

## 几种锡矿物的穆斯堡尔谱研究

江嘉济 黄文英 蔡紫筠 刘燕杰

(中国地质大学, 北京)

**主题词:** 锡矿物, 穆斯堡尔谱, 同质异能位移, 价态

**提 要:** 本文对我国一些地区的锡石、黄锡矿、辉锑锡铅矿等锡矿物样品进行了化学成分分析、穆斯堡尔谱测试, 并利用穆斯堡尔谱方法区分了这些锡矿物中锡的价态。实测结果表明, 锡石中的锡全是 $\text{Sn}^{4+}$  (六配位), 黄锡矿中的锡是 $\text{Sn}^{4+}$  (四配位), 辉锑锡铅矿中的锡有 $\text{Sn}^{4+}$ 及少量

的 $\text{Sn}^{2+}$ 。钙铁榴石中的锡是 $\text{Sn}^{4+}$ ，它是以类质同像替换方式进入[Y]位替换 $\text{Fe}^{3+}$ 。同时，讨论了同质异能位移值与价态的关系，I·S值的增大顺序为： $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^0 \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ 。根据经验公式，估算了一些锡矿物中氧和硫配位基的电负性，

我国锡的资源相当丰富，锡在现代工业各方面的应用非常广泛，因此，含锡矿物的研究对锡资源的勘探和开发具有重要的意义。本文通过一些锡矿物的穆斯堡尔谱、电子探针分析等来了解锡矿物的氧化态和有关特征以及成因方面的一些信息。

穆斯堡尔谱方法是测定锡矿物锡（或铁）的氧化态和结构分析的一种有效方法。六十年代以来，国外利用穆斯堡尔效应对含锡矿物的研究作过不少工作，有过一些报导，其中值得提出的有：史密斯（Smith, D. L）等<sup>[1]</sup>对11种锡矿物穆斯堡尔谱的测定，并通过它们的穆斯堡尔参数区分了锡的价态。马尔富宁（Марфунин, A. C.）等<sup>[2]</sup>也测定了一些锡矿物的穆斯堡尔谱，还对黄锡矿的穆斯堡尔谱特征作了解释。山中（Yamanaka）等<sup>[3]</sup>对包括黄锡矿在内的三种成分和结构相近的矿物进行了锡和铁的穆斯堡尔研究。泰勒（Taylor, R. G）<sup>[4]</sup>在他著的《锡矿床地质学》中，综述了已有锡矿物的穆斯堡尔谱研究，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。

由于穆斯堡尔参数同质异能位移（I·S）值明显地反映了Sn核处s电子密度，因此，能有效地提供区分Sn在此矿物中氧化态的信息。本文通过一些锡化合物和锡矿物的穆斯堡尔谱研究，确定锡的氧化态，了解一些锡矿物中锡的赋存状态以及分析锡石和黄锡矿中I·S与锡的配位体元素电负性的关系。通过这些研究，探讨锡矿物的特性和成因等方面的信息。

## 一、样品和实验

本文收集了如下样品： $\beta$ -锡（英国产），化学纯的 $\text{SnO}_2$ （德国产），化学纯的 $\text{SnCl}_2$ 以及几种锡矿物——锡石（ $\text{SnO}_2$ ），黄锡矿（ $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ），辉锑锡铅矿，含锡的钙铁石榴石等。部分锡石样品的产地和化学成分见表1，黄锡矿的化学成分见表2，辉锑锡铅矿的化学成分见表3。化学成分均为电子探针分析结果。

表1 锡石的化学成分

Table 1. Chemical composition of cassiterite

| 样品号   | 产地   | $\text{SnO}_2$ | Fe   | $\text{WO}_3$ | Nb     | Ta     |
|-------|------|----------------|------|---------------|--------|--------|
| S-340 | 云南个旧 | 96.36          | 0.10 | 0.005         | 0.0258 | 0.0096 |
| S-341 | 云南个旧 | 96.84          | 0.43 | 0.160         | 0.0019 | <0.001 |
| S-342 | 云南个旧 | 97.77          | 0.14 | 0.017         | <0.001 | <0.001 |

注：由武汉地质学院中心实验室分析

穆斯堡尔谱的测量，用国产FH-1918等加速穆斯堡尔谱仪，锡源为 $^{119}\text{Sn}$ （强度约7毫居里）。样品 $\beta$ -锡用薄锡箔，其它矿物样品均研磨至200目以下，装于有机玻璃圆盒中，在室温下测谱，每个谱有256个实验点，每个实验点的计数在 $10^5$ 以上。Sn谱用化学纯的 $\text{SnO}_2$ 作速度定标，即以 $\text{SnO}_2$ 谱的双峰中点作为零速度点，而道增量由 $\alpha\text{Fe}$ 谱确定。所测得各谱用计算

