

我国四种锡矿床中的锡石的谱学研究^①

彭明生 卢文华 邹正光

(中南矿冶学院量子矿物学研究组)

矿物谱学不但可以用来研究矿物的成分、结构、物理性质以及其因果关系,而且也可用来研究元素富集的内在规律及矿物的成因。因此,矿物谱学是量子矿物学研究的主要内容^[1]。作者曾以晶体场理论为基础,用谱学方法对海南红帘石进行了系统的量子矿物学研究,从一个侧面探讨海南铁矿床的形成过程^[2-5]。本文试图以晶体场理论与能带理论为基础,以紫外(UV)一可见(VIS)一红外(IR)吸收光谱为研究手段探讨四种不同成因类型的锡石的谱学特征。样品采自下列四个不同的矿区:

1. 大厂锡石-硫化物热液矿床: A为早期锡石-石英组合; B为晚期锡石-方解石组合,其锡石晶体呈长柱状。
2. 与火山、次火山作用有关的西岭锡矿床: 锡石-石英-长石组合,其晶体多为板柱状。
3. 与混合岩化有关的云龙锡矿床: A为早期锡石-石英-电气石组合; B为晚期锡石-石英-硫化物组合,其锡石常呈板状或短柱状晶体。
4. 花岗岩及花岗伟晶岩型栗木锡矿床,锡石多呈四方双锥晶体。

锡石的(SnO₂)的空间群为D_{4h}²-P₄₂/mmm, z=2,每个锡原子邻近有六个氧组成(SnO₆)八面体配位,并沿四次轴共棱形成链,单位晶胞中含两个非等价的Sn⁴⁺,它们绕C轴转90°能

表 1 不同成因类型锡石的化学成分(%)

样号	SnO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SiO ₂	WO ₃	TiO ₂	VO ₂	产 状
D _A	97.42		0.01			0.26				大厂锡石-硫化物热液矿床
D _B	98.75	0.08	0.06	0.0047	0.0033	0.07	0.041	0.21		
D _C	98.43	0.08	0.04	0.0012	0.0049	0.33	0.085	0.36		
D _D	99.06	0.06	0.41	痕	0.0055	0.17	0.12	0.37		
Y _{2A1}	99.40		0.172	0.043	0	0.043	0.06	0	0	云龙与混合岩化有关的锡矿床
Y _{2B}	99.46		0.172	0	0	0.021	0.11	0.033	0	
X _E	97.35	0.17	0.82	0.023	0.0067	0.56	0.18	0.89		西岭与火山次火山有关的锡矿床
X _D	98.50	0.08	0.64	0.0099	0.0085	0.33	0.15	0.78		
F ₂	93.44		0.27	0.78	0.68	0.32	0.19	0.684	0	栗木花岗岩、伟晶岩锡矿床
N ₂	98.43		0.60	0.043	0.012	0	0.07	1.0	0	

① 中国科学院科学基金资助课题。

互换位置。 Sn^{4+} 位于两个非等价的畸变八面体 (SnO_6) 中,其局部对称称为 D_{2h} 。锡石的化学成分复杂,Бокию (1971) 的研究表明有48种元素以各种不同形式存在于锡石中,特别是 Fe^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 经常取代不等价 Sn^{4+} 。

四个不同成因锡石的化学成分分析见表1。由表1知四个矿床的锡石中含有 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等杂质。其中西岭、栗木锡石中含Fe最高,大厂锡石次之,云龙锡石含铁较低;栗木锡石含Nb、Ta最高,云龙锡石含Nb不含Ta(或在电子探针检测范围之外),西岭和大厂锡石贫Nb、Ta。四种不同成因类型的锡石的颜色的变化主要与Fe的价态及含量有关,其次与Nb、Ta含量有关。除栗木锡石具明显的多色性、环带结构不发育外,其它三个矿区锡石的环带结构发育,无明显多色性,但颜色变化较大。这反映了在不同物理化学条件下形成的锡石,其成分和结构有变化,由此可提供不同成因锡石的信息。

利用显微分光光度计(300—800nm)和红外分光光度计($4000-200\text{Cm}^{-1}$)对不同成因类型锡石的紫外—可见—红外吸收光谱的特征研究如下。

