

锡石的晶体结构和形态的关系

柴钢

王文魁

(中国地质大学, 北京)

(中国地质大学, 武汉)

主题词: 晶体形态; 晶体结构; 周期性键链; 锡石

提 要: 本文对不同成因类型的锡石晶体形态进行了研究, 并从 PBC (周期性键链) 理论出发, 讨论了锡石晶体形态与晶体结构的关系。笔者认为, 锡石晶体具有三种 F 面, 即 $s\{111\}$ 、 $e\{101\}$ 、 $m\{110\}$, 与 Hartman 对同样结构类型的金红石晶面性质划分有所差异。据锡石晶面结构性质所推导的理想晶体形态图, 与晶体测量所得到的天然晶体形态图总体上相吻合。

锡石的晶体形态具有十分重要的标型意义, 这已成为矿床类型划分, 矿床成因探讨方面的重要依据。锡石晶体形态本身还可直接用于热液矿床评价, 通过其形态变化规律了解矿化方向, 从而指导进一步找矿勘探工作。锡石具有比较简单而稳定的晶体结构, 它有一套常见

的习性晶面。其晶体形态的任何变化，都可看作是由于结晶环境的变化所致^[1]。因此，确定晶体结构和晶体形态的关系，是研究晶体形态变化机制的基础。

迄今为止，在解释理想条件下，晶体结构和晶体形态相互关系的理论中，仍以P.Hartman和W.G. Perdok^[2]提出的周期性键链理论(Periodic Bond Chain Theory 简称PBC理论)比较成功。该理论在晶体结构几何特征基础上，根据化学键的分比和联接方式，对晶面结构性质进行划分，从而推导出晶体的理想形态。

本文中，笔者通过对国内几个锡矿床锡石形态的观察研究，结合国内外学者们在该方面的研究结果，总结出了锡石的一般形态特征。并运用PBC理论对锡石晶面性质进行了详细划分，得出了比前人较深刻的结论，与实际观察结果十分吻合。











一、天然锡石的形态特征

广西大厂锡石-多金属硫化物矿床是笔者的主要工作矿区。笔者采集该矿区不同深度，不同矿物组合的大量锡石样品。在晶体形态测量的基础上，对500多颗锡石晶体形态进行了细致的统计工作，现对主要结果简述如下：

1. 若仅考虑出现概率在2%以上的聚形，则可得出10种主要形态类型(见表1)。在这些

表1 矿区锡石形态统计表

Table 1 Statistics of external forms of cassiterites from the ore district

单形种类	$s\{111\} + m\{110\}$	$s\{111\} + m\{110\} + a\{100\}$	$s\{111\} + m\{110\} + a\{100\} + e\{101\}$	$s\{111\} + m\{110\} + e\{101\}$	$s\{111\} + m\{110\} + a\{100\} + h\{210\}$
晶体形态					
出现概率 (%)	20.7	21.8	10.7	13.1	8.5
单形种类	$s\{111\} + m\{110\} + h\{210\}$	$s\{111\} + m\{110\} + t\{321\}$	$s\{111\} + m\{110\} + e\{101\} + t\{321\}$	$m\{110\} + t\{321\}$	$s\{111\} + m\{110\} + a\{100\} + e\{101\} + t\{321\}$
晶体形态					
出现概率 (%)	5.6	9.3	2.2	2.7	2.3

聚形中，仅 $s\{111\} + m\{110\}$ 、 $s\{111\} + m\{110\} + a\{100\}$ 、 $s\{111\} + m\{110\} + e\{101\}$ 三种就占55%以上，表明矿区锡石晶体形态趋于简单化。其他类型的聚形，也多是在这几种类型的基础上增加某些次要晶面的结果。并且，从单形组合来看，四方双锥 $s\{111\}$ ，四方柱 $m\{110\}$ 在该类型矿床中是最常见的单形。

