维普资讯 http://www.cqvip.com

中国锡矿床的锡石标型特征

云南省地质矿产局　施加辛

岩石成因和矿床成因归根到底是一个矿物成因问题。故国外有人认为，标型特征是现代矿物学研究的重要内容之一。

——陈光远

在世界上已发现的六十多种天然锡矿物中，锡石是主要锡矿床唯一的工业锡矿物；仅在少数矿床中利用黄锡矿、叶硫锡铅矿、圆柱锡矿、硼钙锡矿等矿物。如个旧老厂大型锡石多金属硫化物矿床，锡石锡占全锡的 99.6%；大厂 91 号矿体是伴生 Zn、Pb、Sb、Bi、Cu、S、As、In、Cd、Ag、Au 等的大型锡石硫化物矿床。平均含 Sn 1.66%，其中锡石锡占全锡的 98.89%（赵宝琴等，1983）；（中国第三大锡矿的都龙锡石多金属硫化物矿床，176 件物相分析平均值，锡石锡占 9.27%、307 队）。广东云浮金子窝锡石复硫盐矿床，矿石矿物达 54 种以上，含 Sn 1.022%，锡石锡也占 93.6%（冯连顺，1983）。

锡石形成于较广泛的地质环境，从岩浆期末到岩浆期后的各热液阶段均有产出；也是一些成因不明的锡矿床中的主要锡矿物。其晶形、颜色、杂质元素含量等物理化学性质，具有明显的变化规律和标型特征；反映了其形成的物理化学环境，也决定着工业利用中的选冶性能和综合利用价值。因此，详细研究锡石各方面的特性，对锡资源的普查、勘探、开发和综合利用等有着重要的意义。

一、锡石的晶形

锡石属四方晶系，具金红石型结构。在锡石中，可能出现的单形有七种：m{110}（第一四方柱）、a{100}（第二四方柱）、s{111}（第一四方双锥）、e{101}（第二四方双锥）、h{hko}（复四方柱）、z{hkl}（复四方双锥）及 c{001}（平行双面）。这些单形可以组合成许多不同的晶体形态（图 1）。

锡石的结晶形态是形成温度、压力及介质组分的函数。虽然影响锡石晶形的情况是复杂的，但在诸多影响因素中，温度是锡石结晶习性的重要控制因素（图 2）。许多研究者都指出，高温条件下形成近等轴状的颗粒，柱面不发育，在花岗岩体、伟晶岩岩体内及伟晶岩期的锡石中可见到 c 轴被压缩的正方双锥体（照片 1、17、18，图 1 的 1、3），热液条件下形成柱面发育的柱状晶体，其中以（110）、（100）、（111）、（101）的聚形晶最为常见，随着温度由高至低，晶体的长（c 轴方向）／宽（a 轴方向）比值逐渐增大，甚至呈针状（照片 15）。

在工业锡矿床中，大多数的锡石呈它形—半自形等轴粒状的单体或集合体（照片 5、10、20），自形晶体所占比例不多，常见于晶洞中（照片 3、11、12、21—25），或为晚期石英、碳酸盐、硫化物等充填的矿石中（照片 7、14、15）。

维普资讯 http://www.cqvip.com

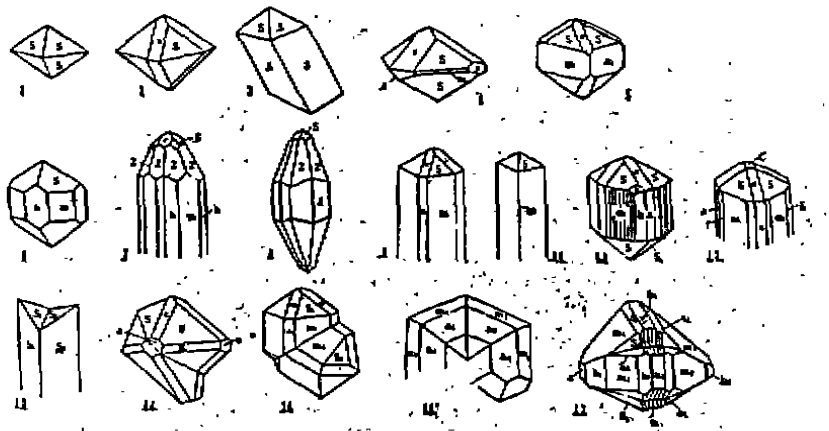


图 1 锡石的晶形及双晶

锡石通常在{011}面上形成简单膝状双晶或复膝状双晶（照片 2、5、6、19）。在来利山云英岩锡石中可见到六连晶、八连晶构成花瓣状（照片 8）。在高温锡石中还常见聚片双晶（照片 2）。从环带构造的色带随双晶弯折的情况判断，双晶是在结晶生长时形成的，不是后成的（照片 6）。

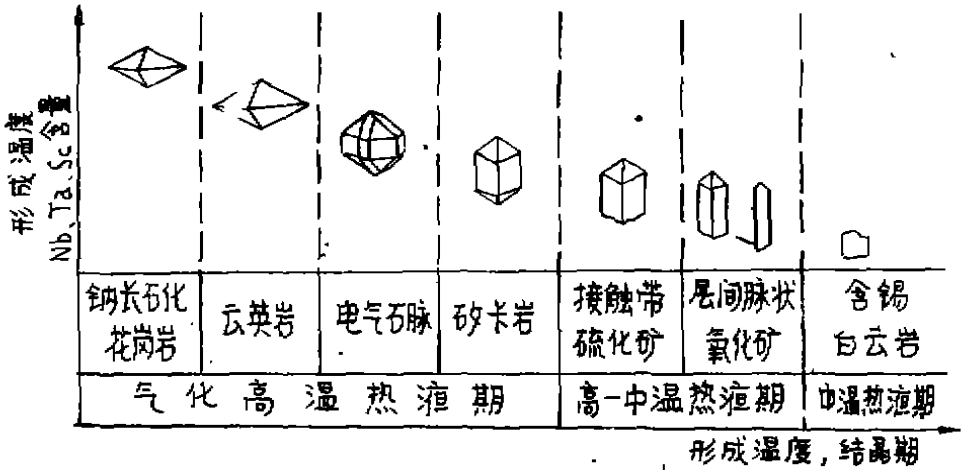


图2 个旧锡矿锡石的结晶习性（据殷成玉等，1988）

规模较大的富锡矿床中，锡石晶体的形态、颜色、内部结构及后来的破碎溶蚀，再生长（图 3）等特征揭示了成矿作用的复杂性和多期多阶段迭加富化的特点。

张增佑、曾祖荣（1985）研究滇西云龙锡矿锡石特征时发现，锡石晶体普遍遭受熔蚀（图 4）。有意义的是，大多数晶体的柱面较锥面易熔蚀，形成近圆形的柱状体，而锥面多保留下来。进一步熔蚀时，锥面被圆滑，晶体的被熔蚀，反映出流体温度的回升或溶液性质的改变。

在锡石晶簇中，常见到两世代锡石的连晶（照片 25），早期为深松脂色，双锥面发育，柱面不发育，晚期浅色锡石为柱锥体，表明在形成此二世代锡石过程中，含锡流体的演化处于正常的温度下降趋势中。

维普资讯 http://www.cqvip.com

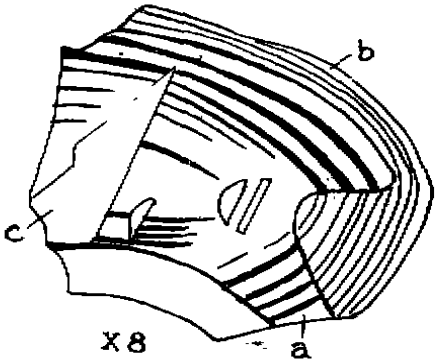


图3. 锡石的结晶—溶蚀—充填作用（据张增伟等，1985）
a. 早期灰色环带状锡石；b. 以早期锡石为结晶中心生长的浅色环带状锡石；c. 沿锡石晶体裂隙充填的晚期浅色无环带锡石。

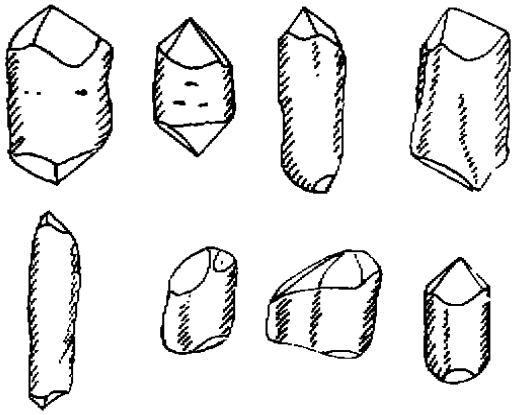


图4. 溶蚀状锡石晶体（×35）（据张增伟等，1985）

江西大厦热液钨锡矿床中锡石晶体（王濮等，1982）出现下列单形：四方双锥 s{111}、e{101}，四方柱 a{100}、m{110}，复四方柱 h{120}、r{230}，复四方双锥 z{231}、{431}，底面 c{001}。其中以 s、m 和 a 最发育，z{321}虽不发育，但普遍存在，c 很少出现，而{431}更少见。在 s 和 c 面上有平行此两种晶面交棱的条纹，这种条纹在 s 面上形成"人字形"，在 e 面上呈平行纹；在柱面上有平行 c 轴的条纹。

个旧锡矿的成矿作用延续很长，由岩浆期末到岩浆期后，在硅酸盐阶段、氧化物阶段、硫化物阶段以及碳酸盐阶段都有锡的矿化，其中以硫化物阶段矿化最强烈。锡石的特征在不同成矿阶段里各不相同（见表 1，图 2），从氧化物阶段经硫化物阶段，最后到碳酸盐阶段，锡石粒度逐渐变细，晶形由双锥体变为柱体，而且柱体越来越长，多色性由明显到不明显，颜色由深到浅，光泽由强到弱。

桂北宝坛锡矿的锡石特征见表 2。由表可见，由云英岩型、电英岩型、石英脉型到锡石硫化物型矿石的锡石，其颜色逐渐变浅，晶体的长／宽比逐渐变大，反射率及包体均化温度逐渐下降。

表 1. 个旧矿区锡石物理特征表（据 308 队，1984）

成矿阶段 ＼ 锡石特征		粒度 (mm)	结晶习性	长／宽	环带构造	多色性	双晶	颜色	光泽
氧化物阶段	锡石云英岩	0.1～1	双锥	0.8	发育	极明显	少	黑、棕	强金刚光泽
	锡石电气石脉	0.1～5	短柱双锥	1.5	发育	明显	少	棕	强金刚光泽
硫化物阶段	矽卡岩硫化物	0.1～0.5	短柱单锥	2	不发育	不明显	多	棕、棕黄	金刚光泽
	层间及脉状氧化矿	0.03～0.2	长柱单锥	2–3	不发育	不明显	多	棕黄、黄	金刚光泽
硫酸盐阶段	含锡白云岩	0.06～0.5	短柱单、双锥	2	不发育	不明显	少	黄	弱金刚光泽

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 2 宝坛钨矿区不同矿石类型的钨石特征（据黎国初、陈毓川等，1984）

矿石类型		云英岩	电英岩 I	电英岩 II	石英脉	锡石硫化物
颜色		褐黑	深褐	褐	褐-褐黑	浅褐-无色
粒度 mm		0.01-2.18	0.001-0.728		0.01-2	<1.82
长/宽		1.0	1.5	2.5	3.0	3.8
反射率 (546nm)	Re	12.73	12.01	11.95	11.30	11.10
	Ro	11.40	11.12	10.88	10.20	10.00
均一温度 (℃)		430 380	400 350	360 320	350 280	290 250

由周国华（1985）提供的滇西部分锡矿床锡石的物理特征（表 3）表明，除伟晶岩锡石较特殊外，锡石石英型及锡石硫化物型锡石的晶形、颜色、晶胞参数、爆裂温度范围等都基本一致（只是锡石石英型锡石粒度较粗，锡石硫化物型较细）。由明显的色斑可以说明：它们都经历了多阶段的成矿迭加富化，而形成工业矿石。

滇西来利山锡矿主要为云英岩型。由云英岩化花岗岩、黄铁矿化云英岩到富石英云英岩，形成温度降低，锡石晶体由等轴粒状变化为短柱、长柱状，颜色相应变浅，多色性由明显至不明显，环带构造常见至无，晶胞的 c，c/a 及 V 增大，比磁化率随 Fe_2O_3 含量减少而降低（表 4）。