表 2 黄锡矿的化学成分

Table 2. Chemical composition of stannite

| Sn     | Fe    | S      | Cu     | Zn    | Sb | Ag | Co | $\Sigma$ |
|--------|-------|--------|--------|-------|----|----|----|----------|
| 13.489 | 8.056 | 48.859 | 25.030 | 4.566 | 微量 | 微量 | 微量 | 100.00   |

注：由武汉地质学院北京研究生院电子探针室完成

表 3 辉锑锡铅矿的化学成分

Table 3. Chemical composition of franckeite

| Sn     | Pb     | Sb     | S      | Fe    | Ag    | Bi    | $\Sigma$ |
|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|----------|
| 12.172 | 51.752 | 11.605 | 20.504 | 2.385 | 0.913 | 0.661 | 99.92    |

注：由武汉地质学院北京研究生院电子探针室完成

表 4 锡石的穆斯堡尔参数

Table 4. Mössbauer parameters of cassiterite

| 样 品 号        | S-340 | S-341 | S-342 | S-313 | S-312 | S-311 | S-335 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| I · S (mm/S) | -0.02 | 0.02  | -0.02 | 0.00  | 0.00  | -0.01 | 0.00  |
| Q · S (mm/S) | 0.56  | 0.52  | 0.50  | 0.66  | 0.75  | 0.51  | 0.76  |
| HW (mm/S)    | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.2   | 1.4   | 1.4   | 1.5   |

注：I · S 为同质异能位移，相对于化学纯的  $\text{SnO}_2$ ；Q · S 为四极分裂；HW 为线宽

表 5 锡矿物的穆斯堡尔参数

Table 5 Mössbauer parameters of tin minerals

| 样 品 号 | 矿物名                | $\text{Sn}^{4+}$ |                 |              |          | $\text{Sn}^{4++}$ |                 |
|-------|--------------------|------------------|-----------------|--------------|----------|-------------------|-----------------|
|       |                    | I · S<br>(mm/S)  | Q · S<br>(mm/S) | HW<br>(mm/S) | A<br>(%) | I · S<br>(mm/S)   | Q · S<br>(mm/S) |
| S-301 | $\beta\text{-Sn}$  |                  |                 |              |          |                   |                 |
| S-302 | $\text{SnO}_2$ 化学纯 | 0.00             | 0.59            | 1.03         | 100.0    |                   |                 |
| S-304 | $\text{SnCl}_2$    | 0.00             | 0.70            | 0.48         | 7.7      |                   |                 |
| S-336 | 黄 锡 矿              | 0.05             | 0.50            | 1.18         | 15       | 1.47              | 0.20            |
| S-339 | 黄 锡 矿              | 0.05             | 0.50            | 1.20         | 21       | 1.47              | 0.14            |
| S-306 | 辉锑锡铅矿              | 0.17             | 0.63            | 1.31         | 25.9     | 1.15              | 0.29            |
| S-343 | 钙铁石榴石              | -0.08            | 0.46            | 0.87         | 100.0    |                   |                 |

| 样 品 号 | 矿物名                | $\text{Sn}^{4+}$ |          | $\text{Sn}^{2+}$ |                 |              |          | $\chi^2$ |
|-------|--------------------|------------------|----------|------------------|-----------------|--------------|----------|----------|
|       |                    | HW<br>(mm/S)     | A<br>(%) | I · S<br>(mm/S)  | Q · S<br>(mm/S) | HW<br>(mm/S) | A<br>(%) |          |
| S-301 | $\beta\text{-Sn}$  |                  |          | 2.53             | 0.41            | 0.75         | 100.0    | 1.4      |
| S-302 | $\text{SnO}_2$ 化学纯 |                  |          |                  |                 |              |          | 1.4      |
| S-304 | $\text{SnCl}_2$    |                  |          | 3.63             | 1.28            | 0.94         | 92.3     | 1.8      |
| S-336 | 黄 锡 矿              | 0.95             | 84       | 3.11             | 1.00            | 0.34         | 1        | 0.9      |
| S-339 | 黄 锡 矿              | 0.95             | 76       | 3.39             | 0.83            | 0.47         | 3        | 0.9      |
| S-306 | 辉锑锡铅矿              | 0.84             | 68.5     | 2.94             | 1.89            | 1.03         | 5.6      | 1.0      |
| S-343 | 钙铁石榴石              |                  |          |                  |                 |              |          | 1.2      |