一、紫外吸收光谱

根据不同组合类型锡石的紫外吸收光谱研究,得知锡石的吸收边即其能隙(E_g)主要为310—410nm波长(λ)范围内变化,相当于 E_g 的能量在4—3.2eV($E_g = \frac{12.4}{\lambda(\mu)} \text{eV}$)内变化。说明锡石属宽能隙半导体。其能隙大小与矿物的颜色具明显相关性。其中大厂锡石的颜

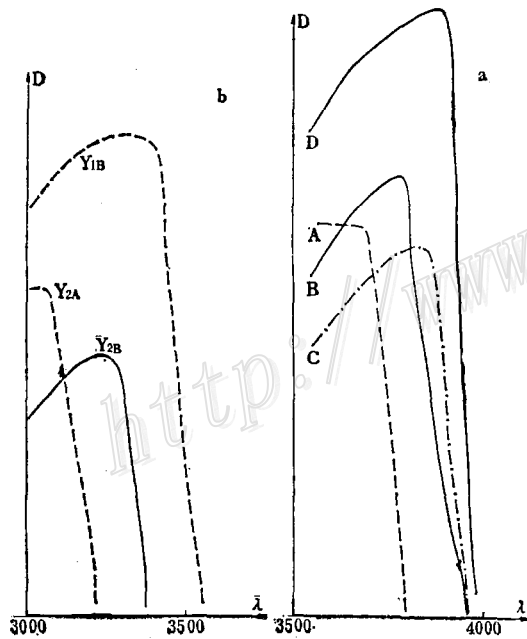


图1 大厂(a)和云龙(b)锡石的紫外吸收光谱
Fig. 1. Ultraviolet absorption spectrum of cassiterite from Dachang(a) and Yunlong(b).

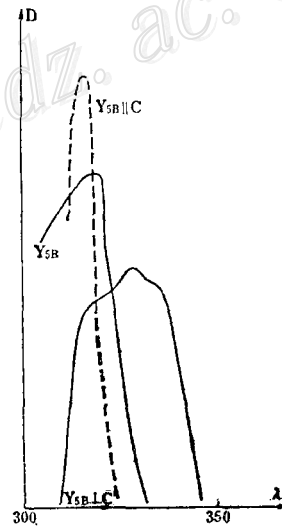


图2 锡石的紫外偏振吸收光谱
Fig. 2. Ultraviolet polarized absorption spectrum of cassiterite.

色(从锡石-石英型到锡石-方解石型)由深褐色(D)一褐色(C)一浅褐色(B)一近于无色(A), E_g 相应地由小至大(图1-a), 即由3.46(D) —3.51(C) —3.59(B) —3.61(A) eV; 栗木锡石呈黑褐色, 其 E_g 最小, 为3.12eV; 西岭锡石呈黑褐色, E_g 为3.29—3.45eV; 云龙锡石呈各种颜色, 从无色(Y_{2A}) —黄色(Y_{1B}) —褐黑色(Y_{2B}), 其 E_g 相应为3.73—3.70—3.59eV(图1-b)。图1表明, 云龙锡石的紫外吸收光谱在300—350nm范围内变化, 大厂锡石的紫外吸收光谱明显向长波方向移动, 其波长变化范围为350—400nm。

矿物组合相同但颜色不同的锡石其 E_g 的大小亦不同, 白色、灰白色或无色透明的锡石的 E_g 最大, 为3.71—3.95eV。对产于角岩中含锡石-石英脉中的棕褐色锡石进行紫外偏振吸收光谱测定(图2), 获得两个不同方向的吸收边, 即两个不同的方向能隙大小不同, 任意方向的 E_g 为3.91eV(Y_{5B})。//C轴($Y_{5B//}$) E_g 为3.93eV, \perp C轴($Y_{5B\perp}$)的 E_g 为3.77eV。此结果与Arlinghaus(1974)用自洽场扩展的平面波方法(APW)进行计算的结果一致^[6]。

能隙 E_g 的大小与温度呈反相关。浅色或无色锡石的能隙最大, 其形成温度较低, 如云龙锡石。深色锡石的形成温度较高, 能隙较小, 如栗木锡石。因此, E_g 不但是判断锡石半导体性能的重要参数, 也可提供锡石的成因信息。