2. 笔者以几个大面网间距的晶面 $a\{100\}$ 、 $m\{110\}$ 、 $e\{101\}$ 、 $s\{111\}$ 为基本单位，以它们的不同形式组合绘制出了锡石基本形态组合图，并将矿区锡石晶体形态投影到图中的相应点(见图1)。从图中立即可以看到，锡石晶体形态投影点全部分布于形态组合图右边，即

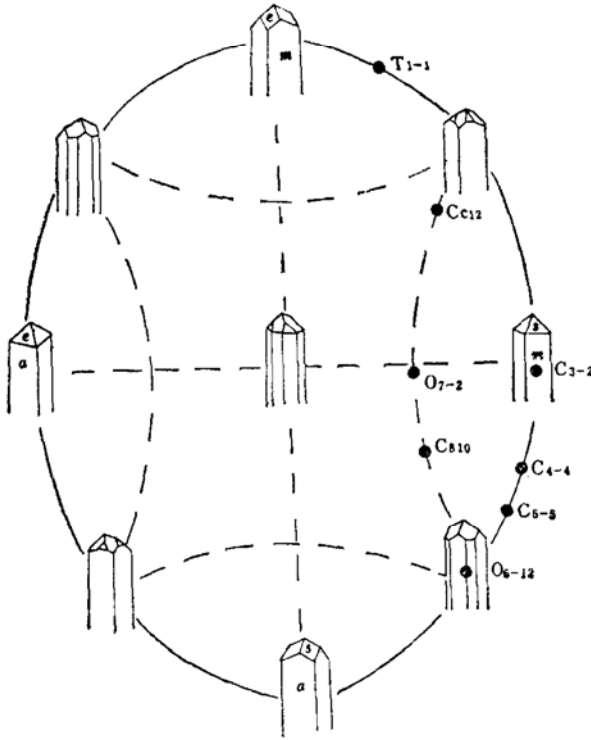


图 1 锡石基本形态组合图

Fig. 1 Combined diagram of basic forms of cassiterite

注: C_{B10}等为样品编号

$s\{111\} + m\{110\} + e\{101\} + a\{100\}$ 区, 而未见有左边 $e\{101\} + a\{100\}$ 的聚形, 表明 $\{100\}$ 单形在锡石形态中, 其重要性要比前几种单形要小得多。

3. 结合矿区锡石形态统计规律及晶体测量数据, 笔者还绘制出矿区锡石的理想晶体形态图 (见图 2)。

笔者还采集了广西富贺钟地区珊瑚钨锡矿的锡石样品。这是一个钨锡-石英脉型矿床, 脉带宽 (一般为 $0.1\text{m} \pm$) 且平直, 锡石结晶颗粒粗大, 一般可达 $5 \times 5 \times 10\text{mm}$, 结晶形态完好, 成团富集。主要单形有 $m\{110\}$ 、 $s\{111\}$ 、 $e\{101\}$ 、 $a\{100\}$ 。其次可见 $h\{210\}$ 及 $t\{321\}$ 等。矿区锡石多具有以 $\{101\}$ 为结合面的膝状双晶及三连晶。

广西栗木矿区是一个钨锡铌钽花岗岩型矿床, 锡石多半为半自形粒状晶体。结晶完整的晶体常表现为双锥状, 其单形为 $s\{111\}$ 。

田慧新等研究了四川某锡矿锡石的标型特征^[3]。对锡石形态观察结果见表 2。从表中可以看出, 锡石 $s\{111\}$ 、 $e\{101\}$ 及 $m\{110\}$ 、 $a\{100\}$ 面是非常发育的。

石铁铮研究了云南老厂网状矿脉中锡石的形态特征^①, 他的观察结果为, 锡石形态简单, 基本为 $s\{111\}$ 及 $m\{110\}$ 。

伊夫兹科娃总结了苏联各种类型锡矿中锡石的形态特征^[4], 表明锡石中主要单形为 $s\{111\}$ 、 $m\{110\}$ 及 $e\{101\}$ 。某些细小晶面如 $\{551\}$ 、 $\{771\}$ 等亦常见到。Hosking (1971) 观察了双锥体锡石后, 得出结论: 双锥体锡石最普遍地产生在含钽地区的伟晶岩中^[4]。