\* 对于一些含锡矿物其四价锡的 Q · S 值比线宽 HW 小或小得多，因而此双峰的分辨率较低，使 Q · S 值的精确度较差。

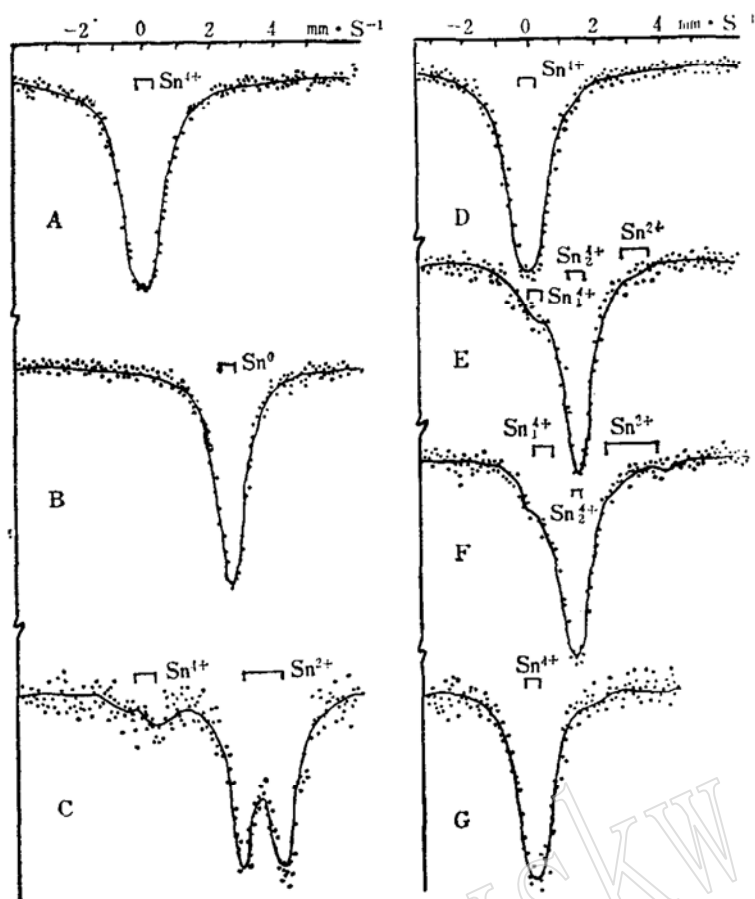


图1 含锡矿物、化合物的穆斯堡尔谱

A.  $\text{SnO}_2$  (化学纯); B.  $\beta\text{-Sn}$ ; C.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; D. 锡石;  
E. 黄锡矿; F. 辉锑锡铅矿; G. 含锡钙铁石榴石

Fig. 1 Mössbauer spectra of tin minerals and compounds

A.  $\text{SnO}_2$ ; B.  $\beta\text{-Sn}$ ; C.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; D. cassiterite; E. stannite;  
F. franckeite; G. andradite