锡石的吸收边即能隙 E_g 变化的原因主要与加入的杂质离子有关。锡石的能带结构是Sn的5s²轨道组成导带, 氧的2p轨道组成价带。按照Nagasaw(1969)和Fröhlich(1978)研究结果^[7], SnO₂本征半导体的能级顺序见图3a。由本征半导体的能带结构图表明纯锡石的价带与导带之间的能隙大, 由价带(Γ_5)向导带(Γ_1)的直接跃迁只能在能量高的紫外光区产生, 则纯锡石在可见光区为无色, 但这种锡石在自然界少见。天然锡石通常是含杂质离子的非本征半导体, 常有过渡金属离子Fe³⁺及Nb⁵⁺、Ta⁵⁺等以异价类质同象替换Sn⁴⁺, 即在带隙内增加了受主能级Fe³⁺和施主能级Nb⁵⁺、Ta⁵⁺, 则使 E_g 减小(图3b)。而这种施主和受主能级的增加只有在高温下有利。因此 E_g 的变化由云龙一大厂—西岭—栗木依次相对减少, 其形成的温度依次相对增加。

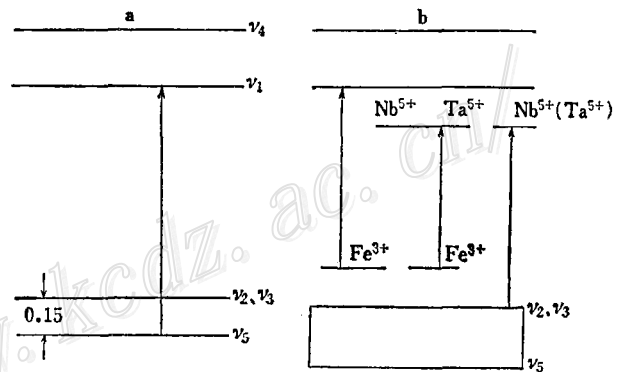


图3 锡石的本征半导体(a)和非本征半导体(b)能带图

Fig.3. Energy band diagram of intrinsic semiconductor(a) and nonintrinsic semiconductor(b) of cassiterite.

二、可见—近红外吸收光谱

在可见—近红外光区(400—800nm)测量了大厂锡石-硫化物热液矿床石英晶洞中的黑褐色柱状锡石晶体的偏振吸收光谱(图4)。//C轴(Ne)方向为棕色, 其一个强吸收峰位于460nm, 两个弱吸收峰分别在740和790nm; \perp C轴(No)方向为浅棕色, 其强吸收峰位于410nm, 次强吸收峰位于450nm, 两个弱吸收峰位于730nm和780nm(图4)。显然其近紫外区产生的强吸收峰主要是Fe³⁺取代Sn⁴⁺占位于D_{2h}对称的畸变八面体中产生⁶A_{1g}→⁴A_{1g}, ⁴E_g

d-d 电子跃迁的结果。近红外区的两个弱峰是 Fe^{2+} 取代 Sn^{4+} 占位于畸变八面体场中产生 ${}^5B_{2g} \rightarrow {}^5B_{1g}$ 和 ${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ d-d 电子跃迁的结果。根据选律 Fe^{3+} 的 d-d 跃迁是自旋禁成的, Fe^{2+} 的 d-d 跃迁是自旋允许的, 前者的吸收峰应比后者弱, 但实测结果相反, 这是因为 Fe^{3+} 的离子浓度比 Fe^{2+} 大。 Fe^{2+} 的存在说明大厂锡石是在较还原条件下形成的。

在相同的条件下测量了西岭锡石晶体的偏振吸收光谱, //C 轴方向为红褐色, 在 430、470nm 处有两个强吸收峰; \perp C 轴方向为褐红色, 在 420 和 470nm 处有两个强吸收峰, 在近红外区 780nm 附近没有吸收峰, 即未见 Fe^{2+} 产生的晶体场谱。其晶体场谱的研究说明西岭锡石是在较氧化的条件下形成的。