表 3 滇西部分地区不同矿石类型的钨石特征（据周国华，1985）

矿石类型		含锡伟晶岩型	云英岩型	锡石石英脉型	锡石、石英、电气石脉型	锡石(石英)硫化物型
颜色		棕一黑	灰白-灰-深灰，色斑突出	浅紫灰-紫灰，色斑明显	灰白、烟灰，色斑明显	灰白、烟灰、棕、浅黄，色环明显
晶形		四方双锥及长形扁柱状	短柱锥体，多为半自形粒状	自形双锥状	短柱单锥	正方单(双)锥，多为它形粒状集合体
粒径 mm		0·X-18	0·X-28	0·X-30	0·X-30	<1
长宽比		0.8-1 或 1.5-3	1-1.5	1-1.5	1.5	1.5-2
晶胞参数	a_o		4.740	4.737	4.737	4.738-4.739
	C_o		3.188	3.188	3.186	3.186-3.189
	V_o		71.64	71.491	71.536	71.544-71.589
	C_o/a_o		0.672	0.673	0.673	0.672-0.673
共生矿物		铌钽铁矿、独居石、磷钇矿、褐帘石、钛铁矿、黑电气石	石英、电气石、白云母、黑钨矿、白钨矿、可见黄玉	石英、电气石	石英、电气石、白钨矿	石英、毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿、黄锡矿、电气石等
测温℃	锡石		425-440	330-440	270-415	265-430
	脉石			172-450 (石英)	280-370 (电气石)	300-350(毒砂、磁黄铁矿、黄铁矿)
代表地区		镇安、琼岳	平达、镇安	云龙、云风、龙陵		云龙

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 4. 滇西来利山锡石物理化学特征（据郭有智(1985)等资料编）

矿石类型（样数）	晶形	颜色	多色性	比重	爆裂温度(℃)	$S^{18}O$ ‰	单晶胞参数(Å) a	c	c/a	V	SnO_2 %	Fe_2O_3 %	其他杂质元素
云英岩化花岗岩(1)	它形粒状	红褐红棕	明显	6.89	490	3.88	4.7369	3.1847	0.6724	71.4590	95.59	1.04	Nb、Ta Ti、Zr
黄铁矿化云英岩(4)	它形至半自形粒状，锥面发育	暗棕至浅棕	弱	6.81 | 7.13	405	3.32 | 4.89	4.7365 | 4.7369	3.1856 | 3.1865	0.6725 | 0.6727	71.4761 | 71.4963	97.11 | 99.31	0.01 | 0.07	W、Mo、B、贫Nb
高石英云英岩(2)	短至长柱状、针状	无色至浅棕	不明显	7.00	422		4.7370	3.1867	0.6727	71.5069	99.43	0.05	
蛋白石型(木锡)(2)	粉末状球粒状		弱	6.90 | 6.50	290		4.736	3.185	0.6725	71.4523	98.92	0.23	

注：样品中深色部分具电磁性，比磁化率 8·66–35·89；浅色至无色者，无电磁性，比磁化率 1·82—4·49（$\times 10^{-6}$CGSM $cm^3/9$）.

二、锡石中的微量元素

锡石理论成分为 SnO_2，Sn78.8%，O 21.2%。常混入 Nb、Ta、Fe、Mn、Ti、Si、Zr、Al、Ca、Mg、W、Zr、Hf、Sc、V、Pb、Zn、Sb、In、Ga、Ge 等杂质元素和微量元素。大量资料表明，锡石中微量元素的种类及其丰度，与矿石类型、形成温度、空间分布、区域地球化学背景以及锡石的工艺特性和综合利用等有密切关系。

必需指出，已有的锡石微量元素含量资料，其分析精度很不一致。如半定量光谱分析，误差本来就大；化学分析除分析方法本身的误差外，还常受样品纯度影响，有些样品，以单体、连生体或包裹体混入的其他矿物杂质已大大超过锡石晶格中存在的杂质含量范围；电子探针分析结果可以反映锡石晶格中的杂质元素含量、但无标样的能谱分析对微量元素的精度也不很高。这些情况使对比不同方法、不同作者给出的数据带来一定的困难。

据 308 队资料（1984），个旧矿区的锡石含有 Fe、Mn、Ti、Ca、Mg、Al、Si、W 及 In、Ga、Nb、Ta、Sc 等元素。由于不同成矿区溶液组分不同，所含杂质也不相同。一般在氧化物阶段形成的高温锡石中，Fe、Mn、Nb、Ta、Sc、Zr 等含量较高；硫化物阶段形成的高—中温锡石中，含 In、Ga、Ge、Sb、V 等较高。绝大多数锡石有色，无色的很少，颜色有黄、棕黄、棕、棕黑和黑色，少数呈红色。深色的含 Fe、Mn 等杂质元素较高（表 5 及 6）.

滇西几个锡矿区不同类型的锡石化学成分见表 7。对不同类型的 58 件锡石分析资料，以 Nb+Ta，W 及 Pb+Zn 作三角图解（图 5）后，可明显看出，伟晶岩型及变花岗岩

维普资讯 http://www.cqvip.com

型，富 Nb、Ta，贫 W、Pb、Zn；内云英岩、内电英岩型含 Nb、Ta、W，贫 Pb、Zn；外云英岩和外电英岩型点较分散；矽卡岩硫化物型含 W、Pb、Zn。在 Nb、Ta 与 Pb、Zn 端员之间没有投影点。

表 5. 个旧锡矿区锡石中的微量元素含量（%）

成矿阶段	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Sc	In	Ge	Ga	ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	MnO
锡石云英岩 锡石电气石	0.661 (1) 0.031 (4)	0.835 (1) 0.0229 (4)	0—0.1	0.0008* (4)	0.0003* (4)	0.0020*		0.03 (2)	0.169 (2)	0.012 (2)
矽卡岩硫化矿 硫化矿	0.0031 (3)	0.0016 (3) 0.0005 (2)	0—0.01 痕	0.0018 (22) 0.0112 (10)	0.0008* (8)高者 0.0034	0.0029* (8) 高者 0.045	0.15 (1) 0.12 (2)	0.08 (3) 0.06 (4)	0.185 (4) 0.065 (4)	0.009 (4) 0.011 (4)
含锡白云岩		0.0014 (1)	0	0.0012* (1)	0.0003* (1)	0.0027* (1)				

注：* 者为冶金部地质研究所资料，括号内数字为样品数，Sc 为光谱分析。

表 6. 个旧马拉格锡石化学分析表

样品编号	颜　色	SnO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MnO	TiO_2	ZrO_2	WO_3	总量
81232	棕黄	99.020	0.03	0.262	0.031	0.069	0.017	0.11	0.14	0.140	99.795
33	棕黑、黑色	98.569	0.06	0.218	0.063	0.041	0.023	0.14	0.11	0.156	99.281
34	棕灰	99.495	0.026	0.240	0.051	0.559	0.017	0.17	0.15	0.060	100.633

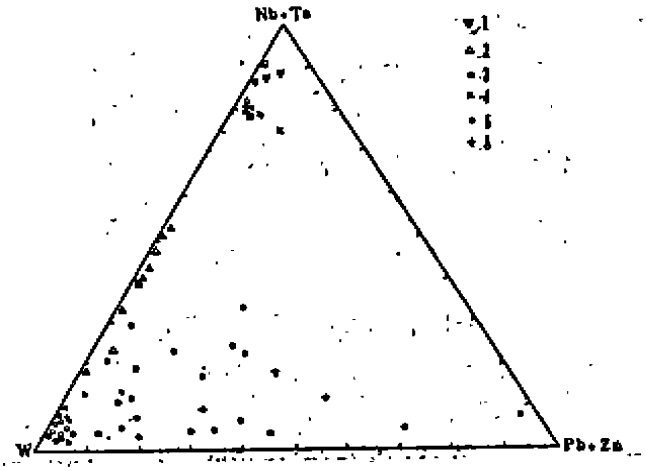


图 5　[illegible]

（据毛明开，1985）

1．伟晶岩，玉环岩；2．内云英岩；3．外云英岩；
4．内电英岩；5．外电英岩；6．[illegible]

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 7. 滇西锡石化学成分

类型	矿区(样数)	SnO_2	sio_2	Fe	Be	Nb	Ta	Zr	W	Ti	Mn	Pb	Zn	In	Mo	Ga	Bi	Sb	Ge
伟晶岩	宝华山(2)	97.50		0.20	5.3	1450	2000	650	320	245	202	81	18		24				
	西盟(1)	94.07	0.30	0.25	1.2	2150	880	1500	440	1750	774	1	42	0.2	47	3.4	1.2	0.2	
变花岗岩	新技(1)	94.41		0.17	12.5	2100	1100	410	350	260	390	49	59	1.2	14	0.07	3.5	2.5	0.3
内云英岩	小龙河(11)	99.18	0.27	0.02	9,6	558	141	126	1018	1408	63	12.6	17	1.1	2.3	3.5	2.5	0.4	<0.1
外云英岩	来利山(7)	98.83	0.54	0.03	19	58	<50	39	1271	548	100	174	26	<1	2.8	<1	30.0	1.2	/
内电英岩	志本山(2)	98.63*	0.03*	0.09*	<1	575	331	79	192	1738*	18	13	21		1.0		<3		
	石缸河(2)	98.93*	0.28*	0.09*	<1	108	77	88	24	2281*	38	11	21		0.9		<3		
外电英岩	铁厂(3)	98.63*	0.60*	0.16*	<1	46	<50	15	84	2020*	17	27	20		0.9		<3		
	西盟(11)	97.15	0.57	0.39	<1	43	<60	84	330	801	70	12	43.5	0.3	2.3	0.5	61	0.5	<0.1
	好坝地(4)	98.30*	0.38*	0.19*	<1	25	<50	9.2	348	1385*	36	47	17		1		<3		
砂卡岩	夹谷山(3)	98.11	0.30	0.12		225	85	1093	1093	360		580	246	4.5		11	4.8*	7	0.1

注：SnO_2、SiO_2、Fe 为%（化学分析），余为 ppm（ICP 分析）。除注 * 号的为云南地研所送广东九室分析外，余为云南地矿局测试中心分析。

广西宝坛锡矿床的成因争议较大，从锡石化学成分（表 8）看，与个旧锡矿很相似，

维普资讯 http://www.cqvip.com

说明它们在成因上也可能是类似的。

表 8. 广西宝坛钨矿区锡石的化学成分(据黎国初、陈毓川等，1984)

矿石类型 (样品数)	云英岩型 (10)	电英岩型 I (7)	电英岩型 II (5)	石英脉型 (8)	锡石硫化物型 (7)	九毛锡矿 (2)	个旧锡矿 (5)	大厂锡矿 (15)	宝坛平均值
SnO_2	99.49	98.44	98.35	99.03	98.48	98.44	98.71	98.47	
SiO_2	0.12	0.14	0.14	0.12	0.12	0.12	0.14	0.10	
TiO_2						0.178	0.155	0.054	0.103
Al_2O_3	0.02	0.06	0.05	0.01	0.01	0.00	0.03	0.02	
FeO	0.69	0.12	0.12	0.93	0.15	0.01	0.23	0.07	
MnO						0.230	0.048	0.009	0.046
Nb_2O_5	0.13	0.09	0.16	0.24	0.11	0.07	0.13	0.07	
Ta_2O_5	0.03	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	
WO_3	0.11	0.30	0.79	0.15	0.18	0.00	0.26	0.21	
ZrO_2	0.00	0.24	0.00	0.01	0.21	0.00	0.09	0.07	
HfO_2	0.00	0.07	0.06	0.00	0.04	0.02	0.05	0.06	
As_2O_3						0.0003	0.031	0.048	0.045
Sb_2O_3						0.007	0.005	0.007	0.025
In						0.0004	0.004	0.0007	0.015
Bi						0.008	0.008	0.003	0.016
合计	100.61	99.50	99.73	100.52	99.34	98.69	99.70	99.11	

铌钽:

不同矿区，不同矿石类型锡石的 Nb、Ta 含量见表 9。显然，锡石中的 Nb、Ta 含量，以伟晶岩、变花岗岩及钨锡石英脉中最高，在伟晶岩锡石中常可见铌（钽）铁（锰）矿包体；其次是云英岩型；锡石硫化物型最低。锡石中的 Nb、Ta 含量总是伴随 Fe、Mn 一起增减的；其替代关系可能为：$3Sn^{4+} \rightleftharpoons 2(Nb,Ta)^{5+} + (Fe,Mn)^{2+}$ 或 $2Sn^{4+} \rightleftharpoons (Nb,Ta)^{5+}+(Fe,Mn)^{3+}$