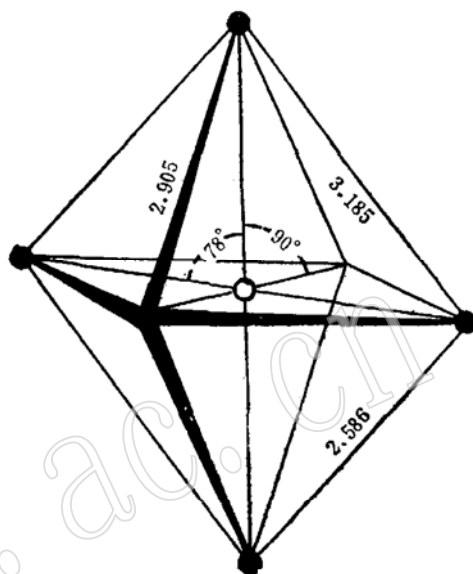
图2 锡石结构图<sup>(4)</sup>

Fig. 2 Structure of cassiterite

○为Sn, ●为O

机按罗仑兹线型拟合, 并采用双峰的线宽、强度相等的约束条件。实验结果见图1, 拟合结果见表4、表5。

## 二、结果的讨论

### 1. 区分锡的标称价态

锡和铅、锑都在元素周期表中IVB族, 具有 $ns^2np^2$ 的电子排布, 此族元素的特有化学性质反映了其外层电子结构。Sn的外电子层结构为 $\{\text{Kr}\}4d^{10}5s^25p^2$ , 其基态构型是 $(5s^25p^2)$ 。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。不同晶体结构中的二价锡, 可能由于电离或轨道杂化, 形成 $5s^2$ 或 $5s^1p^1$ 的外层电子构型。四价锡的电子构型更为复杂。具有 $5s^0p^0$ 构型的四价锡, 在离子晶格中可形成规则的六配位八面体, 不过存在着从八面体向四面体畸变的倾向, 这可能反映了共价键角变大的趋势。如锡石 (见图2), 就是从一个八面体变为畸形的六配位多面体的实例。一般处于四配位或六配位多面体中的四价锡, 可能由于 $\pi$ 键形成时轨道杂化而形成强共价键结构。这是由于形成 $\pi$ 键时5d轨道与5s、5p轨道的能量比较接近, 因而产生四配位的 $(sp^3)$ 杂化轨道或六配位的 $(sp^3d^2)$ 杂化轨道以

及其它可能的杂化轨道。黄锡矿四面体中的  $\text{Sn}^{4+}(\text{IV})$  就是一种  $(\text{SP}^3)_x$  杂化轨道, 是一种强共价键结构。由于  $\text{Sn}$  的穆斯堡尔效应中, 同质异能位移  $I \cdot S$  值能够反映  $5s$  亚层中电子密度的变化, 因而可利用穆斯堡尔谱中  $I \cdot S$  的测定将锡矿物中  $\text{Sn}$  的氧化态  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$  区分开来。

本文对  $\beta\text{-Sn}$ 、 $\text{SnO}_2$  (化合物)、 $\text{SnCl}_2$ 、锡石、黄锡矿、辉锑锡铅矿以及钙铁石榴石(锡矿床区的含锡矿物)等作了穆斯堡尔谱测量。这些样品中存在  $\text{Sn}^0$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$  等氧化态。计算  $I \cdot S$  值时, 选用了化学纯的  $\text{SnO}_2$  作零速度标定, 利用它来对比各个穆斯堡尔谱, 从而区分各种氧化态。同时, 为了证实结果的可靠性, 笔者还对比了一些文献资料<sup>〔1〕〔2〕〔3〕</sup>, 测量结果与前人资料基本相近。所测得穆斯堡尔参数见表4和表5所示。

锡石 ( $\text{SnO}_2$ ) 中的锡是四价锡  $\text{Sn}^{4+}$ 。笔者先后测出和统计过我国各地产出的锡石样品约30个, 其  $I \cdot S$  值在  $0.00 \pm 0.02 \text{ mm/S}$  (相对于  $\text{SnO}_2$ ) 附近。这说明了锡石中的  $\text{Sn}$  均为四价锡, 而且比较稳定。至于  $Q \cdot S$  值都比较小, 这是由于锡石中  $\text{Sn}^{4+}$  的电子云分布和锡原子的位置对称性都比较好造成的。然而, 所测得各个锡石的  $Q \cdot S$  值都比线宽小得多, 因而比  $Q \cdot S$  值的精确度较差, 难以从中找出规律。

黄锡矿的穆斯堡尔谱谱形为一个宽度较大而不对称的单峰谱。从谱形可分析出一套强吸收的双峰和两套吸收较弱的双峰。拟合结果, 吸收最强的一套双峰  $I \cdot S = 1.47 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S \approx 0.20 \text{ mm/S}$ , 为四价锡的双峰谱(见表5中的  $\text{Sn}_1^{4+}$ ), 占总锡的76—84%。吸收较弱的一套双峰  $I \cdot S = 0.05 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 0.50 \text{ mm/S}$ , 占总锡的21—15%。这套组份谱  $I \cdot S$  值比前一套的小, 但比  $\text{SnO}_2$  的大, 这说明它是处于共价性比  $\text{SnO}_2$  的强、但比前一套 ( $\text{Sn}_1^{4+}$ ) 弱的位置上的四价锡(见表5中的  $\text{Sn}_2^{4+}$ )。其次, 在谱的高速一侧出现的弱吸收峰, 其  $I \cdot S = 3.11 - 3.39 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 1.00 - 0.83 \text{ mm/S}$ , 为含量很少的二价锡, 约占总锡的1—3%。