大厂和西岭锡石的环带均普遍发育。大厂锡石的环带由内向外颜色由无色 \rightarrow 黄绿色 \rightarrow 棕色。对不同颜色的环带进行吸收光谱测量 (图 5), 其无色部分在可见光区没有吸收峰; 黄绿色部分在 470nm 处有一强吸收峰, 780nm 附近有弱吸收峰; 褐色部分只有由 Fe^{3+} 电子跃迁在 430 和 470nm 处的两个强吸收峰, 在 780 处没有由 Fe^{2+} 电子跃迁产生的弱吸收峰。这说明锡石

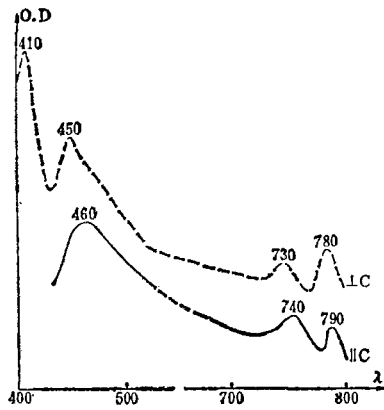


图 4 大厂锡石晶体偏振吸收光谱
Fig. 4. Polarized absorption spectrum of cassiterite from Dachang.

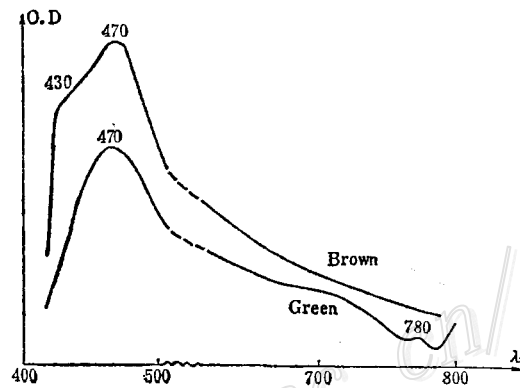


图 5 大厂锡石环带吸收光谱
Fig. 5. Absorption spectrum of girdle band of cassiterite from Dachang.

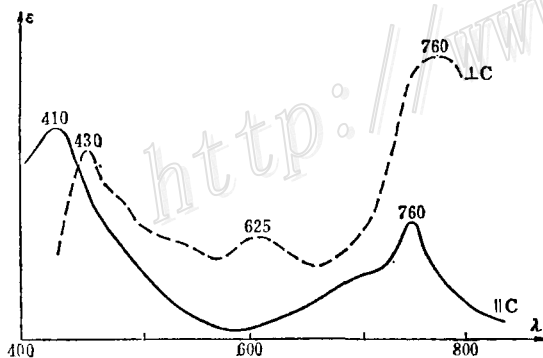


图 6 云龙锡石的偏振吸收光谱
Fig. 6. Polarized absorption spectrum of cassiterite from Yunlong.

的环带结构由内带向外带氧化加强。

云龙锡石的颜色多样, 我们对不同阶段形成的不同颜色的锡石进行了偏振吸收光谱测量。其中黄色锡石的偏振吸收光谱 (图 6) 与上述两个地区锡石的偏振吸收光谱明显不同。它除了在 410—430nm 处有 Fe^{3+} 替换 Sn^{4+} 产生的 d-d 电子跃迁的吸收峰外, 在 625nm 处还有一弱吸收峰, 760nm 处有一强吸收峰。这两个谱既不是由 Fe^{3+} 在 D_{2h} 场中产生的电子跃迁谱, 也不是 Fe^{2+} 产生的电子跃迁谱。为了研究这两个吸收谱峰的归属, 我们在室温条件下测量了其电子顺磁共振

谱。谱图上的八根超精细结构谱线证明 V^{4+} 替换 Sn^{4+} 占位于 D_{2h} 晶体场中，因为 V^{4+} 的电子构型为 $3d^1$ ，即电子自旋 $S=1/2$ ，核自旋 $I=7/2$ 。八根超精细结构线的平均基因子 $g=1.9296$ ，超精细结构常数 $A=42.46 \times 10^{-4} \text{Cm}^{-1}$ 。