综上所述, 锡石的晶体形态是比较稳定的, 它主要表现为四方双锥 $s\{111\}$ 、 $e\{101\}$ 及四方柱 $m\{110\}$ 、 $a\{100\}$ 。复四方柱 $h\{210\}$ 常见, 但较少成为主要晶面。某些细小晶面如 $\{551\}$ 、 $\{771\}$ 及 $\{321\}$ 等亦可见到。从这些晶面的主次关系来看, 它们代表了锡石的普遍形态特征亦即理想形态。

下面笔者将从 PBC 理论出发, 讨论锡石晶体形态与晶体结构的关系。

① 石铁铮, 1983, 云南老厂网状矿脉锡石晶体标型特征及其地质意义。第三届全国矿床学会议论文。

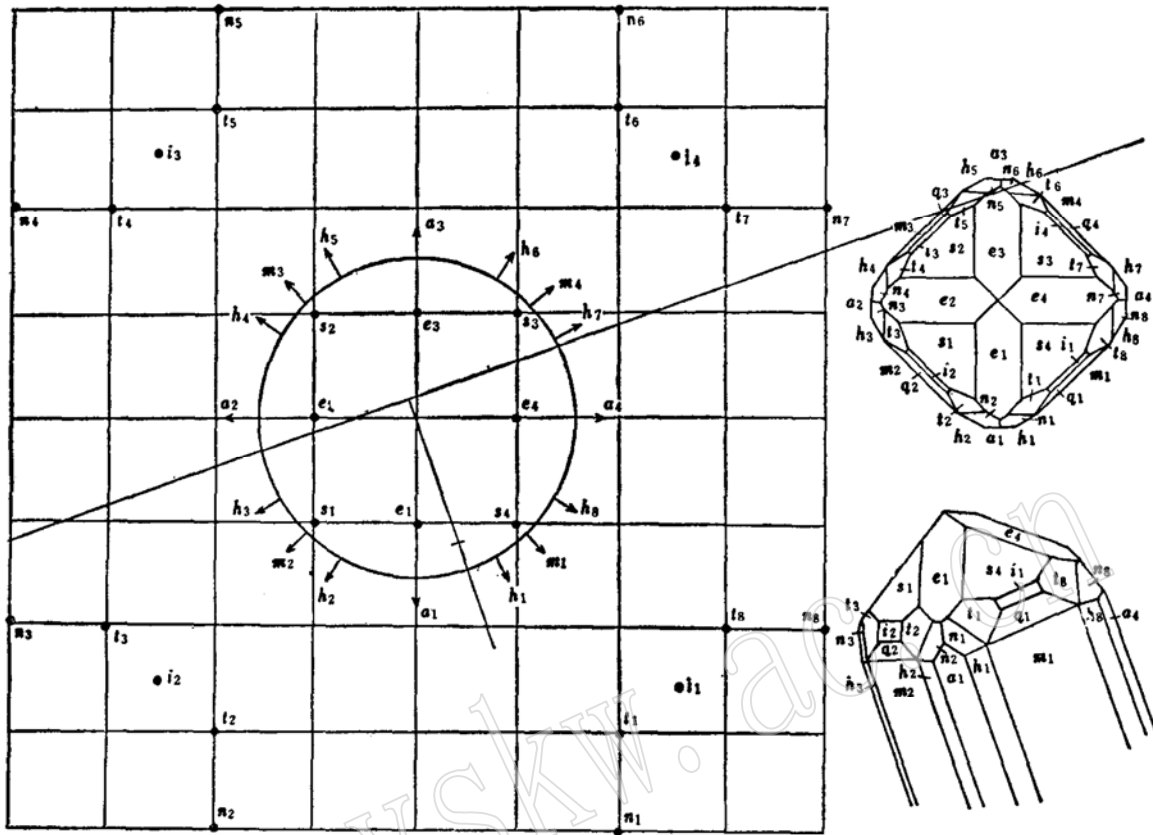


图 2 广西大厂锡石理想晶体心射极平投影图和透视图

Fig. 2 Gnomonic projection and perspective view of ideal crystal for cassiterite from Dachang, Guangxi