在个旧矿区，与成矿有关的花岗岩含 Nb、Ta 高的，其派生的锡矿床含 Nb、Ta 也高。据李家和（1985）资料，老卡粒状淡色花岗岩含 Nb 0.0058，Ta 0.0013%，牛屎坡蚀变花岗岩含 Nb 0.0072，Ta 0.0022%，与其有关的电气石脉及锡石硫化物中的锡石，含 Nb、Ta 也高，马松斑状黑云母花岗岩含 Nb 0.0034，Ta 0.0005%，与其有关的锡石含 Nb、Ta 也低（表 10）。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 9. 不同矿石类型锡石中的 Nb、Ta、Sc 含量（%）

矿石类型	产地(样品数)	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Sc_2O_3	资料来源
伟晶岩型	西盟	1.85 0.86–1.42	1.22 0.40–0.78	0.000 无计数	施加辛等，1985
	西北某地	0.9426	0.9690	0.0447	徐国风，1978
变花岗岩型	新坡	3.75	1.01		白加芬等，1981
云英岩型	锡坪	0.134 –0.224	0.086 –0.080		广东冶金地质 933 队
	宝坛(4)	0.016	0.0003	0.0003	黎国初，陈毓川等，1984
	个旧	0.661	0.835		西南冶金地勘司，1984
电英岩	个旧(4)	0.0309	0.0199		
矽卡岩硫化物型	云南老君山	0.0103	0.0024		杜俊声等，1983
火山热液锡石石英脉	凤地山	0.038	0.002		卢钟琪等，1983
钨锡石英脉	栗木	0.704	0.300	0.000	黎国初，陈毓川等，1984
	广东锡山	0.110	0.022	0.002	广东冶金地质队，1977
	江西葛源	0.025–4.76	0.0015–3.87		林毅高，1983
斑岩型	银岩(4)	0.0466	0.0160	0.0409	广东 704 队
锡石硫化物型	个旧老厂	0.0092	0.0016		西南冶金地勘司，1984
	个旧(3)	0.007	0.000	0.002	黎国初，陈毓川等，1984
	大厂(4)	0.003	0.000	0.000	
	大厂(6)	0.0093	0.0131	0.0008	李锡林等，1981
	四川盆河(5)	0.035	0.0000	0.0005	田慧新，1981
矽卡岩型	四川盆河	0.025	0.000	0.00	

表 10. 个旧锡矿区锡石中铌钽含量

成矿阶段 / 含量	氧化物阶段					硫化物阶段					碳酸盐阶段
	云英岩	电气石脉				矽卡岩硫化矿			层间脉状氧化矿		方解石脉
	牛屎坡	牛屎坡	牛屎坡	老 厂	黄茅山	老 厂	竹 林	马拉格	龙树洞	黄茅山	白泥洞
样品编号	73–008	80034	80011	80463	80464	80462	80465	80467	80466	80469	80468
Nb_2O_5 %	0.651	0.035	0.0563	0.0182	0.011	0.0002	0	0	0	痕	0
Ta_2O_5 %	0.855	0.0124	0.0602	0.0038	0.0034	0.0016	0.0010	0.0022	0.0010	痕	0.0014

一般距成矿岩体越远，锡石中的铌钽含量越低。这对阐明其空间关系、矿石演化规律有明显意义。

大厂矿区，从岩浆晚期→岩浆期后热液交代→高温气成热液→常规热液，所形成的锡石，其 Nb、Ta 含量不断降低（一般＜50ppm），且 Ta 降低更为明显（至痕量）（傅金宝等 1988）。

李人科等（1980）提出，锡石含钽性对预测隐伏钽铌花岗岩有指示意义。与不含 Nb、Ta 的花岗岩有关的石英脉型锡石色浅，深色的少，Ta_2O_5＜0.1%；与含 Nb、Ta 花岗岩有关的锡石，远离岩体的 Ta_2O_5 0·2–0·5%，邻近花岗岩的锡石以深色为主，

维普资讯 http://www.cqvip.com

$Ta_2O_5>1\%$，高者可达 5·78%。

钪:

不同地区不同成因类型的锡石中。钪的含量差别很大（表 9）。据汪金榜（1984）资料,广西宝坛锡矿床中,锡石含钪量随形成温度降低而升高。近花岗岩的锡石电气石建造中的锡石、粒度 0.01——0.05mm,均化温度约 300℃ ±,Sn 73.61%,Sc 5.85——19.58ppm, Cr 0.03%，Cu 0.06%；远离接触带的锡石硫化物中的锡石，粒度 0.04——0.15mm，均化温度 100——200℃，Sn 78.19%，Sc 104.98ppm，Cr 0.02%，Cu 0.021——0.11%，Fe 0.08%；$\delta^{18}O$ +7.8‰，属泰勒岩浆水范围。个旧矿区锡石中含钪较低，只在少数样品中发现钪，其中以在氧化物阶段产出的锡石含钪略高，达 0.1%，硫化物阶段含钪为 0～0.01%，碳酸盐阶段的锡石中未发现钪（308 队，1984）。

铟:

锡石中的铟含量以锡石硫化物型矿石为最高。据 308 队资料（1984），个旧矿区松树脚 193 硫化物矿体中锡石含铟平均达 0.0112%（10 个样品），最高可达 0.0248%，马拉格的 3 号矿体锡石含铟 0.0018%（22 个样品）；35 号矿体锡石含铟 0.003%。老厂硫化矿中锡石平均含铟 0.0022%（8 个样品）。含铟锡石的分布与成矿母岩含铟丰度有密切关系。在马拉格北炮台斑状黑云母花岗岩中铟的丰度值达 25.9ppm。在岩体南侧产有含铟高的矿体和含铟锡石，而卡房新山粒状黑云母花岗岩铟的丰度值低，仅 4.8ppm，该区就很少发现含铟锡石。锡石中铟的含量也与成矿岩体的远近有关。以马拉格 3 号矿体为例（表 11），矿体下部锡石含铟低，向上逐渐增高；这与该处下部锡、铜高，上部铅、锌高的金属垂直分带规律是吻合的。

表 11. 马拉格 3 号矿体锡石含铟垂直变化关系

高程 m	样品编号	In %	高程 m	样品编号	In %
2204	80461	0.001	2083	80467	0.001
	80	0.002		68	0.001
	81	0.002		69	0.001
2151	82	0.006		87	0.003
	84	0.003		88	0.004
	85	0.004	1970	67	0.001
	64	0.001	1920	77	0.001
2083	66	0.001			

李锡林等（1981）对大厂锡石硫化物矿床所作七件锡石光谱半定量分析含 In 0.0015——0.01，平均 0.004%。赵宝琴等（1984）对大厂 91 号矿体所作的锡石化学分析含 In 0.0015。

钛和硅:

Ti 和 Si 广泛分布于各类型锡石中（见表 5-8）。TiO_2 与 SnO_2 为同结构，Ti 可以直接进入锡石晶格。

三、锡石的颜色和多色性

维普资讯 http://www.cqvip.com

天然锡石颜色变化很大，有黑色、深浅不同的褐色、棕色、红色、橙色、米黄色、淡绿色、乳白色、无色等。分析资料表明，深色锡石含杂质（如 Fe、Mn、Nb、Ta 等）较高，形成温度也高，且形成时间早；晚期的颜色浅，含杂质少，形成的温度相对较低。空间上，由上至下，由岩体向外，颜色变浅。

彭明生等（1984）认为，锡石是宽能隙半导体矿物，高温时，有利于 Nb^{5+}、Ta^{5+}、Fe^{3+}呈类质同象加入，增加了施主能级或受主能级，使颜色加深，E_g 变小。在异价置换时，酸性介质中，锡石易形成电子心；碱性条件下，易形成空隙心，不同成因的锡石经加热处理，X 光辐射，和 EPR（电子顺磁共振）研究，都说明锡石中存在色心。这些色心，大部分是异价离子呈类质同像置换引起的。$Fe^{3+}\rightarrow Sn^{4+}$，产生空隙心（V）（如大厂锡石），$Nb^{5+}$，$Ta^{5+}\rightarrow Sn^{4+}$，则易产生电子心（F）（如栗木锡石）。

Leube Stumpfl(1963)用电子探针证实，褐色锡石的褐色强度随铁含量而变化。对桂北宝坛锡矿区环带状锡石不同深浅的褐色带的探针分析结果（表 12）表明，黑色带中 FeO 均大于 1%，浅褐至深褐色带中变化于 0.225——0.992%，无色带中为 0.041—0.186%。

刘杰勇（1984）对大厂长坡三个透明无色锡石分析值为：SnO_2 99.66%，TiO_2 0.34%。

表 12：桂北宝坛环带状锡石的颜色与成分变化（据黎国初、陈毓川等（1984）探针分析资料）

类型	颜色	SnO_2	FeO	Nb_2O_5	Ta_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	WO_3	MnO	ZrO_2	合 计
云英岩型锡矿石	黑	98.373	1.379	0.000	0.000	0.097	0.000	0.025	0.018	0.000	99.991
	褐	98.903	0.723	0.111	0.000	0.068	0.000	0.099	0.006	0.000	99.910
	黑	97.209	2.340	0.000	0.023	0.174	0.000	0.186	0.028	0.000	99.960
	无	99.948	0.187	0.223	0.000	0.094	0.000	0.000	0.000	0.000	100.450
	褐	99.063	0.785	0.125	0.023	0.105	0.007	0.296	0.025	0.000	100.429
	无	100.455	0.186	0.042	0.000	0.129	0.035	0.048	0.000	0.000	100.895
	深褐	99.278	0.922	0.153	0.027	0.143	0.000	0.103	0.033	0.000	100.659
	无	99.682	0.041	0.000	0.026	0.097	0.000	0.084	0.000	0.000	99.930
	浅褐	100.828	0.255	0.000	0.000	0.142	0.000	0.016	0.002	0.000	101.243
	无	101.157	0.131	0.000	0.000	0.145	0.031	0.069	0.038	0.012	101.583
石英脉型锡矿	褐	99.738	0.506	0.306	0.023	0.124	0.011	0.065	0.002	0.020	100.795
	黑	99.066	1.153	0.251	0.000	0.092	0.019	0.069	0.000	0.006	100.656
	无	100.180	0.099	0.000	0.000	0.122	0.021	0.005	0.000	0.000	100.426
	浅褐	99.967	0.118	0.070	0.000	0.114	0.010	0.000	0.000	0.000	100.279
	黑	98.333	2.330	0.049	0.000	0.146	0.003	0.465	0.003	0.000	101.329
	浅褐	98.792	0.225	0.000	0.000	0.108	0.008	0.063	0.021	0.000	99.217
	褐	97.800	0.643	0.000	0.000	0.091	0.000	0.025	0.018	0.000	98.577

注：HfO_2 分析结果均为 0.000%

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 13. 西盟伟晶岩同一晶粒锡石的能谱分析结果（无标样，以分析项目总合为 100%计算）

无偏光下、薄片中的颜色	淡紫红	绿棕色	绿棕色	棕　色	无　色
SnO_2(SnL)	95.41	96.65	95.09	94.18	98.12
Nb_2O_5(NbL)	1.19	0.86	1.34	1.42	0.00
Ta_2O_5(TaM)	0.50	0.40	0.69	0.78	0.33
SiO_2(SiK)	1.69	1.01	1.62	2.07	0.81
TiO_2(TiK)	0.76	0.74	0.72	0.82	0.65
MnO(MnK)	0.00	0.00	0.08	0.09	0.00
Fe_2O_3(FeK)	0.45	0.33	0.47	0.65	0.08

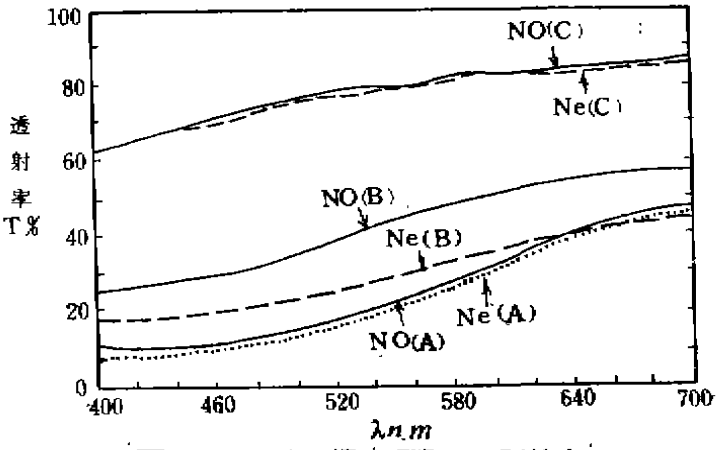


图　同一锡石晶粒不同颜色块的透射率色散曲线(西盟电英岩型)

