

黝锡矿的 ^{119}Sn 和 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱研究

江嘉济 黄文英

(中国地质大学, 北京 100083)

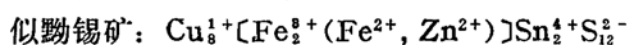
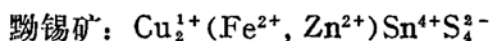
主题词 黝锡矿 穆斯堡尔谱 价态 占位率

提要 本文收集了我国南方4个产地的黝锡矿样品, 使用电子探针、X射线衍射、 ^{119}Sn 、 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱等测试方法测试。X射线衍射结果, 黝锡矿的晶胞参数为: $a = 5.4531(5) \text{ \AA}$, $c = 10.7470(7) \text{ \AA}$, 四方晶系, 空间群 $I42m$ 。4个不同产地的黝锡矿的Sn、Fe穆斯堡尔谱测量表明: 锡的 $I \cdot S$ 值为 $1.34-1.49 \text{ mm/s}$, $Q \cdot S$ 值为 $0.36-0.50 \text{ mm/s}$, 为四面体的 Sn^{4+} ; 铁的 $I \cdot S$ 值为 $0.588-0.596 \text{ mm/s}$, $Q \cdot S$ 值为 $2.900-2.911 \text{ mm/s}$, 为四面体的 Fe^{2+} 。Sn、Fe离子仅占据一种结晶学位置。这些黝锡矿富Zn, Zn以类质同象置换Fe。

1 前言

黝锡矿 (Stannite, 或称黄锡矿) 是具有重要经济价值的含锡硫化物矿物。晶体结构与黄铜矿结构相似, 在结构层中的 Cu-S_4 四面体与 Fe-S_4 、 Sn-S_4 四面体成互层, 晶胞参数 $a_0 = 5.46 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.72 \text{ \AA}$, 理想化学式为 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 。但多数矿物样品分析结果都偏离这一分子式, 仅仅“阴离子”与“阳离子”比值保持相对不变。常有 ZnS 出现, 或有过量的 CuFeS_2 存在。Ramdohr 称上述黝锡矿为“正常”黝锡矿^[1]。此外, 还有几种化学成分近似、呈少量产出的矿物, Ramdohr 将其命名为“黝锡矿? I”、“黝锡矿? II”、“黝锡矿? III”、“黝锡矿? IV”。“黝锡矿? I”称“六方黝锡矿”, 其化学成分是 $\text{Cu}_6\text{FeSnS}_8$, 晶体结构很象纤锌矿, $a_0 = 3.84 \text{ \AA}$ $c_0 = 12.6 \text{ \AA}$ 。“黝锡矿? II”为方黝锡矿, 是均质的, 从表面看与“正常”黝锡矿相似。Ramdohr 在分析了世界各地大量的黝锡矿及有关矿物后认为, 黝锡矿的成分、结构是极为复杂的。

Smith D.^[2] 等曾对 11 种锡矿物进行了 ^{119}Sn 的穆斯堡尔谱测试。Eibschutz 等^[3] 利用 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱对黝锡矿进行了测试, 证实了 $\text{Cu}_2^{1+}\text{Fe}^{2+}\text{Sn}^{4+}\text{S}_4$ 的氧化态存在。Марфуниин 等^[4] 也测试了一些锡矿物的穆斯堡尔谱, 还对黝锡矿的穆斯堡尔谱特征作了解释。山中 (Yamanaka) 等^[5] 对包括黝锡矿在内的 3 种成分和结构相近的矿物进行了锡和铁的穆斯堡尔谱研究, 他们认为黝锡矿以及硫铁锡铜矿的化学式可表示如下:



Zn 仅取代 Fe^{2+} 。研究中还说明了这些矿物同质异能位移的差异和由于 Sn、Fe 原子附近位置对称的不同而引起晶体场效应的不同的解释相一致。泰勒 (Taylor, R. G.)^[6] 在其《锡