表 2 本矿床中不同成因类型锡石的标型特征

Table 2 Typomorphic characteristics of genetically different cassiterites from the ore deposit

类型特征	云英岩型	矽卡岩型		表生型
		正矽卡岩型	石英-硫化物型	
主要单形	四方双锥以{111}为主, {101}次之, 四方柱以{100}为主	四方双锥{101}发育 四方柱{100}发育	除{111}及{101}外, 能见到复四方双锥{321}, 但锥面较小, 四方柱以{110}为主, {100}次之	四方双锥{111}极小, 以四方柱{100}发育为特征
结晶习性	柱锥形, 短柱状	锥柱形, 柱状(具环带结构)	长柱状(具环带结构)	细长柱状, 针状
双晶特征	膝状双晶偶见	常见膝状双晶(偶见聚片双晶)	膝状双晶很普遍	膝状双晶及简单双晶常见
延长系数(长/宽)	1.5—2.0	2.0—3.0	2.5—4.0	4.0—6.0

二、PBC理论^{[2][5]}

基本假设:

1. 外界环境因素忽略不计时, 晶体形态可由周期性键链方法推引出来。
2. 在晶体生长过程中, 晶面上形成一个键所需的时间随键能的增大而减小。因而晶面的生长速度随原子的键合能的增大而增大。由于晶体生长过程是生长速度快的晶面隐没而生长速度慢的晶面保存, 因此, 键合能的大小就决定了晶体的平衡生长形态。

基本概念:

1. **强键** 晶体生长过程中形成的结构构筑单位(原子、分子或离子)间的强化学键。在结晶之前已存在的键不属此范畴, 因为它们在结晶生长过程中不再释放较大的能量。如岩浆岩中往往含有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体, 矿物结晶生长过程中, $[\text{SiO}_4]$ 作为一个独立的生长单位键合到生长着的晶体上, 此 Si—O 键不属 PBC 中的强键。

2. **周期性键链(Periodic Bond Chain)** 由强键构成的晶体结构中无限周期性重复的不间断链。一个 PBC 的首要条件是它与晶体化学成分一致。如锡石的 PBC 应具有 SnO_2 的成分。

3. **晶片层(Slice)** 晶体结构中平行某一面网(hkl)的最小独立重复单位层, 其厚度为 $d_{nh, nk, nl}$ 。晶片层的厚度可由 X 射线消光规律确定。每一个晶片层亦应具有与晶体化学成分一致的组成。

根据晶体结构中划分出的晶片层(Slice)中所包含的 PBC 的数量, 可将晶面性质划分为三种类型:

- a. **F 面(Flat face)**: 每一晶片层中包含两个或两个以上的 PBC。
- b. **S 面(Step face)**: 每一晶片层中仅含有一个 PBC。
- c. **K 面(Kink face)**: 晶片层中不含 PBC。

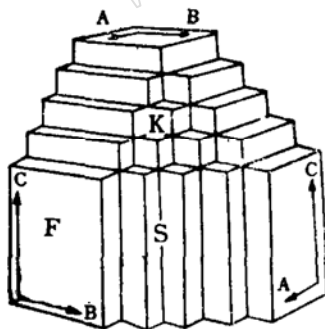


图3 晶面性质的划分

Fig. 3 Division of properties of crystal faces

在这三种性质的晶面中, F 面的表面键合能最小, 该面以层生长方式生长, 服从二维成核模型或螺旋生长机制, 是生长速度最慢也最容易保留为晶体外形的晶面; S 面以一维成核方式生长, 速度较快; K 面无须成核即可生长, 其生长速度最快也最容易消失, 为极少保留为晶体外形的晶面。各种晶面性质的晶面特征及相互关系见图 3。

