石:重要的地球化学“信息库”[J].岩石学报,2011,27(2):398-413.
Xiao Y L, Huang J, Liu L, et al. Rutile: An important “reservoir” for geochemical information[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(2):398-413.
- [18] Force E R. Geology of titanium-mineral deposits[J]. The Geological Society of America, 1991, 259:1-112.
- [19] Liu X F, Wang Q F, Deng J, et al. Mineralogical and geochemical investigations of the Dajia salento-type

bauxite deposits, western Guangxi, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2010, 105: 137–152.

[20] Hanaor D A H, Sorrell C C. Review of the anatase to rutile phase transformation [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 855–874.

[21] Dudek K, Jones F, Radomirovic T, et al. The effect of anatase, rutile and sodium titanate on the dissolution of boehmite and gibbsite at 90°C [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93: 135–140.

[22] Goresy A E, Chen M, Gillet P, et al. A natural shock-induced dense polymorph of rutile with α -PbO₂ structure in the suevite from the Ries crater in Germany [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2001, 192: 485–495.

[23] 杜谷, 王坤阳, 冉敬, 等. 红外光谱/扫描电镜等现代大型仪器岩石矿物鉴定技术及其应用 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 625–633.

Du G, Wang K Y, Ran J, et al. Application of IR/SEM and other modern instrument for mineral identification [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 625–633.

[24] 范光, 葛祥坤. 微区 X 射线衍射在矿物鉴定中的应用实例 [J]. 世界核地质科学, 2010, 27(2): 85–89.

Fan G, Ge X K. Application example of micro X-ray diffraction in mineral identification [J]. World Nuclear Geoscience, 2010, 27(2): 85–89.

[25] Diebold U. The surface science of titanium dioxide [J]. Surface Science Reports, 2003, 48(5–8): 53–229.

[26] Landmann M, Raulse E, Schmidt W G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, 24: 195503.

[27] Meinhold G. Rutile and its applications in Earth sciences [J]. Earth-Science Reviews, 2010, 102: 1–28.

[28] Hu Y, Tsai H L, Huang C L. Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles [J]. Journal of European Ceramic Society, 2003, 23: 691–696.

[29] Huberty J, Xu H. Kinetics study on phase transformation from titania polymorph brookite to rutile [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181: 508–514.

[30] Zhang M L, Chen T D, Wang Y J. Insights into TiO₂ polymorphs: Highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph-dependent properties [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2017, 7: 52755–52761.

[31] Gamaletsos P N, Godelitsas A, Kasama T. Nano-mineralogy and geochemistry of high-grade diasporic karst-type bauxite from Parnassos—Ghiona mines, Greece [J]. Ore Geology Reviews, 2017, 84: 228–244.

[32] Zhang L, Park C Y, Wang G H, et al. Phase transformation processes in karst-type bauxite deposit from Yunnan area, China [J]. Ore Geology Reviews, 2017, 89: 407–420.

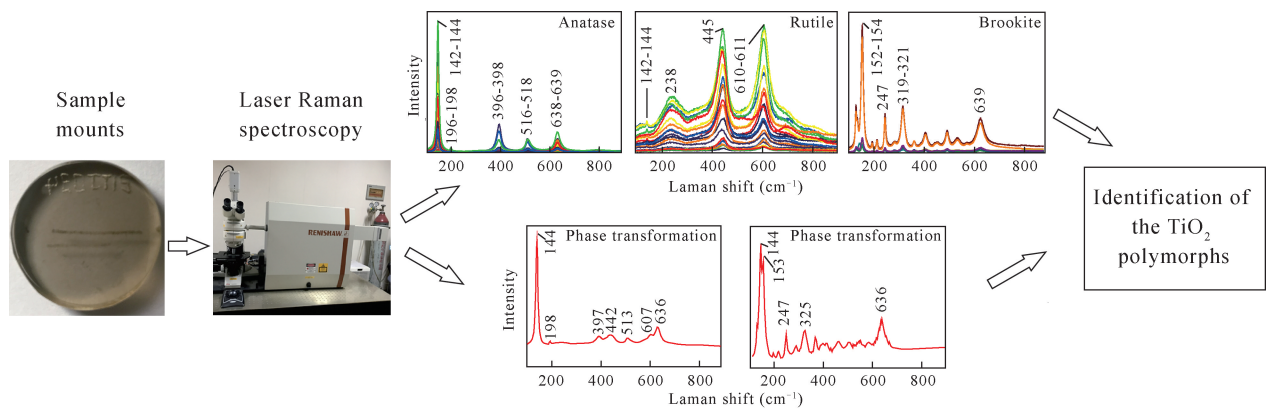
[33] Hebert E, Gauthier M. Unconventional rutile deposits in the Quebec Appalachians: Product of hypogene enrichment during low-grade metamorphism [J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 2007, 102(2): 319–326.

Identification of TiO₂ Polymorphs of the Bauxite Deposit in Central Guangxi by Laser Raman Spectroscopy

ZHANG Yongqing, ZHOU Hongying, GENG Jianzhen, XIAO Zhibin, TU Jiarun, ZHANG Ran, YE Lijuan
(Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The laser Raman spectroscopy can be used to quickly and accurately identify TiO₂ polymorphs on sample mounts.
- (2) The TiO₂ polymorphs from the bauxite deposit in central Guangxi includes rutile, anatase, brookite and intermediate minerals that undergo phase transformation.
- (3) The bauxite deposit in central Guangxi has undergone a later regional metamorphism.



ABSTRACT

BACKGROUND: Rutile, anatase and brookite are TiO₂ polymorphs. In the rutile *in-situ* U-Pb dating, rutile was determined primarily on electron microprobe data and cathodoluminescence images, while these methods sometimes could not effectively distinguish rutile, anatase and brookite. If there are a small number of the TiO₂ polymorphs in the sample, the obtained age may be a mixed age with no significant geological significance. Therefore, the identification of TiO₂ polymorphs is very important.

OBJECTIVES: To identify TiO₂ polymorphs from the bauxite deposit in central Guangxi.

METHODS: TiO₂ minerals in bauxite from central Guangxi were used as the research object, and laser Raman spectroscopy was applied to the identification of TiO₂ isomorphous minerals.

RESULTS: Four groups of laser Raman spectral lines with different characteristics were identified. The first three groups have laser Raman spectral peaks of anatase, rutile and brookite, respectively. The fourth group has two kinds of laser Raman spectral characteristic lines, one has both anatase characteristic peaks of 144, 198, 397, 513, 636cm⁻¹ and rutile characteristic peaks of 442, 607cm⁻¹, the other has both anatase characteristic peak of 144cm⁻¹ and brookite characteristic peak of 153, 247, 325, 636cm⁻¹.

CONCLUSIONS: The TiO₂ polymorphs of the bauxite deposit includes rutile, anatase, brookite and intermediate minerals that undergo phase transformation. The study indicates that the bauxite deposit in central Guangxi may have undergone a later regional metamorphism, leading to the transformation of TiO₂ polymorphs. The laser Raman spectroscopy provides a new method for the identification of TiO₂ polymorphs andrutile for *in-situ* U-Pb dating.

KEY WORDS: TiO₂ polymorphs; laser Raman spectroscopy; rutile; anatase; brookite