A．草黄色，无多色性；透射率较低，长波部分上升。
B．具淡紫棕（Ne）——无色（No）多色性；透射率中等，从460 nm起缓慢上升。
C．无色；透射率最大，No与Ne方向无明显差别。

表 14. 西盟电英岩—石英脉同一晶粒锡石能谱分析结果（以项目总合为 100%计算）

颜　色	草黄色		淡红棕—无色多色性		无　色	
定量点	A_1	A_2	B_1	B_2	C_1	C_2
SnO_2(SnL)	99.06	99.30	99.06	99.08	100.00	99.50
TiO_2(TiK)	0.50	0.42	0.47	0.41	0.00	0.45
FeO(FeK)	0.18	0.09	0.06	0.12	0.00	0.04
MnO(MnK)	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Nb_2O_5(NbK)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO_2(Sik)	0.25	0.19	0.42	0.39	0.00	0.00

刘羽（1983）指出，锡石颜色除由杂质元素的存在引起以外，还有人根据钽强烈富集

维普资讯 http://www.cqvip.com

于暗色带推断，U^{238} 蜕变放出的 α 粒子可引起晶格缺陷，使光在可见区被吸收而产生颜色。人们还用化学迁移法合成无杂质的纯净暗色锡石，说明在晶体生长过程中出现的点缺陷引起的色心也是锡石颜色产生的原因。

不同成因的锡石的多色性有较大差别。普遍发现，伟晶岩型锡石多色性强，Ne 呈血红色，No 为淡绿—黄色（照片 2）。颜色的浓度与 Nb、Ta 和 Fe 含量成正比，而与 Ti、Si 无关（表 13）。而云英岩型、电英岩型、石英脉型及锡石硫化物型矿石中的锡石，含铌钽较低，多色性较弱，或不具多色性；镜下常见到的多色性是 Ne 淡棕或淡紫红色，No 近于无色（照片 6）。西盟电英岩—石英脉型锡石，在薄片中常见到三种颜色类型：(1) 草黄色无多色性，(2) 具淡紫棕—无色多色性，(3) 无色，常在同一晶粒中见到上述三种颜色呈斑块状分布，能谱分析结果列于表 14，透射率曲线如图 6。分析资料表明，影响颜色的因素主要是铁。

R·G·Taylor(1979)认为，控制多色性的因素是复杂的，但主要与已经畸变过的八面体的进一步畸变有关；而且也与这种环境中的 S 和 P 电子的顺向变化分布有关；这种畸变在高温环境下可能达到最大效果；这一主要控制因素大概不会小于含量很高或特征的微量元素（如 Nb、Ta）所起的作用。然而，我们注意到，所有具强烈红色多色性的锡石，其 Nb、Ta 含量都较高，它本应导致锡石晶格的更大畸变，晶胞参数的测定也证明了这一点；所以我们还不能排除 Nb、Ta 的高含量对锡石多色性的重要影响。

在锡石晶体中，由不同颜色构成的环带构造十分普遍；它是热液结晶形成的标志，显示锡石结晶时成矿流体温度、压力及成分的改变。还常见到，沿深色锡石中的裂纹有脱色现象，或深色部分（部分具多色性）破碎成角砾状的块，为晚期的浅色、无色（无多色性）锡石所胶结，并呈同轴生长的合晶（照片 5），这是多期成矿作用迭加的证据。

四、晶胞参数特征

锡石晶胞参数主要受形成温度和混入晶格的元素影响。具金红石构造的一些化合物的晶胞参数见表 15。

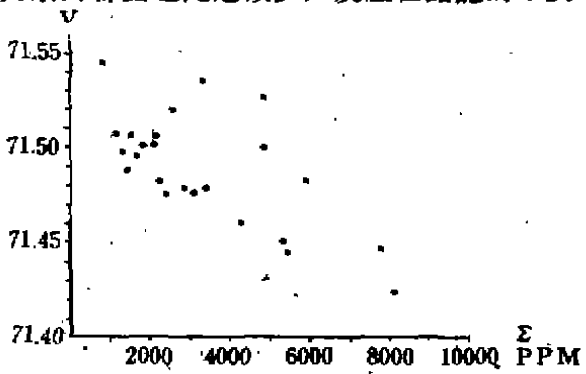
表 15. 具金红石构造化合物的晶胞参数(据 Wychoff, 1963).

化合物	a(Å)	c(Å)	V(Å^3)
SnO_2	4.73727	3.186383	71.5079
TaO_2	4.709	3.065	67.9654
NbO_2	4.77	2.96	67.3486
MnO_2	4.396	2.871	55.4815
TiO_2	4.59373	2.95812	62.4233
WO_2	4.86	2.77	65.4263

由表 15 可见，小离子半径元素混入锡石晶格将使晶胞 c 及 V 减小，a 值一般无明显变化规律。据实际资料，不同条件下形成的锡石，其晶胞参数 a、c 值有一定的差异，但差别并不很大（最大达 0.006Å）。有些工作者注明的测定误差，已超过不同成因的锡石晶胞的这一差别。所以在讨论锡石晶胞参数特征之前，需要对 X 光衍射分析的误差作一讨论。

过去的一些资料，主要来自X光德拜粉末照相法，其精度高者仅为0.001Å，差的只达0.010Å；近年来使用X光衍射仪测定的精度较前有所提高，如云南地矿局测试中心张尚华等采用D/MAX-ⅢA型系统，以硅粉为内标（上海测试技术研究所生产，$a(23.9℃)=5.43107\pm0.00004$Å），作$2\theta$修正，并取14条较强线输入计算机，以最小二乘法作修正计算，估算的误差约为0.0005Å。因此，在综合对比中，应分析对待文献中给出的有关数据。

滇西锡矿区的锡石出岩体向外，其形成温度逐渐降低，晶体长宽比逐渐增大，Nb、Ta、Fe、Mn、Ti等杂质元素的含量也随之减少，反应在晶胞的c及V值上也逐渐增大（表16，图7）。



Σ — Fe+Nb+Ta+W+Ti

图　滇西锡石晶胞体积与微量元素图解

（据赵明开，1985）。

表16. 滇西锡石的晶胞参数

类型	矿区（件数）	a(Å)	c(Å)	V(Å$_3$)	资料来源
伟晶岩	西盟(1)	4.7385	3.1823	71.4535	施加辛等（1985）
	宝华山(1)	4.7377	3.1836	71.4884	贺安祺（1985）
内云英岩	小龙河(5)	4.7369 (4.7361–4.7376)	3.1855 (3.1841–3.1865)	71.4735 (71.4439–71.5205)	胡骁斋等（1985）
外云英岩	来利山(6)	4.7368 (4.7365–4.7371)	3.1863 (3.1856–3.1867)	71.4921 (71.4761–71.5099)	郭有智（1985）
外电英岩	好坝地	4.736	3.185	71.44	唐尚鹤等（1985）
	西盟(4)	4.7371 (4.7368–4.7374)	3.1858 (3.1851–3.1864)	71.4923 (71.4740–71.5092)	施加辛等（1985）
石英脉	西盟(4)	4.7377 (4.7375–4.7378)	3.1865 (3.1861–3.1870)	71.5248 (71.5175–71.5378)	施加辛等（1985）
锡石硫化物	云龙(3)	4.738	3.188	71.5614	周国华（1985）

维普资讯 http://www.cqvip.com

张佛生等（1985）研究过云南个旧及文山地区220件锡石样品的晶胞参数（测定精度±0.001），发现以下变化规律：

1.锡石晶胞体积V的大小随成矿温度的降低而逐渐增大（表17及表18）。

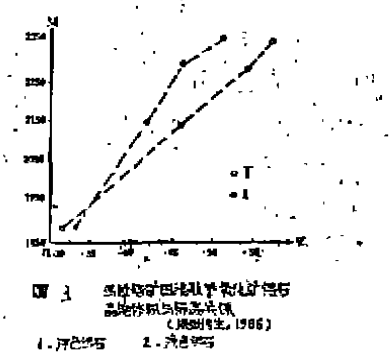
表 17. 个旧矿区不同成因类型锡石晶胞体积 V

成矿阶段	矿床类型	代表矿田	V(Å³)	平均值
氧化物阶段	矽卡岩	马拉格	71.394	a4.734
	电气石细脉带	老厂等	71.333	c3.183
	云英岩	老厂等	71.296	v71.35
	花岗斑岩	西区	71.373	
	花岗岩	西区	71.394	
硫化物阶段	硫化物	老厂	71.394	a4.735
	层间氧化矿	老厂	71.404	c3.185
	断裂带锡铅氧化矿	卡房	71.418	v71.412
碳酸盐阶段	含锡碳酸盐	老厂 马拉格	71.416	a4.735 c3.185 v71.41

表 18. 滇东南老君山地区不同成因类型锡石的晶胞体积 V

矿床类型	代表矿床	V(Å³)
云英岩型	金竹林	71.289
石英脉型	大竹山	71.350
石英脉型	花石头	71.375
锡石-硫化物	曼家寨	71.377
锡石-硫化物	新寨	71.387
晚期石英脉	曼家寨	71.439
矽卡岩角岩型	茅草坪	71.465

2.以花岗岩体（热中心）为核心向外，锡石晶胞体积V呈规律性地增大（图8及表19）。



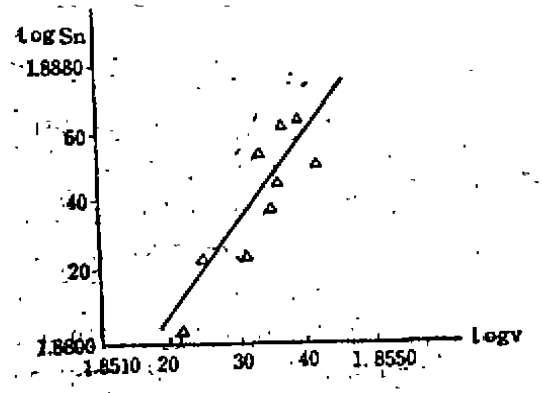


图. 9 文山地区锡石晶胞体积V与锡石中Sn含量关系

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 19. 文山老君山地区锡石晶胞体积与岩体空间位置的关系

产地	相对岩体位置	晶胞参数		
		a	c	v
金竹林	岩体内	4.7327	3.1819	71.2704
花石头	岩体内接触带	4.7350	3.1835	71.3748
都龙	岩体外接触带	4.7348	3.1840	71.3799
新寨	岩体外	4.7348	3.1843	71.3867
茅草坪	远离岩体	4.7371	3.1847	71.4650

3.锡石微量元素特征与 V 的关系：

锡石 V 与锡石的 Sn 含量成正相关，锡石越纯净，其 V 值越大（图 9），V 与 Ti、Nb、Fe 的含量也密切相关。

4.锡石的颜色与晶胞参数的关系。

深色和浅色者所含杂质元素明显不同。一般地说锡石颜色较深，其晶胞较小（表 20）。然而，有部分锡石，其颜色虽浅，但 V 值也并不大，这可能说明颜色的浓淡不完全反映锡石中微量元素的总含量，其中有某些组分（如 Ti）虽能使锡石晶格收缩，但并不使晶体染色；这种情况在文山地区占 30%；在个旧矿区约占 20%。

表 20. 个旧锡矿同一样品中锡石晶胞与颜色的关系

原样号	晶胞体积 V(Å³)		原样号	晶胞体积 V(Å³)	
	暗色	浅色		暗色	浅色
马-砂-10	71.3583	71.3719	马-氧-4	71.4688	71.5434
老-电-5	71.2201	71.2611	龙-氧-3	71.4493	71.4610
老-弦-8	71.3288	71.3770	尹-氧-2	71.4223	71.5522
白-斑-5	71.2332	71.2845	松-13	71.5649	71.5823
贾-1	71.3022	71.4576	尹-硫-1	71.4299	71.4548