Sunagawa^[6] 通过大量观察资料表明, 在实际晶体生长过程中, 由于生长环境的变化, F、S、K 面在一定条件下可以发生相互转化^[6]。因此, PBC 理论所推导的理想晶体形态模型是对实际晶体生长条件分析的重要依据。

Hartman^[7] 曾运用 PBC 理论对金红石晶体的晶面性质进行了划分。他认为, 金红石中, 仅 $m\{110\}$ 及 $e\{101\}$ 是 F 面, $a\{100\}$ 、 $h\{210\}$ 则为 S 面, 至于 $s\{111\}$ 为 S 面还是 K 面则并未确定, 起码他认为该面并不是 F 面。由此, 他推得金红石的理想形态为 $m\{110\} + e\{101\}$ 的聚形。

锡石是具金红石型结构的矿物, 似乎也应具有同样的晶面性质。然而, 实际晶体形态却

表现出不同的特征。最明显的是,锡石形态中, $s\{111\}$ 面多很发育,晶体表面微形貌观察表明该面为层生长面即F面^①,而且锡石的 $s\{101\}$ 面并不特别发育,不具有柱面解理等。由此可推测,其晶体结构一定有某些特殊性。

下面笔者就锡石的晶体结构特征,对其晶面性质进行比较详细的分析和划分,进而讨论其理想晶体形态,并和实际观察结果相比较。

三、锡石的晶面性质及理想形态

锡石和金红石一样,都属金红石型结构。它为四方晶系,空间群为 $D_{4h}^{2d}-P4_2/mnm$,原子位置分别为:

$$M^{4+} \quad 0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

$$O^{2-} \quad x, x, 0; \quad \bar{x}, \bar{x}, 0;$$

$$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2};$$

$$\text{金红石的结构参数: } x = 0.33, a = b = 4.594 \text{ \AA} \quad c = 2.959 \text{ \AA}$$

$$\text{锡石的结构参数: } x = 0.26, a = b = 4.737 \text{ \AA} \quad c = 3.185 \text{ \AA}$$

依照以上结构参数特征,分别以锡石的三个结构方向进行投影(见图4),就可清楚地分析和划分各晶面性质。

从 $[001]$ 方向的投影图(a)可见,在 (110) 面上, SnO_2 可被完整地连接起来,形成两个相交的折线状链,该链的方向分别为 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$,加上在 $[001]$ 方向上 SnO_2 链(这从晶体结构中 $[\text{SnO}_6]$ 八面体共棱连接成 $\parallel [001]$ 的八面体链可明显看出,因此 (110) 面具有3个PBC,为F面,与P.Hartman(1973)讨论金红石的结论相一致。但从图中也可明显看出,由键强划分的晶片层并非几何上的平行面内所夹的区域,而有稍小起伏,这一点正是PBC理论注重晶体生长过程中键能因素,而非完全按几何结构划分晶片的长处所在。因此,锡石的 (110) 面并不是理想的平坦F面。所以锡石的柱面并不象金红石晶体的柱面那样总是发育,在一定条件下,其与锥面的相对生长速度会发生变化(如在高温条件下,该面生长速度较快,乃至最后消失,形成四方双锥状晶体),从而使之具有重要的标型意义。并且,锡石晶体具 $\{110\}$ 不完全解理,而金红石具 $\{110\}$ 完全解理,也是由于此二种矿物 $\{110\}$ 面性质差异所致。从图4(a)还可看出,由于 $\parallel [001]$ 方向的 4_2 螺旋轴的作用,平行 (100) 面网的晶片层实际上其厚度只有 d_{100} 的一半即 d_{200} 的厚度,因为其最小重复单位是 d_{200} 。在X射线衍射中,衍射指标为100时出现消光现象,与该分析结果一致。在以 d_{200} 为厚度的晶片中, $[001]$ 方向的PBC成为一条孤立的链,相邻PBC之间无强键连接,因此它属于S面。由于在晶体外形上,指数为 (200) 的面网仍表现为 (100) 晶面,它的实际生长速度要比为F面的 (110) 面快得多,所以它难以成为晶体外形上的决定晶面。这就解释了图1中不出现以 $a(100) + e(101)$ 为聚形的晶体的原因。