呈类质同象取代 Sn^{4+} 的 V^{4+} 在 D_{2h} 对称的畸变八面体场中产生 d-d 跃迁。按群论 ${}^2A_{1g}:d_{z^2}$ 、 $d_{x^2-y^2}$ ； ${}^2B_{1g}:d_{xx}$ ； ${}^2B_{2g}:d_{yz}$ ； ${}^3B_{3g}:d_{xy}$ 。利用 V^{4+} 在 D_{2h} 对称场中的晶体场势能公式求出晶体场势能，然后求微扰矩阵元： $(z^2|V|z^2)$ 、 $(x^2-y^2|V|x^2-y^2)$ 、 $(z^2|V|x^2-y^2)$ 、 $(xy|V|xy)$ 、 $(xz|V|xz)$ 、 $(yz|V|yz)$ ，由此获得能级顺序为： ${}^2A_g(d_{z^2} + \lambda d_{x^2-y^2}) > {}^2B_{3g}(d_{xy}) > {}^2B_{1g}(d_{xx}) > {}^2B_{2g}(d_{yz}) > {}^2A_g(d_{z^2} - \lambda d_{x^2-y^2})$ ，因此 V^{4+} 在 D_{2h} 晶体场中产生的两个吸收峰是由 ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{3g}$ 的电子跃迁产生 625nm 处的弱吸收峰和 ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{3g}$ 的电子跃迁产生 760nm 处的强吸收峰。云龙锡石中存在 V^{4+} ，说明该锡矿床是在较还原条件下形成。因为 V^{4+} （具 d^1 电子构型）在高氧逸度条件下易氧化成 V^{5+} 。

由大厂、西岭、云龙的锡石晶体场谱研究表明，不同成因类型的锡石具有不同价态过渡金属离子替代 Sn^{4+} 的占位，产生 d-d 电子跃迁所需的能量不同，则其谱的位置和强度也不同，从而提供了不同成因类型锡石形成环境的信息。

三、红外光谱

按群论分别作 $Sn(D_{2h})$ 和 $O(C_{2v})$ 的位置群与因子群 (D_{4h}) 的相关分析及简正振动分析，得到四个红外活性振动： $A_{2u} + 3E_u$ ，因此锡石应有四个本征吸收峰。我们利用 PE-58 型红

外分光光度计并在相同的制样条件下，对不同成因类型锡石测得一百多张 IR 谱图，四个本征峰分别为 $\nu_4(\text{Au} \parallel \text{C}) = 530-570 \text{Cm}^{-1}$ 、 $\nu_1(\text{Eu}^1 \perp \text{C}) = 630-670 \text{Cm}^{-1}$ 、 $\nu_2(\text{Eu}^2 \perp \text{C}) = 310-340 \text{Cm}^{-1}$ 、 $\nu_3(\text{Eu}^3 \perp \text{C}) = 265-270 \text{Cm}^{-1}$ 。按 IR 谱的强度、谱形的变化把锡石的 IR 谱分为三种类型（图7）。