矿床地质学》中,指出锡的穆斯堡尔谱研究是测定含锡矿物结构和键性的有力工具之一。

我国南方数省锡矿资源丰富,曾先后发现有黝锡矿,而过去对黝锡矿结构和成分的研究特别是谱学方法的研究报导甚少。为此,本文收集了我国南方广西、湖南、江西等4个地区的黝锡矿样品,分别进行了X射线衍射分析、电子探针分析,以及 ^{119}Sn , ^{57}Fe 穆斯堡尔谱测试等,以便对产于我国的黝锡矿的结构成分有更多的了解。根据S-599号样品的X射线衍射结果,其晶胞参数 $a = 5.4531(5)$, $c = 10.7470(7)$ Å,四方晶系,空间群为 $I42m$,与〔4〕、〔5〕的结果一致。本文通过 ^{119}Sn 、 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱研究,确定了Sn、Fe的氧化态,其结果表明Sn、Fe离子仅占据一种结晶学位置。综上所述,这4个地区的黝锡矿均属“正常”黝锡矿。这些矿物富含Zn,笔者对Zn、Fe的替代现象作了分析,最后计算了样品的晶体化学式。

2 黝锡矿的产状、成分和结构

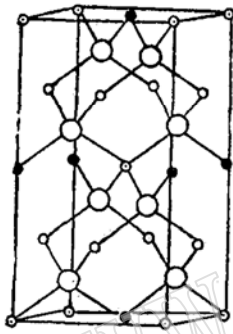


图1 黄锡矿晶体结构^{〔6〕}

Fig. 1 Crystal structure of stannite

S-599号黝锡矿,产地湖南宜章,产于石英脉型钨矿床中,矿床分布于花岗岩体、寒武系角岩、泥盆系和侏罗系砂页岩中。矿脉中矿物组合以石英为主,其次为黑钨矿、毒砂、锡石、黄铁矿、黄铜矿、黝锡矿、黝铜矿等。黝锡矿呈细脉状,块状。该样品选取于块体,其它样品分别来自江西赣南、安源、广西恭城等地。

样品的化学成分,电子探针分析的结果列于表1。对比看,含锌量比较高^{〔7〕、〔8〕}。

黝锡矿(黄锡矿)的晶体结构见图1。

表1 黝锡矿的化学成分(wt%)

Table 1 Chemical composition of stannite (wt%)

成分 样号	Sn	Fe	S	Cu	Zn	Sb	As	Co	Σ
S-599	27.97	7.69	30.26	26.82	6.19	0.05	0.77	0.22	99.96
S-579	27.29	8.19	30.70	26.70	6.53	0.00	0.54	0.00	99.96
S-336	13.49	8.06	48.86	20.03	4.57	微量	微量	微量	100.00

3 黝锡矿 ^{119}Sn 穆斯堡尔谱测量

^{119}Sn 穆斯堡尔谱,用国产FH-1918等加速穆斯堡尔谱仪测量,放射源为 ^{119}Sn (强度约5 mci),在室温下测谱,用化学纯的 SnO_2 作速度定标(零速度值),道增量由 αFe 谱确定。测得的各样品谱线,用计算机按罗仑兹线型拟合,采用双峰线宽和强度相等的约