图4(b)为锡石晶体结构沿 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向的投影。由图中可以看出,在 (111) 晶片层内, SnO_2 相互连接形成折线状链,结合晶体结构特征,可知该链有两个,均斜交于图面方向,加上平

① 柴钢,1985,广西大厂长坡锡石的矿物学研究。武汉地质学院硕士研究生毕业论文。

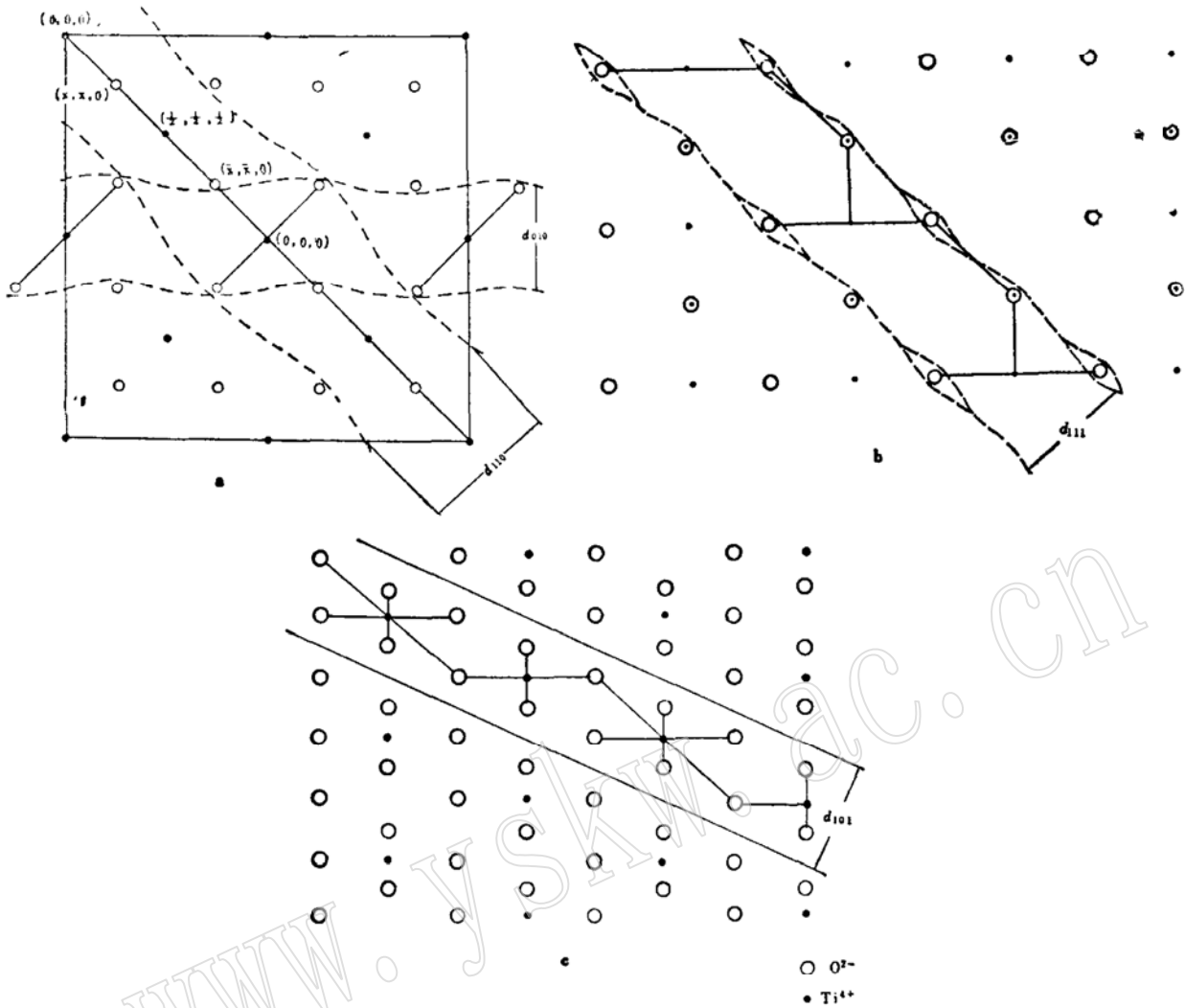


图4 锡石晶体结构投影 a[001]方向 b[110]方向 c[111]方向

Fig. 4 Projection of crystal structure of cassiterite in a[001], b[110] and c[111] directions

行[110]方向的PBC, 则该面包含了三个不同方向的PBC, 因此(111)面为F面。由于该面含有两个折线状链, 在物理上导致其平行的晶片层为凹凸不平的。如图4(b) d_{111} 晶片层中, 沿投影方向, 空心圆圈在某一高度凸向外层, 在另一高度则凹向内层, 如此交互变化, 从而影响晶面稳定性。如在锡石硫化物型矿床中, 锡石{111}面没有{110}面发育, 表明在这种结晶条件下, 这三个PBC的强度实际上比{110}面上的三个PBC的强度要小, {111}面的生长速度就较快了。对于高温锡石, 其晶体形态为双锥状, 表明在这种情况下, {111}面相对较{110}面稳定, 生长速度较慢, 从而{111}面成为控制晶体习性的主要晶面。由于对PBC强度的定量计算十分困难, 这里仅对锡石中各个PBC进行定性分析和对比。