至于辉锑锡铅矿穆斯堡尔谱谱形与黄锡矿的有些相似。拟合结果见表5所示, 也可分解为三套组份谱。吸收最强的一套组份谱  $I \cdot S = 1.15 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 0.29 \text{ mm/S}$ , 占总锡的68.5%, 为共价性较强的四价锡(表5中的  $\text{Sn}_1^{4+}$ ); 另一套较弱, 其  $I \cdot S = 0.17 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 0.63 \text{ mm/S}$ , 占总锡的25.9%, 为共价性较弱的四价锡(表5中的  $\text{Sn}_2^{4+}$ ); 最弱的一套  $I \cdot S = 2.94 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 1.89 \text{ mm/S}$ , 仅占总锡的5.6%, 为强共价键的  $\text{Sn}^{2+}$ 。

还有, 含锡的钙铁石榴石的穆谱参数见表5所示,  $I \cdot S = -0.08 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 0.46 \text{ mm/S}$ , 与锡的氧化物的参数相近, 属  $\text{Sn}^{4+}$  的吸收谱。

## 2. 锡矿物中锡的赋存状态

锡矿物中  $\text{Sn}$ 、 $\text{Fe}$  等元素赋存状态的研究, 对了解锡矿物的晶体结构、物理性质、晶体化学以及矿物成因等方面的研究, 可提供一些有意义的信息。

从表4、5和图1的穆斯堡尔谱测试结果, 可以比较完满地解释几种锡矿物中锡的赋存状态。分别简述如下:

锡石 ( $\text{SnO}_2$ ) 是天然锡矿物中最具有经济价值的矿物。它具有金红石型结构 ( $C_4$ ), 四方晶系。根据鲍尔 (Baur) 的资料, 其晶胞参数  $a = 4.737 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.185 \pm 0.001 \text{ \AA}$ , 围绕  $\text{Sn}$  氧配位多面体如图2所示。锡石属  $\text{RX}_2(\text{SnO}_2)$  型结构族, 为四价金属的二氧化物。结构中围绕每个  $\text{Sn}$  有六个  $\text{O}$  原子, 其中四个  $\text{Sn}-\text{O}$  的距离与另外两个的不相等。结构中的两组  $\text{Sn}-\text{O}$  距离之间的差不大于  $0.1 \text{ \AA}$ 。锡石成分中还存在多种微量元素, 其结构中的类质同象置换较多, 差别也较大。但从本文收集的一批样品的穆斯堡尔谱分析结果看, 尽管矿物成因、

微量元素、类质同象置换种类的差别很大,锡石中  $\text{Sn}^{4+}$  的  $I \cdot S \approx 0.00 \pm 0.02 \text{ mm/S}$  变化不大。由此可见,锡石中锡的氧化态是十分稳定的,这就说明这批样品中几乎全部是六个氧配位的四价锡。

黄锡矿(即黝锡矿,  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ )是具有经济价值的含锡硫化物矿物。根据X光分析资料,其晶胞参数为  $a = 5.46 \pm 0.20 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.726 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ,四方晶系,空间群  $I42m^{(4)}$ 。黄锡矿结构层中,  $\text{Cu-S}_4$ 四面体与  $\text{Fe-S}_4$ 和  $\text{Sn-S}_4$ 四面体成互层,所有的层都垂直于  $c$ 轴。除了  $\text{Fe-S}_4$ 和  $\text{Sn-S}_4$ 四面体的化学键合的性质不同外,在结晶学上这类四面体是相等的。本文所测的两个样品中,  $I \cdot S = 1.47 \text{ mm/S}$ 的组份谱,就是由四个S原子配位的四价锡形成的(表5中的  $\text{Sn}_1^{4+}$ ),占总锡量的76—84%,这是黄锡矿中锡的主要赋存方式。而  $I \cdot S = 0.05 \text{ mm/S}$ 的组份谱占总锡量的21—15%(表5中的  $\text{Sn}_1^{4+}$ ),这部分可能是由于黄锡矿氧化分解形成表生锡石所产生,也可能由于与黄锡矿共生的锡石经溶蚀浸染而引起的。至于  $I \cdot S > 3.00 \text{ mm/S}$ 的很少量的组份谱,具有二价锡的特征(表5的  $\text{Sn}^{2+}$ ),这部分的成因尚不清楚,有待进一步研究。