五、锡石的粒度

各矿区锡石粒度差别较大，但有一定的规律性。总的来说，锡石石英型、云英岩型、电气石型等粒度较粗，多在 0.x—xmm；滇东南老君山地区电英岩型锡石，有的晶体大达十多厘米（照片 11，12）单晶重者达 12 公斤。锡石硫化物型粒度较细（照片 13），多在 0.0x—0.xmm；大厂长坡 91[#]锡石硫化物富矿体，一般粒度 0.2—0.5mm，+37μ 的单体解离度已达 95.9%（赵宝琴等，1984），广东锡石硫化物型矿床占锡矿床储量的 36%，粒度 0.01—0.1mm，难于选别（冯连顺，1984）。粒度最细的是含锡矽卡岩型及其含锡磁铁矿亚型，多在 0.00x—0.0xmm 之间（照片 28），粒度较粗者多为前期残留或后期迭加的锡石。

维普资讯 http://www.cqvip.com

六、钪石的硬度

根据一些实测资料，深色钪石的晶胞参数 c、V 小于浅色钪石，相应的维克硬度(Hv)及反射率则大于浅色钪石（表21）。但不同作者给出的数值很难对比。

表21 滇东南金竹林钪石—石英脉型矿床的钪石反射率、硬度、颜色、晶胞参数（据杜俊声、孙琪清、张佛生）

颜色	反射率(nm)				硬度 Hv	晶胞参数		
	656	590	546	480	kg/mm²	a(Å)	c(Å)	v(Å³)
深棕—褐色	11.6	11.8	11.7	11.9	1286	4.7317	3.1800	11.1969
浅棕色	9.5	10.3	10.2	10.3	1224	4.73172	3.1827	71.2568
灰—灰白色	9.1	9.8	9.6	9.7	1032	4.7348	3.1837	71.3758

云南文山云英岩及石英脉型锡石 Hv = 1384kg/mm²；而矽卡岩硫化物中的锡石其Hv仅为935kg/mm²，其反射率也小于前者（张学诚等，1984）。彭明生等（1983）的资料也表明，深色锡石的硬度比浅色者大。黑褐色 H_v = 2367kg/mm²，浅褐色的为2175，无色透明的为1768。

七、钪石的光性、折射率及反射率

C锡石属正方晶系，应为一轴晶正光性（如个旧锡石），但常见有二轴晶锡石（如西盟锡矿）。据 R·G·Taylor(.（1979），+2V 可达 38°，其规律有待进一步查明。

锡石的折射率较高、随波长增加而变小（表22）。

表22. 钪石的折射率和主折射(据王濮等,1982)

波长 nm	444	486	585	653	715
Ne	2.1397	2.1226	2.0972	2.0874	2.0818
No	2.0475	2.0282	2.0006	1.9899	1.9836
Ne-No	0.0922	0.0944	0.0966	0.0975	0.0982

锡石在反光下，呈浅灰色至带棕的灰色，反射率随波长的增加而减小；也随 Nb、Ta、Fe 含量的增加而增大（表23）。

表23. 滇西钪石反射率与成分关系

矿区	矿石类型	颜色	反射率(λ=546)		成分 %		
			Ro	Re'	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Fe_2O_3
小龙河	云英岩型	棕褐	11.0	12.4	0.084	0.024	0.01
西盟	电英岩型	褐棕	10.9	12.9	0.034	0.003	0.00
		浅棕	10.0	12.6	0.009	0.004	0.00
好坝地	电英岩型	棕褐	10.2-11.8	11.3-12.8			

八、锡石的电磁性及比磁化率

锡石中，Sn 的电子构型为 $5S^25P^2$，O 的构型为 $5S^23P^4$；其导带由 Sn^{4+} 的 5S 能级

维普资讯 http://www.cqvip.com

组成，价带由 O 的 3P 能级组成，在其分子轨道中无未配对的电子，因而具逆磁性。

锡石中铁磁性的产生，一般认为是由于含铁引起的，铁在锡石中呈均匀分布的杂质或微粒和次微粒磁铁矿包体。Pilliai(1971) 把具磁性的各种锡石加热到 850℃ 左右，然后让其冷却；含磁铁矿包体的黑色锡石加热后并不变化，冷却后仍呈黑色，并保留原来的磁性；而含铁高、具磁性的黑色锡石，加热后，铁便呈赤铁矿沉淀出来，而失去磁性，颜色也变为绛红色；大多数锡石加热到 1000℃ 左右就会变为红 — 粉红 — 暗色。据刘羽（1984）的资料，经高温烘烤，在 450 — 500℃ 时，锡石的颜色便开始由沥青黑色、黑褐色转变为红褐色、深红棕色。

锡石的电磁性差异是影响磁选分离的重要因素。锡石的比磁化率与 Fe 含量有关。向德芳（1984）将江西彭山矽卡岩硫化物型锡矿床中 0.5 — + 0.125mm 粒级锡石，用 WGF — 63 型自动磁力仪分选成若干品级。结果（表 24）表明，锡石的比磁化率与铁含量呈正相关；镜下挑出的无色锡石，比磁化率仅为 2.15×10^{-6}CGSMcm^3/g。

表 24. 江西彭山锡石的成分及比磁化率

分选磁场强度（高斯）		锡石颜色	比磁化率 $\times 10^{-6}$(CGSMcm^3/g)	SnO_2 (%)	Fe (%)
磁精矿	1000	铁黑、褐黑	287	99.26	0.71
	2000	褐黑	152	98.47	0.77
	4000	褐黑、褐红	79.6	99.28	0.687
	6000	褐黑、褐红	36.8	98.96	0.58
	8000	褐黑、褐红	30.3	99.60	0.366
	10000	褐色	23.0	99.51	0.45
磁尾矿	10000	褐红、淡红少数无色	8.0	99.72	0.245

大厂 91 号锡石硫化物矿体，锡石颜色深浅不一，而以浅色为主，90% 以上的锡石，其比磁化率小于 2×10^{-6}CGSM cm^3/g（赵宝琴，1984）。锡石的颜色、比磁化率与探针分析的铁含量密切有关（表 25）。

表 25. 大厂 91 号矿体锡石的比磁比率

颜 色	SnO_2%	Fe%	比磁化率 ($\times 10^{-6}$CGSM$^3/g$)
浅色	99.98	0.02	0.36
中色	99.84–99.73	0.16–0.27	0.4
深色	99.62	0.38	0.97

在个旧同期阶段形成的锡石中，具电磁性的锡石比无电磁性者含铌、钽高。但需指出，含铌钽高的锡石，含铁也高。

宝坛锡矿区的云英岩型褐黑色锡石具强电磁性，电英岩型褐色锡石电磁性弱，石英脉型褐—褐黑色锡石弱至中等，锡石硫化物型的浅褐及灰色锡石无电磁性（黎国初等，1984）。

维普资讯 http://www.cqvip.com

九、锡石的阴极射线发光性

锡石是磷光体。不同成因的锡石，在阴极射线下，具有不同的发光性。目前，电子探针分析已较普及。在电子探针或电镜分析成分的同时，可以通过显微目视系统，观察在电子束激发下锡石样品发光的颜色、强度及形态特征。

据刘羽（1983）研究，伟晶岩型多色性强的锡石不发光的原因，可能是由于含 Nb^{5+}、Ta^{5+} 较高，补偿了 Fe 等低价元素替换 Sn^{4+} 后产生的电荷空缺，引起发光的淬灭。热液含 Ti 不含 W 的锡石发黄光（560nm）。其中 Fe 起激活剂或敏化剂的作用。在 21 — —275℃ 温度范围内，激发态的寿命，即发光的持续时间与温度无关。但温度升高或有较大半径离子的替换，会使发光强度剧减，谱线向短波端位移并稍加宽。根据 Fonda 规则，这是由于热膨胀或大离子的加入使晶格中离子间距加大，发光中心周围场强减弱，发光离子激发态的态能量间距增大而引起的。相反，晶格中若有小离子进入，如 Si^{4+} (0.40Å) 取代 Sn^{4+} (0.69Å) 后，就会使锡石态激活的黄光发射谱向长波位移而发橙光，热液型含 W 的锡石可发兰光（440nm）。Fe 对 W 发光起淬灭剂作用，使发光强度显著下降。由于所含元素的种类与价态可以反映其形成的物理化学条件，因此根据发光谱来对比，判断锡石的成因将是有意义的。

十、锡石的谱学特征

彭明生等（1985）对我国大厂、西岭、云龙、栗木四个矿区的锡石样品进行了紫外（UV）、可见（VIS）及红外（IR）吸收光谱的研究。四个矿区的锡石化学成分见表 26。

表 26. 不同成因类型锡石的化学成分(%)

样号	SnO_2	FeO	Fe_2O_3	Nb_2O_5	Ta_2O_5	SiO_2	WO_2	TiO_2	产状
D_A	97.12		0.01			0.26			
D_B	98.75	0.08	0.06	0.0017	0.0033	0.07	0.041	0.21	大厂锡石硫化物热液矿床
D_C	98.43	0.08	0.04	0.0012	0.0049	0.33	0.085	0.36	
D_{DI}	99.06	0.06	0.41	痕	0.0055	0.17	0.12	0.37	
Y_{2AI}	99.40		0.172	0.013	0	0.013	0.06	0.	云龙与混合岩化有关的锡矿床
Y_{2E}	99.46		0.172	0	0	0.021	0.11	0.033	
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	0.61	0.0099	0.0085	0.33	0.15	78	
F_2	93.44		0.27	0.78	0.68	0.32	0.19		栗木花岗岩、伟晶岩锡矿床
N_3	98.43		0.60	0.043	0.012	0	0.07		

1.锡石的可见光（VIS）偏振吸收光谱特征

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 10）。// 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；⊥C 轴（No）方向为浅棕色，其强吸收峰位于 410um，次强吸收峰位于 450nm，两个弱吸收峰位于 730nm 和 780nm。显然其近紫外区产生的强吸收峰主要是 Fe^{3+} 取代 Sn^{4+} 占位于 D_{2h} 对称的畸变八面体中产生 $^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$，$^4E_g d-d$ 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。

西岭锡石未见 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。

维普资讯 http://www.cqvip.com

云龙锡石的颜色多样，其中黄色锡石的偏振吸收光谱（图 11）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。这两个谱为类质同象取代 Sn^{4+} 的 V^{4+} 在 D_{2h} 对称的畸变八面体场中产生的 d－d 跃迁，这已为核磁共振谱研究所证实。

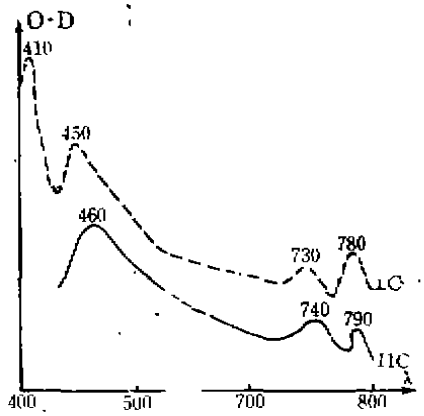


图　　大厂锡石晶体偏振吸收光谱

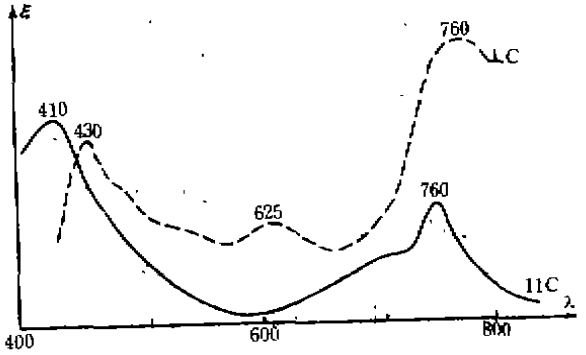


图　　云龙锡石的偏振吸收光谱

2.锡石的紫外（UV）吸收光谱特征。

根据不同组合类型锡石的紫外吸收光谱研究，得知锡石的紫外吸收边及其能隙（Eg）主要在 310—410nm 波长范围内变化，相当于 Eg 的能量在 4—3.2eV（$Eg=\frac{12.4}{\lambda(\mu)}$ eV）内变化。其能隙大小与矿物的颜色具明显相关性。其中大厂锡石的颜色（从锡石-石英型到锡石-方解石型）由深褐色（D）—褐色（C）—浅褐色（B）—近于无色（A），Eg 相应地由小至大（图 12a），即由 3.46（D）—3.51（C）—3.59（B）—3.61（A）eV；栗木锡石呈黑褐色，其 Eg 最小，为 3.12eV；西岭锡石呈黑褐色，Eg 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 Eg 相应为 3.73—3.70—3.59eV（图 12b）。该图表明，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。