上述讨论说明, PBC的强度决定于晶体结构(原子、离子的组成和相互间的作用), 反过来, 它又决定了晶面性质, 从而决定晶体形态。但原子、离子的性质和相互间的作用又受晶体生长条件的影响, 从而影响PBC的强度, 后者对于锡石晶体则尤为突出。正是由于这一原因, 使锡石形态特别具有标型意义。若为金红石结构, 则图4(b) d_{111} 晶片层中, 空心圆圈(氧离子)与水平方向的黑点距离较大(大约为锡石晶体的相应原子距离的1.27倍), 该

氧离子较深地插入到另一晶片层中，从而使该晶片层剧烈变形，其稳定性大大减小。加之前述金红石的{110}面比锡石的{110}面稳定性要大，因此金红石{111}面生长速度要比其{110}面快得多，从而使其晶体形态总是表现为柱状、长柱状，甚至锥面总是以{101}面为主。在这种意义上，P. Hartman认为金红石中仅{110}面和{101}为F面还是比较合理的。

图4(c)是锡石晶体结构沿 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向的投影，在(101)晶片层中，可见垂直于投影方向，有一个PBC存在，加上 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向的PBC，则它共含有两个PBC，所以该面也属于F面。

由以上分析可知，我们已确定了锡石晶体中， $s\{111\}$ ， $m\{110\}$ ， $e\{101\}$ 面为F面， $a\{100\}$ 面为S面。对于其它柱面，都包含 $[001]$ 方向的PBC，即它们起码为S面。根据Goldschmidf晶面指数加和定律，我们可以确定锡石各柱面的形态学意义(见图5)