辉锑锡铅矿是  $\text{Pb-Sn-Sb-S}$ 系列的一种稀有矿物。其结构比较复杂,目前尚未能精确测定。根据马科微斯库(Makovicky, E.)<sup>(5)</sup>奥尔干诺娃(Органова, Н. И.)<sup>(6)</sup>等人的工作,推断它具有与圆柱锡矿类似的晶体结构,为一个假四方亚层(称T层)和三个假六方亚层(称H层)相互穿插而成,夹层间有过剩的异性电荷使之相互联结,构成一个平行的多层结构。其中,T层具有类似于变形的方铅矿结构,成分为  $\text{MeS}$ 模式( $\text{Me}$ 为金属元素,S为硫), $\text{Me}$ 处于似六配位多面体位置;而H层为似  $\text{SnS}_2$ 八面体结构,成分为  $\text{MeS}_2$ 模式, $\text{Me}$ 处于六配位多面体位置。笔者从样品的穆斯堡尔谱研究,得出包括三部分不同氧化态的组份谱(见图1和表5)<sup>①</sup>。其中  $I \cdot S = 1.15 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 0.29 \text{ mm/S}$ 的组份谱为分布于H层的四价锡(见表5的  $\text{Sn}_1^{4+}$ )占总锡的68.5%;  $I \cdot S = 0.17 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 0.63 \text{ mm/S}$ 的组份谱为分布于T层的四价锡(见表5的  $\text{S}_1^{4+}$ ),占总锡的25.9%;而  $I \cdot S = 2.94 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 1.89 \text{ mm/S}$ 的组份谱为分布在T层的二价锡(见表5的  $\text{Sn}^{2+}$ ),占总锡的5.6%,从上述两层四价锡的穆斯堡尔参数看,H层  $\text{Sn}_1^{4+}$ 的  $I \cdot S$ 值大于T层  $\text{S}_1^{4+}$ 的  $I \cdot S$ 值。这就说明了H层结构  $\text{Sn-S}$ 结合的共价性要强些;而H层的  $Q \cdot S$ 值则小于T层的,也就说明H层八面体对称性比T层的高。此结果与X光分析结果相吻合。

钙铁石榴石样品采自云南个旧锡矿区。此矿物中锡的含量高于铁、铝、镁,是含锡量较高的钙铁石榴石。石榴石的晶体结构已为众所熟知,其中阳离子可分布于  $\{X\}$ 、 $\{Y\}$ 和  $\{Z\}$ 多面体位置。从晶体结构和  $\text{Sn}$ 、 $\text{Fe}$ 离子的特点,可以预计  $\text{Sn}^{4+}$ 可能进行的类质同象替换为  $\{Y\}$ 八面体位置中的  $\text{Fe}^{3+}$ 。其中一个重要原因是它们的离子状态比较接近,即  $\text{Sn}^{4+}$ 与  $\text{Fe}^{3+}$ 的电负性相当、 $\text{Sn}^{4+}-\text{O}$ 与  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ 的结合基本上是离子性的,它们的离子半径也甚为接近( $\text{Sn}^{4+}$ 六配位时为  $0.77 \text{ \AA}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 六配位高自旋时为  $0.73 \text{ \AA}$ ),而且,  $\{Y\}$ 八面体较大,均可作为  $\text{Fe}^{3+}$ 和  $\text{Sn}^{4+}$ 所占据。因此,在  $\text{Fe}^{3+}$ 不足的情况下  $\text{Sn}^{4+}$ 取代  $\text{Fe}^{3+}$ 而优先进入  $\{Y\}$ 位的可能性是比较大的。此样品的穆斯堡尔谱参数  $I \cdot S = -0.08 \text{ mm/S}$ ,  $Q \cdot S = 0.46 \text{ mm/S}$ 。此值与锡石的参数甚为接近,也就证明了钙铁石榴石中锡是四价锡,而且是进入八面体  $\{Y\}$ 位置的。

① 详细的讨论分析请参考黄文英“辉锑锡铅矿的穆斯堡尔谱及其晶体化学研究”一文。(《矿物学报》近期发表)

Mciver, J. R. 等<sup>[7]</sup>对纳米比亚的含锡钙铁石榴石的研究也曾获得类似的结果。

### 3. 锡矿物穆斯堡尔参数与锡价态关系的定性解释

从以上测得的不同锡矿物穆斯堡尔参数中,  $I \cdot S$  值与锡矿物的不同结构和锡的价态有关。这可用价键理论、 $sp^d$  杂化轨道的概念进行定性解释。