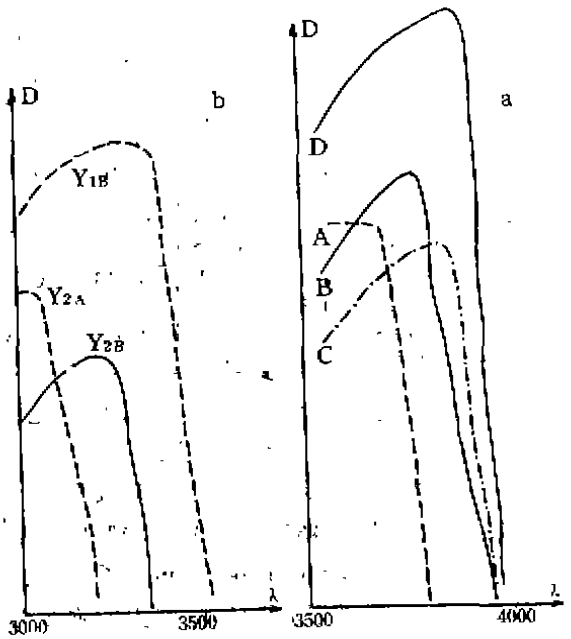


图　　大厂(a)和云龙(b)锡石的紫外吸收谱

能隙 Eg 的大小与温度呈负相关。浅色或无色锡石的能隙最大，其形成温度较低，如

维普资讯 http://www.cqvip.com

云龙锡石，深色锡石形成温度较高，能隙较小，如栗木锡石。因此，Eg 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。

3.锡石的红外吸收光谱（IR）特征：

对于锡石的红外吸收光谱特征，国外有的作者给出三个峰值的资料。彭明生等（1984）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。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 V_4(Au // c)=530—570cm^{-1}，V_1(Eu^1⊥C)=630—670cm^{-1}，V_2(Eu^2⊥C)=310—340cm^{-1}，V_3(Eu^3⊥c)=265—270cm^{-1}。按 IR 谱的强度、谱形变化把锡石的 IR 谱分为三种类型（图 13）。

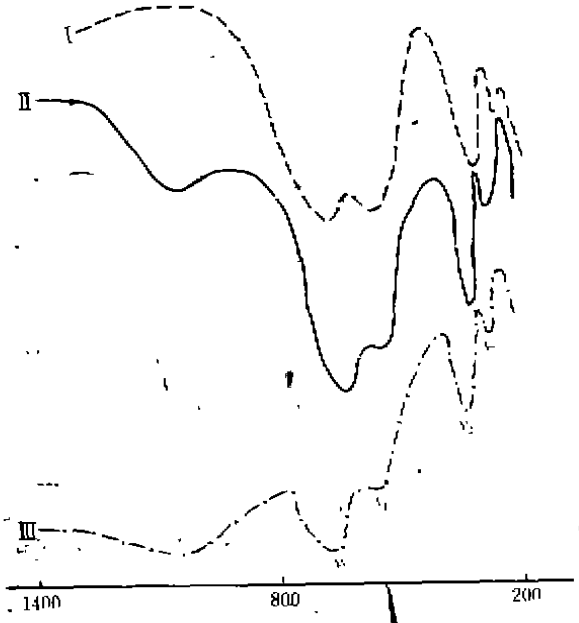


图　锡石的IR谱

I．标准谱　II．变形谱　III．畸形谱

锡石的标准谱即 I 型谱，强度 $V_1 \approx V_4 > V_2 > V_3$，对称性好，多为人工合成锡石的特征，天然锡石中不见此谱。锡石的变形谱即 II 型谱，强度 $V_1 > V_4 = V_2 > V_3$，对称性好。大厂和西岭的锡石均属此谱。锡石畸形谱即 III 型谱，强度 $V_1 > V_4 > V_2 > V_3$，对称性差，其 V_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。畸形谱主要与 Nb^{5+}、Ta^{5+} 或 Nb^{5+}(Ta^{5+})+Fe^{3+} 替换 Sn^{4+} 有关，其 IR 谱随 Ta^{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，可据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。

周维全等（1985）研究滇西 50 余件锡石红外吸收谱后认为，通过 625—640cm^{-1} 及 524—535cm^{-1} 两大吸收峰的形态、透射率和位置特征，可以比较容易地区分伟晶岩型、石英脉型及云英岩型的锡石（图 14）。

刘羽(1984)研究了广东惠来西岭斑岩（火山—次火山）热液锡矿床中 7 个锡石的 IR 谱，发现不同颜色锡石的谱峰数目，位置等方面差异很小，均在 640(V_1),535(V_4),315(V_2), 270(V_3)cm^{-1} 处。

据个旧（殷成玉，1984）和大厂锡石的红外光谱资料，在这两个矿区内，不同阶段形成的锡石，其红外光谱特征基本上是一致的。周佩玲（1983）对赣南与花岗岩有关的钨锡石英脉中锡石红外光谱资料，波值 640ms，b，520vw，b，350vw，b 均为 Sn—O 伸缩振动引起的吸收带，强度中至弱，反应了锡石晶格振动能量较低，故谱带数少，且多在低频区。

维普资讯 http://www.cqvip.com

广东云浮金子窝火山热液型锡石硫盐矿床不同颜色锡石（镜下无色，或具不均匀浅黄多色性）的红外吸收光谱在 265,315,525,635,1025,1625,3225cm^{-1} 处，Sn—O 伸缩振动的波峰基本一致（冯连顺，1983）。

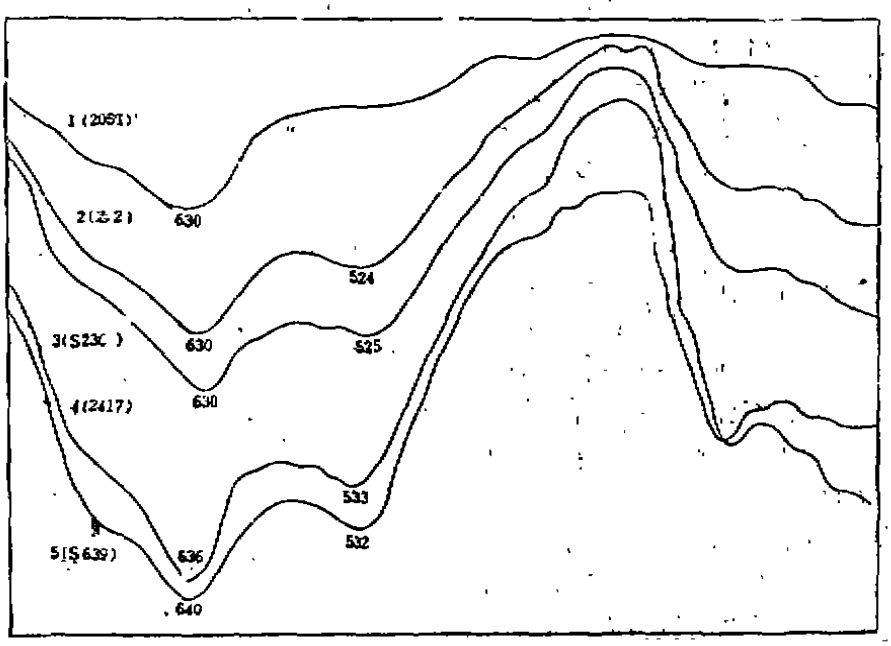


图 14　滇西锡石的红外吸收光谱

1、锡石伟晶岩；2、3、锡石石英脉；4、5、锡石云英岩

锡石的穆斯鲍尔谱特征

据刘羽（1983）资料，穆斯鲍尔谱研究表明，锡石中既有 Fe^{3+}，也有 Fe^{2+}，几乎不存在 Sn^{2+}。其中 Fe^{2+} 的化学位移 $\delta = 1.24mms^{-1}$，四级矩分裂 $EQ = 2.62mms^{-4}$；Fe^{3+} 的 $\delta = 0.4mms^{-1}$，$EQ = 0.7mms^{-4}$；Sn 的化学位移为零，谱线宽度受 Fe 的影响很大，当 FeO 为 0.5% 时，Sn 谱宽达极大。由图谱的解析还发现；只有小部分的 Fe（<10%）和 Sn（<1%）在晶体中处在铁磁或逆铁磁性的环境中，因此锡石的磁性并非遍布整个晶体，而是局限于某些小范围内；Sn 与 Fe 可以 Fe_2SnO_4 或 $Fe_{2-x}Sn_xO_3$ 相存在，这些小至几十 Å 的顺磁、超顺磁相可能是锡石具有磁性的原因；在氧化条件下，它们还可以转变为磁铁矿、赤铁矿或铁的氢氧化物而同样使锡石带有磁性。在锡石石英建造中的锡石磁化率为负值，而在锡石硅酸盐建造中的锡石以正值为特征。对超声波处理前后锡石的磁化率对比后发现：其中杂质以类质同象形式存在的锡石，磁化率不受超声波的影响，而杂质以单独相存在的锡石磁化率才会受影响；这为微量元素存在的形式研究提供了新的可能途径，也为选矿工艺上改变矿物物性成为可能。

由电子顺磁共振（EPR）谱与电子核二极共振（ENDOR）方法证实了 Fe^{3+} (0.67Å) 与 Cr^{3+} (0.64Å) 既可取代 Sn^{4+} (0.69Å) 占据晶格位置，又可存在于间隙位置上；这时产生的电价不平衡除了由 Nb^{5+}、Ta^{5+} 等高价离子进入而补偿外，还可由 O^{2-} 的缺位而补偿。

维普资讯 http://www.cqvip.com

十一、包体研究

在锡石中存在大量包体，固相包体种类繁多，在共生矿物中，早于矿石结晶的矿物皆可呈包体存在于锡石中（如照片27）。部分包体是出溶作用形成的，如伟晶岩锡石中常见的磁铁矿、金红石、铌钽铁锰矿等。在云南西盟的锡石中除常见的石英、电气石包体外，还见带云母、萤石等包体。气液相包体普遍存在于各类型锡石及与锡石共生的矿物（照片4）中，这是沸腾气液，高——中温热液形成的标志。在富矿锡石、晶洞状锡石、大晶体锡石中包体较多，贫矿、小晶体中包体较少。

在锡石的气液相包体中，有气——液二相，气——液（H_2O）——液（CO_2）三相，气——液——固（NaCl）三相及含二至三种固相的四相、五相体。当加热后成均匀的气相，称为气相包体；加热后成均匀的液相，则称为液相包体。很多包体研究者已用大量数据证明，许多热液矿床的形成与减压沸腾作用有密切关系。

表27 广西大厂长坡矿段锡石的特征(据朱杰勇资料，1984)

矿化阶段	锡石石英阶段		锡石硫化物阶段		锡石方解石阶段
颜　色	褐黑色	黄褐色	褐黑色	黄褐色	浅黄色
分析件数	7	5	2	5	6
SnO_2	98.133	98.994	98.589	98.743	98.797
TiO_2	0.211	0.158	0.05	0.052	0.06
SiO_2	0.009	0.018	0.037	0.013	0.016
CaO	0.019	0.195	0.035	0.012	0.007
FeO	0.378	0.127	0.125	0.027	0.020
Nb_2O_5	0.387	0.127	0.013	0.003	0.050
Ta_2O_5	0.056	0.027	—	—	0.030
WO_3	0.553	0.099	—	—	0.12
Pb	0.067	0.092	0.16	0.21	0.40
Sb	0.007	0.007	0.005	0.005	0.003
V	0.001	0.00	0.008	0.005	0.012
Sc	0.005	0.005	0.008	0.008	0.008
结晶习性 主要单形 多色性	锥柱状 {110}、{100}、{111} 明显		锥柱状、柱状、长柱状 {110}、{100}、{111}、{101}，有时见{321} 一般		柱状、细长柱状、针状 {110}为主 弱—无
Hv(Kg/mm²) (平均值)	1352–1533 (1452.5)		1132–1533 (13332.5)		974–1533 (1253.5)
比磁化率 (K)	1.9–2.58		1.20–1.40		0–0.45
V_0	71.3252		71.4390		71.5118
锡石包体均一温度(件数)	351℃(15)		303℃(15)		285℃(12)