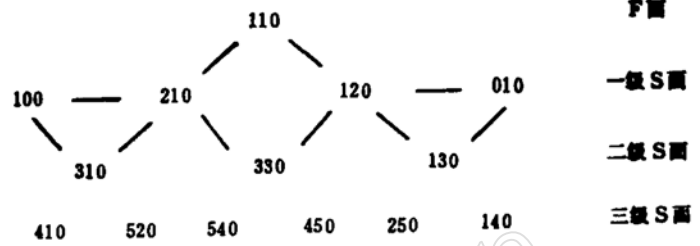


图5 锡石各柱面性质

Fig. 5 Properties of various prism faces of cassiterite

由图5可以看出，晶面指数不同，其晶面性质是有差异的，晶面指数越大，一般情况下其稳定性就越差，晶面生长速度就越快，这样就不易于保留为主要晶形的习性晶面。因此，锡石柱面发育顺序为{110}、{100}、{210}、{310}……。

锥面{111}和柱面{110}之间，均有一个共同的PBC矢量 $[1\bar{1}0]$ ，所以，介于此二面之间可存在一系列由F面向K面过渡的晶面，这些晶面在一定条件下是可以保留下来的。如{331}、{551}、{771}等小晶面等。

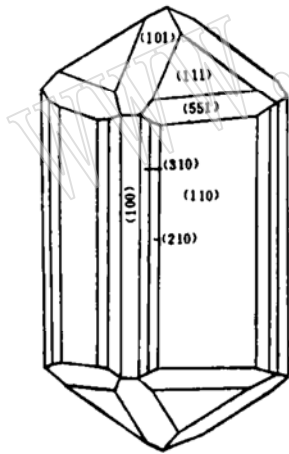


图6 锡石晶体的理论形态图

Fig. 6 Ideal form of cassiterite crystal

锥面{101}和柱面{100}之间，没有共同的PBC矢量，在这一晶带中，除了{101}面及{100}面之外，全部为K面。因而，除非极端生长条件，一般来说，这一晶带的其他晶面是很难在晶体生长结束时保留下来的。

由以上分析和讨论，我们推导出了锡石晶体的理想形态(见图6)。

对比图2及图6，我们可以发现，二者是十分相似的。这表明，用PBC理论分析锡石晶体各晶面性质是成功的。但必须注意的是，在晶体结构投影中，某些原子位置会因其相互重迭或交错而难以辨认，因此，具体分析PBC时还要结合晶体模型仔细观察和分析，以达到正确的结论。

工作过程中，曾得到广西大厂矿务局、广西珊瑚矿务局及栗木矿物局地测科的同志大力协助，在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

(1) 伊夫兹科娃, H.3., 1983. 评价锡-金热液矿化的结晶形态学方法. 冶金矿产地质, 第二期.
 (2) P. Hartman & W. G. Perdok, 1955. On the relations between Structure and morphology of crystals. (下转第336页)

(上接第381页)

I, II, III. *Acta Cryst.*, 8, 490-529.

[3] 田慧新等, 1981, 四川某锡矿锡石的标型特征及矿床成因初步探讨。矿物学报, 第二期。

[4] Hoskings, K. F. G., 1971. Bipyramidal (111) cassiterite and cassiterite with a similar habit from West Malaysia. *The Geological Society of Malaysia*, 33, p.1-5.

[5] P. Hartman, 1973. Structure and morphology. *Crystal Growth, an Introduction*, ed. by P. Hartman. North-Holland.

[6] I. Sunagawa, 1973. 天然结晶作用。地质地球化学, 第9期。

The Relationship between Crystal Structure and External form of Cassiterite

Chai Gang, Wang Wenkui

(China University of Geosciences, Beijing, Wuhan)

Key words: external form; crystal structure; periodic bond chain; cassiterite

Abstract

An extensive observation has been made on the external form of cassiterites of various genetic types. The properties of their crystal faces are investigated by using PBC (periodic bond chain) theory and, as a result, three kinds of F faces are recognized, i. e., $s\{111\}$, $m\{110\}$ and $e\{101\}$, in which $s\{111\}$ has failed to be recognized by P. Hartman himself from rutile with the same crystal structural type. The forms of cassiterite have been drawn both through the measurement of natural crystals and through the deduction from its crystal structure, with the two results quite in agreement with each other.