束条件。¹¹⁹Sn 的实测穆斯堡尔谱见图 2，拟合的穆斯堡尔谱参数见表 2。

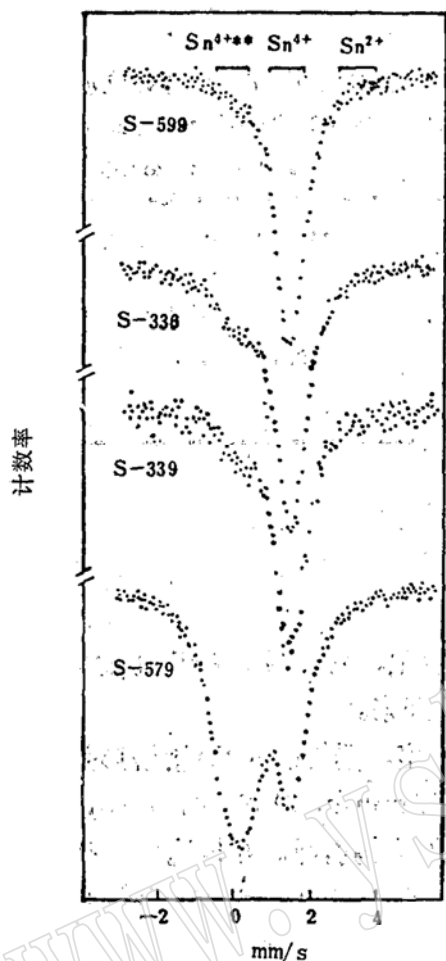


表 2 黝锡矿¹¹⁹Sn 穆斯堡尔参数
Table 2 Mössbauer parameters
of ¹¹⁹Sn in stannite

编 号	<i>I</i> · <i>S</i> (mm/s)	<i>Q</i> · <i>S</i> (mm/s)	<i>A</i> %	<i>X</i> ²	指 派
S-599	1.40	0.36	100	1.7	Sn ⁴⁺
S-338	0.05	0.50	15	0.9	Sn ^{4+*}
	1.49	0.20	84		Sn ⁴⁺
	3.11	1.00	1		Sn ²⁺
S-339	0.05	0.50	21	0.9	Sn ^{4+*}
	1.47	0.14	76		Sn ⁴⁺
	3.39	0.83	3		Sn ²⁺
S-579	-0.01	0.61	62		Sn ^{4+*}
	1.45	0.45	38		Sn ⁴⁺

Sn^{4+*}; Cassiterite

图 2 黝锡矿¹¹⁹Sn 穆斯堡尔谱

Fig. 2 ¹¹⁹Sn Mössbauer spectra of stannite

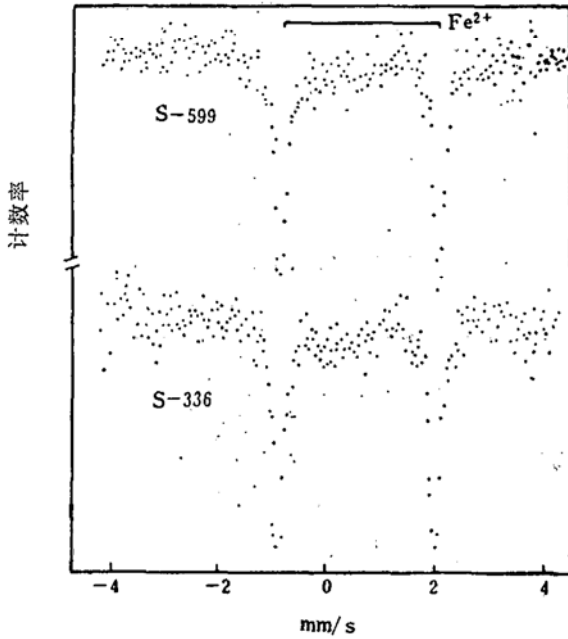
4 黝锡矿⁵⁷Fe的穆斯堡尔谱测量

据查国内外对黝锡矿进行⁵⁷Fe的穆斯堡尔谱的测量资料极少,所以笔者对3个样品进行了⁵⁷Fe的穆斯堡尔谱测量。实测的⁵⁷Fe穆斯堡尔谱图见图3,穆斯堡尔谱参数见表3。测量仪器和拟合方法同前。

5 结果及讨论

5.1 黝锡矿中锡的价态

锡在元素周期表中为IV A族,具有ns²np²的电子排布,此族元素的特有化学特性反映了其外层电子结构。Sn的外电子层结构为{kr}4d¹⁰5S²5P²,其基态构型是(5S²5P²),由于Sn与S之间的电负性差值不大,因而它们结合时常常形成共价键结构。黝锡矿四面体中的Sn⁴⁺,是一种强共价键结构,属(SP³)杂化轨道。由于Sn的穆斯堡尔效应中,同

图3 黝锡矿⁵⁷Fe穆斯堡尔谱Fig. 3 ⁵⁷Fe Mössbauer spectra of stannite表3 黝锡矿⁵⁷Fe穆斯堡尔谱参数Table 3 Mössbauer parameters of ⁵⁷Fe in stannite

样号	<i>I</i> · <i>S</i>	<i>Q</i> · <i>S</i>	<i>Γ</i>	<i>χ</i> ²
S-599	0.588	2.900	0.291	1.9
S-339	0.596	2.907	0.372	1.6
S-336	0.588	2.911	0.285	1.9

质异能位移 *I*·*S* 值能够反映 5*S* 亚层中电子密度的变化, 故可利用 *I*·*S* 值的不同, 将 Sn 的氧化态 Sn²⁺ 和 Sn⁴⁺ 及不同配位环境的 Sn⁴⁺ 区分开来。