解释  $S_n$  的  $I \cdot S$  与锡化学键的关系, 可从两个方面来讨论, 一是从外层电子的杂化轨道来分析, 另一是从电负性概念来分析 (下一个标题中讨论)。首先, 锡外层电子构型为  $5s^0p^0$  的锡矿物, 如锡石、含锡钙铁石榴石, 离子性强, 锡核处  $s$  电子密度最小, 则  $I \cdot S \approx 0$  (相对标样  $SnO_2$ )。其次, 离子性较弱、共价性稍强的锡矿物, 如黄锡矿等, 其外层电子构型为  $sp^3$  杂化轨道, 形成强的共价键, 其  $I \cdot S \approx 1.47 \text{ mm/S}$ 。对于  $\beta\text{-Sn}$ , 其外层电子构型为  $5s^2p^2$ ,  $Sn$  核处的  $s$  电子密度增大, 则  $I \cdot S$  值也增大, 实测  $I \cdot S \approx 2.5 \text{ mm/S}$ 。另外, 再看  $SnO$  中的二价锡<sup>[1][2]</sup> 其外层电子构型近似  $5s^2$ , 因而有更大的  $I \cdot S$  值, 约  $3.00 \text{ mm/S}$ 。从以上讨论可以看到, 若锡外层电子构型为  $s^0p^0 \rightarrow sp, sp^2, sp^3 \rightarrow s^2$  的顺序增加, 则其  $I \cdot S$  值的顺序为  $Sn^{4+} \rightarrow Sn^0 \rightarrow Sn^{2+}$ 。

### 4. 从 $I \cdot S$ 的实测值估算某些锡矿物中锡的配位基的电负性

元素的电负性标志着某一种元素的原子与其它原子作用时从后者接受电子的能力。某元素的电负性愈高, 该元素的原子接受电子的能力就愈强。元素的电负性概念是鲍林 (Pauling) 在 1932 年提出<sup>[8]</sup>, 后被广泛地运用于化学资料的系统分类, 并已成为化学、矿物学和地球化学研究的组成部分。然而, 电负性概念存在固有的矛盾和缺陷, 应用时要十分慎重。

前人从四价锡化合物的研究中, 发现四卤化物  $SnX_4$  ( $X$  为  $Cl$ 、 $Br$  或  $I$ ), 六卤化物  $SnX_6^{2-}$  和混合的六卤化物  $SnX_4Y_2^{2-}$  的同质异能位移  $I \cdot S$  值与相应的  $Sn$  的配位基的电负性有关。根据大量的  $^{119}Sn$  穆斯堡尔谱的系统测量, 发现  $s$  价电子布局的变化对锡核处的电子密度影响较大, 其  $I \cdot S$  值应该随  $Sn$  配位基的电负性增加而直线减小。根据  $SnX_4$  和  $SnX_6^{2-}$  的  $I \cdot S$  值 (相对于  $SnO_2$ ) 与鲍林平均电负性  $\bar{X}_p$  值的关系, 可以从最小二乘法导出其直线方程<sup>[9]</sup>, 即为  $I \cdot S(SnX_4) (\text{mm/S}) = 4.82 - 1.27 \bar{X}_p$  (对于四卤化物) 或  $I \cdot S(SnX_6^{2-}) (\text{mm/S}) = 4.27 - 1.16 \bar{X}_p$  (对于纯六卤化物)。通过这些方程, 可以从测出的  $I \cdot S$  值求出  $Sn$  配位基的电负性  $\bar{X}_p$ , 或者反过来从  $\bar{X}_p$  值估算出可能产生的  $I \cdot S$  值。例如上述穆斯堡尔谱测量中, 得出  $SnO_2$  的  $I \cdot S = 0.00 \text{ mm/S}$ , 由此可估算出氧的  $\bar{X}_p = 3.7$ 。又如黄锡矿中测得  $Sn_2^{4+}$  的  $I \cdot S = 1.47 \text{ mm/S}$ , 则算得硫的  $\bar{X}_p = 2.64$ ; 辉锑锡铅矿中  $Sn_2^{4+}$  的  $I \cdot S = 1.16 \text{ mm/S}$ , 则其硫的  $\bar{X}_p = 2.68$ 。这些估算结果与鲍林的元素电负性表查得的氧和硫的电负性值相近。因此, 这表明有可能从样品的穆斯堡尔谱测量求得的  $I \cdot S$  值估算出其配位基的平均电负性  $\bar{X}_p$ , 从而了解这个矿物的化学键性质, 了解它们的离子性或共价性强弱的程度。