锡石的标准谱即 I 型谱，强度 $\nu_1 \approx \nu_4 > \nu_2 > \nu_3$ ，对称性好，但天然锡石中不见此谱。

锡石的变形谱即 II 型谱强度 $\nu_1 > \nu_4 = \nu_2 > \nu_3$ ，对称性好。大厂和西岭的锡石均属此谱。

锡石的畸形谱即 III 型谱，强度 $\nu_1 > \nu_4 > \nu_2 > \nu_3$ ，对称性差，其 ν_4 的形态多变，可直接得到成因信息。

变形谱主要与 Fe^{3+} 替换 Sn^{4+} 有关，但它不随锡石中 Fe 的含量而变化。锡石-硫化物热液矿床、接触交代矿床、火山热液矿床属此 IR 谱。

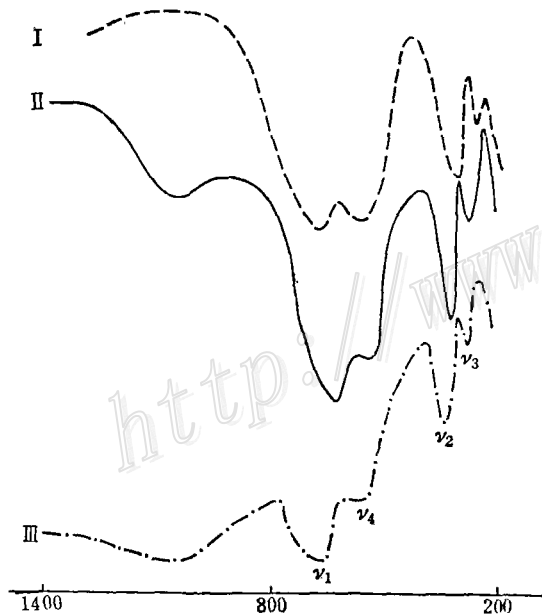


图7 锡石的IR谱

I—标准谱，II—变形谱，III—畸形谱

Fig. 7. IR spectrum of cassiterite.

I—standard spectrum; II—deformed spectrum; III—abnormal spectrum.

畸形谱主要与 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 或 $\text{Nb}^{5+}(\text{Ta}^{5+}) + \text{Fe}^{3+}$ 替换 Sn^{4+} 有关,其IR谱随 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 与 Fe^{3+} 含量及形成的温度而变化。含Sn、Nb、Ta的花岗岩和花岗伟晶岩和W、Sn石英脉型锡石属此IR谱。

有的矿区同一个样品中的锡石既存在变形谱,又可见畸形谱,可用此来区分不同的成矿阶段。如云龙锡矿床中的晚期热液锡石-硫化物中锡石的IR谱为变形谱,而早期的含铌的锡石-氧化物中锡石的IR谱为畸形谱。

结 论

1. 紫外吸收光谱研究表明锡石是宽能隙半导体矿物, E_g 与 Fe^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 等杂质离子有关。当 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Fe^{3+} 呈类质同象加入时,增加了施主或受主能级,使颜色加深, E_g 变小,而这种异价类质同象的加入在高温下有利,因此 E_g 的大小可作锡石形成温度的判据。

2. 可见—近红外吸收光谱研究表明:大厂、西岭锡石颜色为浅褐、褐、深褐、黑褐色的主要原因是 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 替代 Sn^{4+} 在 D_{2h} 晶体场下产生d-d电子跃迁的结果;云龙各种颜色的锡石除含少量 Fe^{3+} 外,还含 V^{4+} 、 Mn^{2+} ,不同价态的过渡金属离子的晶体场谱的强度、位置,表明了锡石中杂质存在的形式,从而可推断锡石形成时的物理化学条件。

3. 红外吸收光谱的谱形和强度的变化可以提供锡石的晶体结构、成分与成因的信息。其中特别是 ν_4 (A_{2g})单振动对应于 Sn^{4+} 和 O^{2-} 沿C轴的反伸缩振动, ν_4 吸收峰随温度升高, Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 含量增加,特别是 Nb^{5+} 的含量增加,谱形发生明显的变化,因此由 ν_4 可直接得到晶体化学和成因的信息。

本工作得到郑楚生、蔡秀成、郭九皋等同志的帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 彭明生、郑楚生 1980 量子矿物学 中南矿冶学院学报 第2期
- [2] 彭明生、郑楚生等 1981 红帘石的光性和谱学研究 矿物学报 第3期
- [3] 彭明生、许自图等 1982 红帘石晶体场理论研究 分子科学与化学研究 第2期
- [4] 彭明生、郑楚生等 1982 海南红帘石的成因研究 矿物学报 第2期
- [5] 彭明生等 1984 海南红帘石稳定场研究 地质学报 第1期
- [6] Arlinyhaus, F. J., 1974, Energy in Stannic Oxide (SnO_2). J. Phys. Chem. Solids. Vol. 35, pp. 931—935.
- [7] Fröhlich, M. and Kenklics, R., 1978, Band-gap assignment in SnO_2 by two-photon Spectroscopy. Phys. Rev. Lett. Vol. 41, No. 25, pp. 1750—1751.