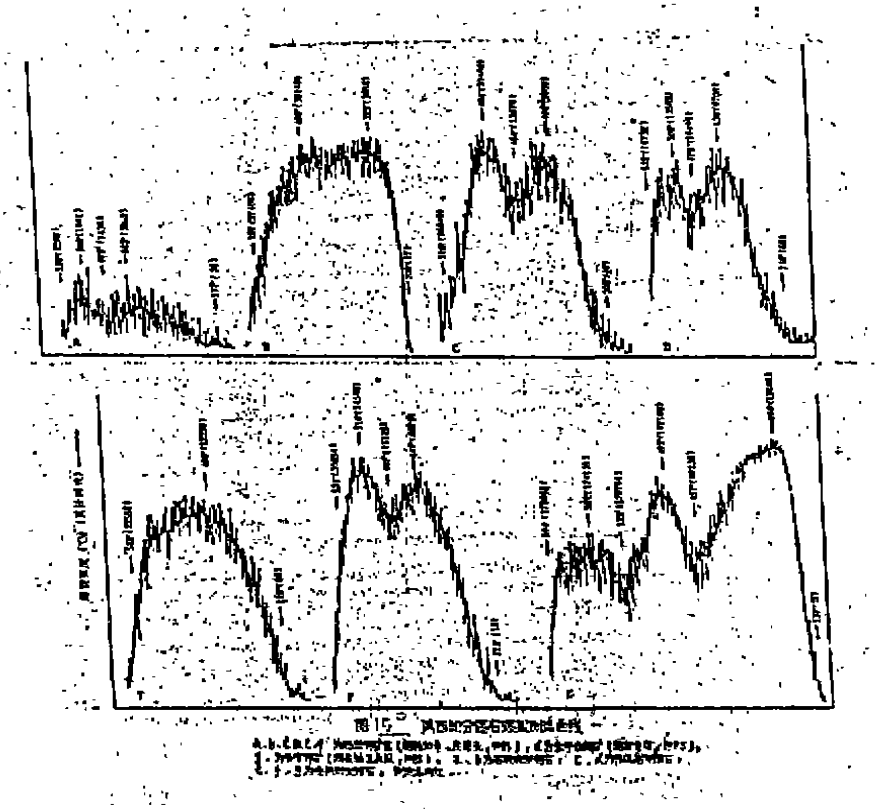
汪志芬等（1983）对个旧锡矿区包裹体沸腾现象进行研究后认为，高CO_2、高盐度及各种气液比之气相、液相包体的同时发育是由矿液沸腾所引起的。沸腾矿液和减压沸腾矿液同成矿有密切关系。以液相沸腾为主之马松岩体派生的是以锡石硫化物型矿床为主，以气相沸腾为主（气相包体数量大，盐度相对低）的老卡岩体则派生气成高温热液型电气

维普资讯 http://www.cqvip.com

石细脉型矿床及锡石硫化物矿床。个旧不同阶段形成的温度为：岩浆期618——800℃，氧化物阶段238——335℃，硫化物阶段290——386℃，碳酸盐阶段290℃。

据李明达等(1984)对大厂锡矿包体测温和地温计资料，不同矿物形成的温度为：六方磁黄铁矿（强磁性），330——400℃，单斜磁黄铁矿（弱磁性）280——350℃（随离岩体由近而远，单斜磁黄铁矿／六方磁铁黄铁矿比值增大）；锡石为290——360℃，与单斜磁黄铁矿一致。刘月星等对大厂锡石及共生石英的包体研究表明，成矿溶液以岩浆热液流体为主，经历了多次沸腾成矿作用。据朱杰勇（1984）资料，大厂长坡矿段锡石的特征及包体资料（表27）与个旧等矿区的一般规律相似。

云南好坝地电英岩型锡矿中的锡石爆裂温度有三组：300——397，430——530，570——593℃，包体pH＝4.83；包体成分（$mg/10g$）：H_2O 0.50，CO_2 0.025，CH_4 0.32，K^+ 0.01，Na^+ 0.09，Ca^{2+} 0.17，Mg^{2+} 0.036，SO_4^{2-} 0.10，HCO_3^- 0.08，Cl^- 0.031，F 0.007（周维全等，1985）。西盟两件锡石三相包体（NaCl子晶，液相——气相）加热后为均一的气相，均化温度为425及465℃。西盟锡矿电英岩型矿石的锡石炸裂频数温度曲线具单峰及双峰特点，而云岭锡石则具明显的三峰（图15），表明这些锡矿是多阶段形成的。滇西腾冲带内的锡石云英岩型矿床，花岗岩内的内云英岩形成温度大都在409——509℃，而角岩中的外云英岩在362——385℃，两者石英的均化温度约差50℃左右（周维全等，1985）。



张增佑、曾祖荣（1985）研究了滇西云龙锡矿成矿流体后推论，并非有沸腾作用都

维普资讯 http://www.cqvip.com

能形成金属的工业堆积，还必须具备：（1）流体组分的高盐度、多组分。云龙锡矿的流体属于非均不混溶体系，组分中固相有钠盐、钾盐、重碳酸盐等四种子晶，总盐度＞56wt% 并有液态 CO_2 出现。分析证明是富碱、氯，贫氟的。据 Kennedy(1965) 资料，在 CO_2-H_2O 体系中，如 CO_2 分压低于 45 巴时，包体中不会出现液态 CO_2，且溶解于包体中的 NaCl 和其他盐类只能降低 CO_2 分压。(2) 沸腾温度高。温度愈高，溶质（包括 Sn）浓度愈高，云龙的沸腾温度是 410—530℃。（3）沸腾程度。溶质的沉淀速率与沸腾速率成正比；通常用 CO_2/CH_4 浓度比值表示（表 28）；CO_2/CH_4 还表示流体的酸度；酸性组分 CO_2 高时，表示流体的 pH 低，金属硫化物的溶解度大；反之，硫化物溶解度降低，大量硫化物沉淀，形成块状硫化物矿石。很多包裹体工作者指出，锡石中的包裹体比之伴生的石英要少且类型简单。$(CO_2+CH_4)/H_2O$ 能近似表示含锡流体的气体饱和度。锡石中的 CO_2/CH_4 远较石英为小，而石英中的 $(CO_2+CH_4)/H_2O$ 约为 1.132—2.169，锡石中的 <1。因此，在锡石沉淀时流体中的气体组分减少，CO_2 浓度降低，流体实际上处于盐度不饱和的富水状态，可能是淡水掺入产生的稀释作用。这种情况已得到国内外氧同位素资料的证实。

表 28. 滇西部分锡矿床锡石中包裹体的气相组分

矿区	云龙矿区				腾冲	梁河	昌宁	西盟
(测定数)	深灰色	松脂色	烟灰色	浅色	(4)	(7)	(3)	
$\frac{(CO_2+CH_4)}{H_2O}$	0.868	0.437	0.495 0.932	0.473	0.21 −0.55	0.31 −0.86	0.75 −1.04	0.60
CO_2/CH_4	1.038	2.888	0.677 2.300	4.25	0.32 −0.89	0.27 −0.85	0.18 −0.64	0.20

表 29 广西珊瑚钨锡矿床包体特征

成矿阶段		1		2	
主要矿物组合		锡石−黄玉−萤石−石英−白云母−黑钨矿		黑钨矿−锡石−石英	
锡石中流体包体形态		椭圆形，长轴与锡石环带一致		锡石色浅，环带发育	
原生包体形成温度(℃)		矿石 310–330，黄玉 320–340，石英 310–320(均化)，黑钨矿 295–340		石英 240–310(均化)，305–330(爆) 锡石 290–320， 黑钨矿 289–310(爆)	
$\delta^{18}O‰$		锡石 4.6–5.3 石英 13.0–13.7 黑钨矿 5.3–6.1		锡石 5.3–6.8 石英 12.1–15.6 黑钨矿 5.0–6.7	
包体成分	载体矿物	石英中	锡石中	石英中	锡石中
	H_2O	1085	240	1480	435
	CO_2	89.5	26.85	69.3	26.85
	CH_4	1.08	1.08	2.50	3.24
	H_2	0.063	0.459	0.051	0.826
	CO	/	/	0.09	/
$\delta D‰$		−42.4		−36.5—+56.9	
计算的平衡温度及压力		锡石 330–350℃ 石英 250–290℃		100–300 巴 150–400 巴	

维普资讯 http://www.cqvip.com

刘家齐等（1984）提供了广西珊瑚锡石黑钨矿石英脉流体包裹体的研究资料（表29），表明成矿物质与隐伏花岗岩（推测埋深1——3公里）有关。与此锡矿伴生的闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、毒砂的 $\delta S^{34} = +1.8 — -1.5‰$，平均值为 $+0.2‰$，说明来源单一，与陨石流相近。

据刘玉山等（1983）对锡在热液过程中的迁移形式进行的研究。锡石在纯水中的溶解度为1ppb(8.4×10^{-9}mol／升)；在近中性的0.01——3mol NaCl溶液中，在25℃及400℃下，与纯水中的近似；在0.3mol KF溶液中，400℃时的溶解度为1.17ppm（约为 1×10^{-5}mol／升），$SnO_2 + 2H_2O + nF = Sn(OH)_4F_n^{2-}$[主为 $Sn(OH)_4F_2^{2-}$]。溶液中 F^- 活度大，温度在300——350℃以上，有利于Sn转移到溶液中运移。温度降低，溶液稀释，便导致络合物分解及锡石沉淀。

十二、锡石的氧同位素

不同矿区、不同成因的锡石的氧同位素资料（表30）显示出较窄的范围，被认为主要属于岩浆水成因。据周维全（1985）计算，滇西只有部分矿床有约6—25%的大气降水加入（表31）。

表30 锡石的氧同位素资料

矿区	云南			广西				广东	云南	
	个旧	来利山	好坝地	大厂	珊瑚		宝坛	金子石	西盟	
矿石类型		云英岩	电英岩		云英岩	石英脉		火山热液	伟晶岩	电英岩
分析件数		5	4						1	2
$\delta^{18}O$ (平均值)	3.68—6.06	3.32—4.89 (3.97)	3.26—5.67 (4.65)	5.17—6.31	4.6—5.3	5.3—6.8	7.8	3.95—8.07	4.83	2.29
资料来源	殷成玉等，1984	刘素芳等，1983	唐尚鹏等，1985	严云秀等，1979	刘家齐等，1984		汪金榜，1984		施加辛等，1985	

十三、关于木锡（Wood-tin）问题

国内外许多著作中，都提到"木锡"，有的甚至把它作为一种独立矿物。据X光衍射分析证明，"木锡"的结构与锡石相同；据黎国初等（1984）研究，桂北宝坛胶状"木锡"的化学成分也与锡石相符（表32），故仍应叫锡石。

表32 桂北宝坛胶状"木锡"的光谱分析结果

	SnO_2	FeO	Nb_2O_5	Ta_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	WO_3	MnO	合计%
中心层	100.096	0.171	0.000	0.000	0.184	0.083	0.033	0.042	100.609
过渡层	97.533	0.253	0.251	0.000	0.274	0.147	0.158	0.012	98.628
边缘层	98.509	0.559	0.028	0.000	0.336	0.019	0.000	0.000	99.451

表31 滇西锡矿床锡石的同位素组成及计算结果(据周维全 1985)

编号	矿床	$\delta^{18}O$ 锡石	(1) W/R	(2) W/R	$\delta^{18}O$ 水	T℃	大气降水%	编号	矿床	$\delta^{18}O$ 锡石	(1) W/R	(2) W/R	$\delta^{18}O$ 水	T℃	大气降水%
Ax-33	小龙河	4.81	0.42	0.351	6.05	426	11	志-1	志本山	4.98	0.399	0.336	6.40	309	9
S2417	小龙河	4.22	0.49	0.398	5.46	421	13	S2020	铁厂	5.00	0.40	0.334	6.20	300	10
S2417	小龙河	3.98	0.52	0.419	5.25	396	15	S2361	好坝地	3.26	0.62	0.483	4.82	249	17
S2042	小龙河矿床大松坡	3.20	0.63	0.489	4.46	409	19	Zs141-1	〃	4.87	0.41	0.344	6.10	430	10
Rs004	〃	2.25	0.79	0.630	3.51	409	24	Zs141-2	〃	4.46	0.459	0.378	4.97	299	16
YsD28	〃	2.07	0.82	0.599	3.33	409	25	Zs141	〃	4.67			6.01	355	
Al38	〃	4.30	0.48	0.391	5.56	409	13	Zs-5	〃	5.02	0.39	0.333	6.36	355	9
Tc107	新岐	3.24	0.62	0.485	4.43	470	19	Zs-25	〃	5.67	0.33	0.282	6.94	400	6
S2128	来利山	3.88	0.53	0.427	5.41	260	14	HB1	〃	4.15	0.50	0.404	5.49	355	13
639	来利山	4.89	0.41	0.343	6.29	317	9	SB-43	云岭	3.02	0.66	0.505	4.41	325	19
Tc10	来利山	3.63	0.57	0.449	5.03	317	16	SB-62	亮山卅	2.46	0.75	0.560	3.98	264	21
G75	〃	4.91	0.41	0.341	6.24	362	10	S1189	西盟	3.32	0.61	0.477	4.78	290	17
HP3	〃	4.01	0.52	0.416	5.34	362	15	Sn-4	〃	4.25	0.48	0.395	5.63	329	13
Go77	〃	2.56	0.74	0.556	3.93	305	21	X116	〃	4.83	0.42	0.348	6.15	365	10
S2171	〃	3.32	0.61	0.477	4.65	362	18	X226	〃	2.40	0.76	0.565	3.72	365	23
S2152	〃	4.11	0.50	0.407	5.44	362	14	XK10	〃	2.79	0.69	0.527	4.11	365	21
5003	铁窑山	2.76	0.70	0.530	3.93	490	22	XK5	〃	2.57	0.73	0.549	3.89	365	22
S885	大马散	5.83	0.31	0.270	6.98	520	6	X247	〃	2.18	0.80	0.588	3.50	365	24

计算公式: $10^3 In^{\alpha}$ 锡石 − 水 $= 0.83 + 0.2 \times 10^6 \times T^{-2}$ (1)封闭系统的 W/R; (2): 开放系统的 W/R.