## 三、结论

1. 用锡的穆斯堡尔谱方法确定锡矿物 (锡石, 黄锡矿, 辉锑锡铅矿和含锡钙铁石榴石) 中锡的价态是比较有效和简便的。
2. 锡石中的锡, 几乎全部为处于六配位 (八面体) 的四价锡。
3. 黄锡矿中, 多数为四价锡, 二价锡含量甚少。其四价锡大部分占据用硫配位的四配位 (四面体) 位置。

4. 辉锑锡铅矿中, 绝大部分为四价锡, 它分布于两种结构亚层用硫配位的六配位(八面体)位置, 但存在很少量的二价锡。

5. 含锡钙铁石榴石中, 锡也是四价锡, 它与 $\text{Fe}^{3+}[\text{Y}]$ 有类质同象替换关系, 进入八面体位置。

6. 利用锡的穆斯堡尔参数和电负性的经验公式, 可估算出锡矿物中配位基O和S的电负性。从而可以了解该锡矿物中 $\text{Sn}-\text{O}$ 或 $\text{Sn}-\text{S}$ 化学键性质及其共价性或离子性的强弱程度。

在完成本文过程中, 中国地质大学翟裕生、于崇文、王璞、邵洁琰、秦长兴等同志以及中国地质科学院矿床所吴功保同志对我们工作给予大力支持, 同时, 潘道均同志对文稿认真审阅和提出宝贵意见, 在此一并表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Smith D. L., and Zuckerman J. J., 1967.  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectra of tin-containing minerals. *J. inorg. nucl. chem.*, v. 29, p. 1203—p. 1210.
- [2] Марфуний А. С., 1968. Эффект Мессбауэра на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  в станине. *Геохимия*, No. 4, С. 424—426.
- [3] Yamanaka T., and Kato A., 1976. Mössbauer effect study of  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{119}\text{Sn}$  in stannite, stannoidite and mawsonite. *Amer. Mineral.* v. 61, p. 260—p. 265.
- [4] Taylor R. G., 1978. *Geology of tin deposits*. (中译本1983, 地质出版社)
- [5] Makovicky E., 1976. Crystallography of cylindrite. Part 1. Crystal lattices of cylindrite and incaite. *Neues Jahrbuch für mineralogie.*, 126, (3) p. 304—p. 326.
- [6] Органова Н. И., Дмитрик, А. Л., Лапутина, И. П. 1980. О структуре франкеита. *Геохимия Минералогия*, С. 101—107.
- [7] McIver J. R. and Mihalik P., 1975. Stannian andradite from "David Oor" South West Africa. *Canadian Mineralogist*, p. 217—p. 221.
- [8] Pauling L., 1980. *The Nature of the Chemical Bond*. (3rd. ed.).
- [9] U. 贡泽尔, 1975, 穆斯堡尔谱学。(中译本, 1979, 科学出版社)

## Mössbauer Spectroscopic Studies of Several Tin Minerals

Jiang Jiaji, Huang Wenying, Cai Zijun, Liu Yanjie

(Beijing Graduate School, Wuhan College of Geology)

**Key words:** tin minerals, mössbauer spectra, isomeric shift, valence states

### Abstract

Several tin minerals have been studied by means of  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectrometry and electron microprobe analysis to understand their tin oxidation states.

The Mössbauer parameters of tin minerals determined at room temperature

(293 K) are given as follows:

| Sample      | I. S. (mm/S)                                                           | Q. S (mm/S)                              |
|-------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Cassiterite | $\text{Sn}^{4+} 0.00 \pm 0.02$                                         | 0.504—0.758                              |
| Stannite    | $\text{Sn}^{4+} 1.47$                                                  | 0.14—0.20                                |
| Franckeite  | $\begin{cases} \text{Sn}^{4+} 1.15 \\ \text{Sn}^{2+} 2.94 \end{cases}$ | $\begin{cases} 0.29 \\ 1.89 \end{cases}$ |
| Andradite   | $\text{Sn}^{4+} - 0.08$                                                | 0.46                                     |

A weak doublet of  $\text{Sn}^{2+}$  ions is observed in stannite and franckeite. These ions might be present as an impurity phase or as a constituent atom which has entered the crystal lattice.

The occupancy ratios of  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Sn}^{2+}$  in stannite and franckeite have been determined through experiments, and it is also found that Sn in cassiterite and andradite occurs unexceptionally in the form of  $\text{Sn}^{4+}$ .

Using the measured I. S. values, we have calculated the electronegativities of O and S from an empirical formula, the results being quite close to the values given by L. Pauling. With the rising electronegativity of the coordinate ions, the ionicity of the bond will increase while the values of I.S. will decrease.