A SPECTROSCOPIC STUDY OF CASSITERITES FROM FOUR TYPES OF TIN DEPOSITS IN CHINA

Peng Mingsheng, Zheng Chusheng, Lu Wenhua and Zou Zhenguang

(*Research Group of Quantum Mineralogy, Department of Geology, Central South
Institute of Mining and Metallurgy*)

Abstract

Spectroscopic study on the genesis of cassiterite is a new aspect of modern genetic mineralogy and is of absolute importance in quantum mineralogy. Based upon the crystal field theory and the energy band theory, this article deals with the spectra and geneses of cassiterites of different origins by means of absorption spectra (AS), electron paramagnetic resonance spectra (EPR) and infrared spectra (IR). Following are some results obtained.

1. Cassiterite is a semi-conductive mineral with wide energy gap. Isomorphous substitution of Nb^{5+} , Ta^{5+} and Fe^{3+} ions increases the donor level or acceptor level and thus deepens its color and decreases E_g . High temperature is more favorable for heterovalent isomorphous substitution of Nb^{5+} , Ta^{5+} and Fe^{3+} for Sn^{4+} . Therefore, in the same deposit, early-formed cassiterite is darker than late-formed one, and E_g (late E_g) is greater than E_g (early E_g). For example in Danchang, cassiterite of the A association is darker than that of the B association, and from early to late stages, the cassiterite changes from black brown through brown and light brown to colorless, accompanied by a gradual increase in E_g .

2. Heat-treatment, X-ray radiation and EPR spectra of cassiterite of different geneses show that there exists a color center in this mineral. The authors consider that this color center is predominantly caused by isomorphous substitution of heterovalent ions. If Sn^{4+} is replaced only by Fe^{3+} , as in Danchang, hole center is likely to be formed, if Sn^{4+} is replaced by Nb^{5+} and/or Ta^{5+} , as in Limu, electron center (F-center) is expected to be produced.

Besides, color center can possibly result from vacancies of anions or cations during crystallization caused by the pulsation of mineralization. Ring structure is commonly seen in cassiterite and its AP spectra and EPR spectra indicate the presence of color center, with each color of the ring representing a pulsation structure.

3. In the case of color center resulting from heterovalent isomorphous

substitution, electron center is probably to occur in acidic media, while hole center in alkaline media.

4. According to group theory analysis of IR absorption band in the spectrum of cassiterite, only four IR active vibration frequencies are seen, i. e., $A_{2u} + 3E_u$ of more than 100 IR spectra of cassiterites from four deposits show that the positions of the IR spectra are only slightly changed as a whole, but their shapes and intensities can supply some information on the crystal structure, as well as the composition and the origin of cassiterite. According to the change in the intensity and the shape of the IR spectra, the authors classify the IR spectra into three types: standard (Type I), deformed (Type II) and distorted spectra (Type III).

Type I spectra are from pure SnO_2 (mostly synthetic cassiterite with very few natural one) formed at comparatively low temperature; Type II spectra, mainly related to the substitution of Fe^{3+} for Sn^{4+} , are independent of the variations in such factors as the content of Fe, color and temperature. The hydrothermal cassiterite-sulfide deposit and the contact metasomatic deposit serve as examples of this type; Type III is mainly related to the substitution of Ta^{5+} , Nb^{5+} , or Ta^{5+} and/or Nb^{5+} plus Fe^{3+} for Sn^{4+} . Its IR spectra vary in accordance with the Ta^{5+} , Nb^{5+} and Fe^{3+} contents, the color and the temperature. Nb-, Ta-, Fe-bearing cassiterite oxides, such as Nb-, Ta- bearing granites, pegmatites and W, Sn quartz veins, belong to this type. Moreover, more absorption bands of OH or H_2O are seen in the Type III than in the Type II.

In some areas, both Type II and III can sometimes be seen in the same sample. Late stage cassiterite-sulfides in the Yunlong tin deposit, for instance, are superposed on the cassiterite oxides formed in the early stage.

The mono-vibration of ν_4 (A_{2u}) corresponds to the asymmetric stretching vibration along c-axis of Sn^{4+} and O^{2-} . The spectral shape of the ν_4 absorption band obviously changes with the increase in temperature and contents of Nb and Ta. Thus, direct information on the crystal chemistry and the genesis of cassiterite can be obtained from ν_4 .