从实测的 ¹¹⁹Sn 穆斯堡尔谱图 (见图 2) 可以看出, 黝锡矿的 Sn 谱谱形是一个较为宽大的对称双峰重叠谱。拟合结果, *I*·*S* ≈ 1.40—1.47 mm/s, *Q*·*S* ≈ 0.14—0.45 mm/s, 为四面体的四价锡的吸收峰 (见表 2)。但当黝锡矿中混有锡石时, 在低速峰一侧出现锡石的吸收峰, 重叠于黝锡矿吸收峰上, 此峰拟合结果, *I*·*S* ≈ -0.01—0.05 mm/s, *Q*·*S* ≈ 0.50—0.61 mm/s, 属锡石中的六配位的 Sn⁴⁺ [8]。S-336、S-339 高速峰可能混入有少量的 Sn²⁺ [8]。

5.2 黝锡矿中 Fe 的价态和结晶学位置

Eibschutz 等 [3] 对黝锡矿的 ⁵⁷Fe 和 ¹¹⁹Sn 的穆斯堡尔谱测试结果, 证实了黝锡矿中的 Fe 以二价存在。Yamanaka 和 Kato [5] 重测了黝锡矿的 ⁵⁷Fe 和 ¹¹⁹Sn 的穆斯堡尔谱, 并与 Cu-Fe-Sn-S 系列的其它一些矿物作了比较。认为黝锡矿的化学式可表示为 Cu₂⁺(Fe²⁺, Zn²⁺)Sn⁴⁺S₄²⁻, Zn 仅取代 Fe²⁺。本文测试表明黝锡矿中铁的穆斯堡尔谱参数为 *I*·*S* ≈ 0.588—0.596 mm/s, *Q*·*S* ≈ 2.900—2.911 mm/s, 属四面体中 Fe²⁺ 的参数范围, 这和文献 [3]、[5] 的测试结果相一致。从本文实测谱 (图 3) 还可以看出, S-599 号样品图谱是一个对称双峰, 双峰的半高宽也较窄, 即线宽 *Γ* ≈ 0.29 mm/s, 表明 Fe²⁺ 仅存在于一种结晶学位置上。这和黝锡矿的结构分析相一致。

5.3 黝锡矿的类质同象置换

黝锡矿的类质同象置换, 本文主要讨论 Zn 置换 Fe。本文研究的样品中 Zn 含量较高, 从图 3 可以看出, 虽然 Zn 含量较高, 但还是黝锡矿的铁谱, 而不是由 Fe²⁺ 取代 Zn²⁺ 形成的闪锌矿的铁谱。这从一个侧面说明了, 虽然黝锡矿中 Zn 含量较多, 但黝锡矿的结构未变, 仅由 Zn 取代 Fe。另从黝锡矿铁谱吸收峰宽度变化亦可看出, 样品随 Zn 含量增加, 线宽有增大的趋势。这可解释为由于 Zn 对 Fe 置换的增加, 使 Fe 谱吸收峰宽度增大。考虑到 Zn 对 Fe 的置换, 所以, 黝锡矿的化学式应为: Cu₂⁺(Fe²⁺, Zn²⁺)Sn⁴⁺S₄²⁻。

5.4 富锌黝锡矿

Springer(1972)^[6]研究过假二元系中 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (黄锡矿)- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (硫铜锡锌矿) 从 300℃ 至熔化和分解温度 (878℃—1002℃) 之间的关系。从 680℃ 至熔化和分解温度 (878℃ 以上), $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (β -型) 之间有一个完整的固溶体相。低于这个温度固溶体发生分裂, 并有两种被混溶区隔开的黄锡矿-硫铜锡锌矿相。这种转变发生在锌含量增加时较低温度阶段。Petruk(1973)^[6]就 $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{S}_8$ - $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{S}_8$ 系列提出一个假定的相平衡图, 并证实黄锡矿和硫铜锡锌矿在低温时属于单独的固溶体系。这两种组分由于大量置换作用, 出现富锌黄锡矿和富铁的硫铜锡锌矿。据 Petruk 黄锡矿和硫铜锡锌矿、类黄锡矿和硫铁锡铜矿、蔷薇黄锡矿成分变化图 (图 4), 将 S—599, S—579, S—336 等按成分比例投于图 4, 本文样品近于富锌黄锡矿区。表明这些黝锡矿形成于较低温度阶段。

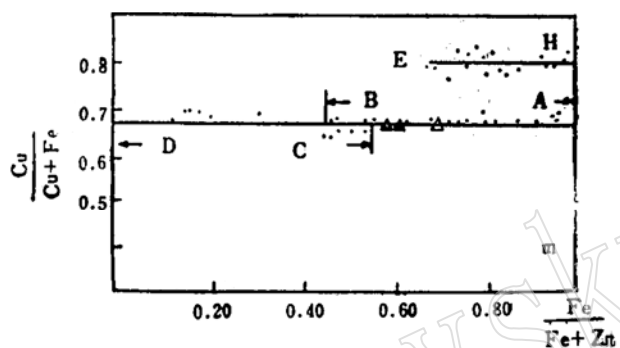
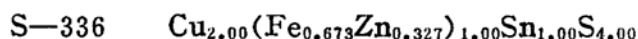
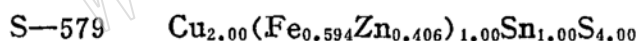
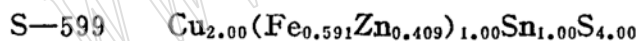


图 4 黄锡矿和硫铜锡锌矿 (类黄锡矿和硫铁锡铜矿、蔷薇黄锡矿) 成分变化图^[6]
 A—黄锡矿; B—富锌黄锡矿; C—富铁硫铜锡锌矿; D—硫铜锡锌矿; E—类黄锡矿; H—硫铁锡铜矿; m—六方黄锡矿; Δ—为 S—599, S—579, S—336

Fig. 4 Variation in composition of stannite and kesterite (stannoidite, Mawsonite and rhodostannite)

5.5 黝锡矿的晶体化学式

考虑到黝锡矿中, Zn 对 Fe 的取代, 计算的晶体化学式如下:



最后向提供样品的邵洁琏、章锦统等同志及张建洪同志致以衷心感谢!

参 考 文 献

- 1 Ramdohr.《金属矿物及其共生》1986, 长春地质学院图书馆 中译本。
- 2 Smith D. L., and Zuckerman J. J., ¹¹⁹Sn Mössbauer spectra of tin-containing minerals. *J. inorg. nucl. chem.*, 1967. 29: 1203—1210.
- 3 M Eibschutz, *J. phys. chem. solids.* 1967. 28: 1633—1636
- 4 Марфунин А. С., Эффект Мессбауэра на ядрах ¹¹⁹Sn в станнине. *Геохимия*, 1968. (4): 424—426.
- 5 Yamanaka T., and Kato A., Mössbauer effect study of ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn in stannite, stannoidite and mawsonite. *Amer. Mineral.* 1976. 61: 260—265.
- 6 Taylor R. G., *Geology of tin deposits.* 1978. (中译本 1983, 地质出版社)
- 7 王 濮、潘兆梅、翁玲宝等, 系统矿物学 (上册). 北京: 地质出版社, 1982. 293—295.
- 8 江嘉济等, 几种锡矿物的穆斯堡尔谱研究. *岩石矿物学杂志*, 1988, 7(1): 71—78.

Studies on ^{119}Sn and ^{57}Fe Mössbauer Spectra of Stannite

Jiang Jiaji, Huang Wenying

(China University of Geosciences, Beijing 100083)

Key words: stannite; Mössbauer spectra; valence state; occupancy

Abstract

Stannite is a sulfide mineral with complex structure, belonging to the Cu-Sn-Fe-S system. Stannite samples were collected from four places in South China. Electron microprobe analysis was performed for its chemical composition. X-ray diffraction analyses show that its unit cell parameters are $a=5.4531(5)\text{ \AA}$ and $c=10.7470(7)\text{ \AA}$, belonging to tetragonal system with space group $I\bar{4}2m$. Mössbauer parameters of Sn and Fe in stannite from four different localities indicate that IS values and QS values are respectively 1.34—1.49 mm/s and 0.36—0.50 mm/s for Sn, suggesting Sn^{4+} of tetrahedra, and are respectively 0.588—0.596 mm/s and 2.900—2.911 mm/s for Fe, suggesting Fe^{2+} of tetrahedra. Sn, Fe cations only occupy one sort of crystallographic sites. Stannite from these places are enriched in Zn, which exists in the form of isomorphous replacement of Fe.