维普资讯 http://www.cqvip.com

维普资讯 http://www.cqvip.com

据王昌烈等（1983）资料，湖南柿竹园的"水锡"是锡石硫化物阶段的产物，发现于大理岩中的网状矿脉中。

在苏联某矿床中，曾发现胶状锡石比共生的结晶锡石形成得更早。实验表明，在500℃，1000大气压下的 $(Na、K)_2CO_3-H_2O-SnO_2$ 体系中，锡石可以呈胶体形式存在（刘羽，1983）。

十四、关于物相分析中的"锡石锡"问题

锡的物相分析，由于不同工作者使用的方法不同，所得"锡石锡"的含义也出现较大差异。资料中常见的"酸溶锡"一词，因无确定的含义，建议不再使用。

张建勋等（1984）指出，过去在锡物相分析中，用盐酸与硝酸混酸（或增加氯酸钾）溶样，在溶液中测得的锡称为"酸溶锡"，在余渣中测得的锡即为"锡石锡"；此法只适用于单一的氧硫矿石。大多数含锡硅酸盐矿物难溶于混酸，还要以氟化物处理（氟法）二次，才能将其分离。遇水锡石等，还必须在氢氟酸、硫酸高温浓烟，再以盐酸热浸处理，才能彻底分离，残渣中才是不溶的锡石。他们建议，以碘化铵挥发分离锡石、水锡石、黄（硫）锡矿等（反应生成碘化锡挥发），余下的易溶、难溶含锡硅酸盐剩渣（大部分硼钙锡矿共存于此渣中），再以碱溶处理，即得硅酸盐含锡；如还有残渣，则属"水锡石"，因水锡石及水镁锡矿不易溶于盐酸、硝酸、氟化物中；不全溶于氟氢酸、高氯酸及硫酸常温；但试样经800—1000℃灼烧，则可用测定锡石新法处理。

表33 滇东南老君山角岩—矽卡岩锡矿床锡物相与锡矿石品级关系

矿石品级	TSn	锡石 Sn		酸溶 Sn	
Sn%	%	含量%	占全锡%	含量%	占全锡%
>1	1.835	1.775	97.6	0.058	2.4
1–0.5	0.795	0.57	72.2	0.22	27.8
0.5–0.1	0.21	0.086	44.1	0.109	55.9
<0.1	0.055	0.007	14.0	0.05	86.0

表34 滇东南老君山角岩—矽卡岩型锡矿床锡物相与锡石粒级关系

锡石粒级	TSn	锡石 Sn		酸溶 Sn	
mm	%	含量%	占全锡%	含量%	占全锡%
原样	0.211	0.097	46	0.114	54
>0.45	0.967	0.953	98.6	0.014	1.4
0.45–0.20	0.306	0.284	92.8	0.022	7.2
0.20–0.125	0.281	0.273	97.2	0.008	2.8
0.125–0.074	0.216	0.122	56.5	0.094	43.5
0.074–0.037	0.108	0.035	32.7	0.073	67.3
0.037–0.018	0.114	0.025	21.9	0.089	78.1
0.018–0.009	0.121	0.014	11.6	0.107	88.4
<0.009	0.136	0.006	4.4	0.130	95.6

黎国初、陈毓川等（1984）介绍过如下的物相分析程序：取0.5—1克样品，(1)以1:3 H_2SO_4 30—40ml，微沸，浸取1小时，可溶一些硫化物，一部分硅酸盐及胶态锡；

维普资讯 http://www.cqvip.com

(2)以过氯酸钾全部溶解硫化物，加热溶解黄锡矿；(3)过氧化钠溶解锡石及剩余的硅酸盐。

据杜俊声等（1983）研究滇东南老君山等矽卡岩型锡矿床后认为，锡石锡含量与锡矿石品位及粒度成正消长关系（表33及34）。锡品位越高，锡石粒度也渐粗大，锡石锡比量也越大。在早期矽卡岩中的锡石，往往<10μ，需要用探针扫描才能发现。老君山矿区大量分析和测试结果表明，锡石越细越易被酸溶解；因而"酸溶锡"被认为由非锡石的锡矿物及部分微细粒锡石组成，与理论上认为的锡石不能被酸溶解有矛盾。

十五、几点结论

1.一般来说，随着锡石形成温度由高到低（相应地在空间分布上由内带到外带或由下部到上部），晶体的颜色由深变浅，长宽比由小到大，含铁铌钽等杂质由多变少，晶胞参数c及V由小变大，反射率，硬度由大变小。按照以最少投入获取最佳有效信息的原则，在一般普查评价工作阶段，只要根据锡石的颜色和晶形特征并结合地质背景资料，便可有效地预测锡矿的成因类型，找矿远景及工业利用特性，而不必花大量的费用去作各种昂贵的测试。

2.不同矿区的锡石中所含杂质元素的种类和丰度与矿区地球化学背景有密切关系。

3.褐色锡石的颜色深度与铁含量（及相应的比磁化率）成正比。锡石的多色性可能与铌钽含量密切有关。

4.锡石的单晶粒度，以产于锡石—石英型及锡石—石英—电气石型矿脉的晶洞中者为最大，在滇东南已发现的大晶体重达12公斤，而在锡石硫化物型中的较细小。

5.锡石标型特征研究表明，富锡矿体常是多阶段矿化迭加而成。

6."木锡"是锡石的一种变胶状结构形态，不是独立矿物。"酸溶锡"一词，因无确切含义，建议不再使用。

维普资讯 http://www.cqvip.com

图版说明

图版 1（彩色）

1.白云母（ms）钠长石（ab）化伟晶岩中的锡石（cas）自形晶，云南西盟，正交偏光。

2.伟晶岩锡石的膝状—聚片双晶，具血红—绿黄色多色性。西盟，单偏光。

3.具金刚光泽的锡石与小水晶构成晶洞。西盟，×0.5。

4.与锡石共生的水晶（q）中的NaCl-KCl-气-液多相包体。西盟。

5.锡石的棕色与无色相间的不完全环带构造。西盟，单偏光。

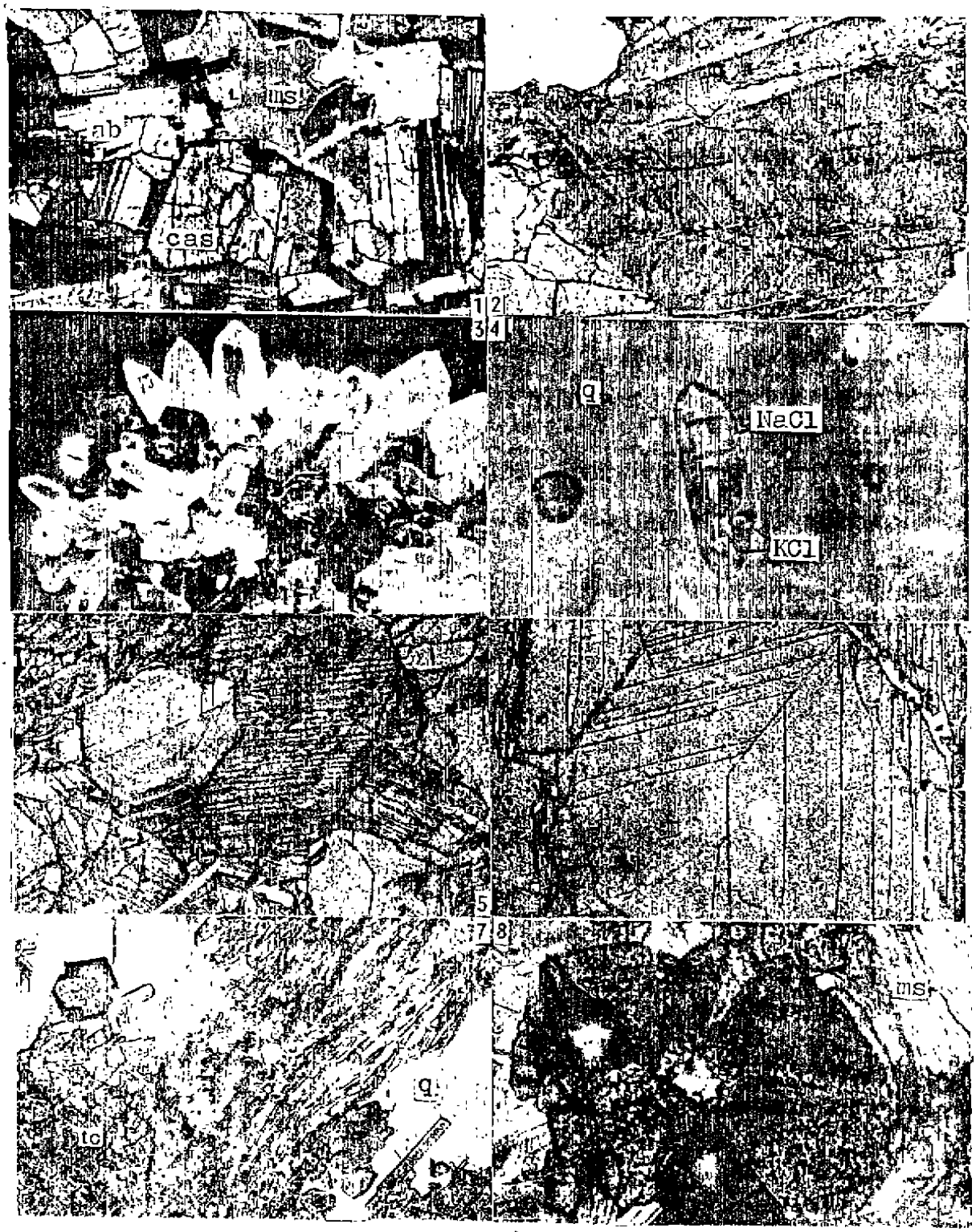
6.锡石的复膝状双晶，注意色带与解理斜交。西盟，单偏光。

7.电英岩中的锡石（左上）具三连晶，早期电气石（to）具棕黄色，与锡石同期形成的电气石具淡绿色。西盟，单偏光。

8.云英岩锡石的六连晶。云南梁河，正交偏光，×125，据郭有智等。

维普资讯 http://www.cqvip.com

图版1(彩色)



维普资讯 http://www.cqvip.com

图版说明

图版 2（彩色）

9.球形放射状锡石（木锡）分布于蛋白石中。云南梁河，正交偏光，×270，据郭有智等。

10.环带状锡石（中心红棕色，边部淡黄色）。云南梁河，单偏光，×60，据黄素碧。

11.电英岩锡石，正方柱锥（110）与（111）聚形，柱面有晶纹，一组解理平行（101）。麻栗坡，15×9.5×7 厘米，3.05 公斤，云南地质博物馆藏。

12.电英岩锡石的正方柱锥体与膝状双晶体连生。云南麻栗坡，云南地质博物馆藏。

13.细粒锡石嵌布于石英（q）、褐铁矿（Ii）中。云南都龙，×250，据昆明冶金研究所。

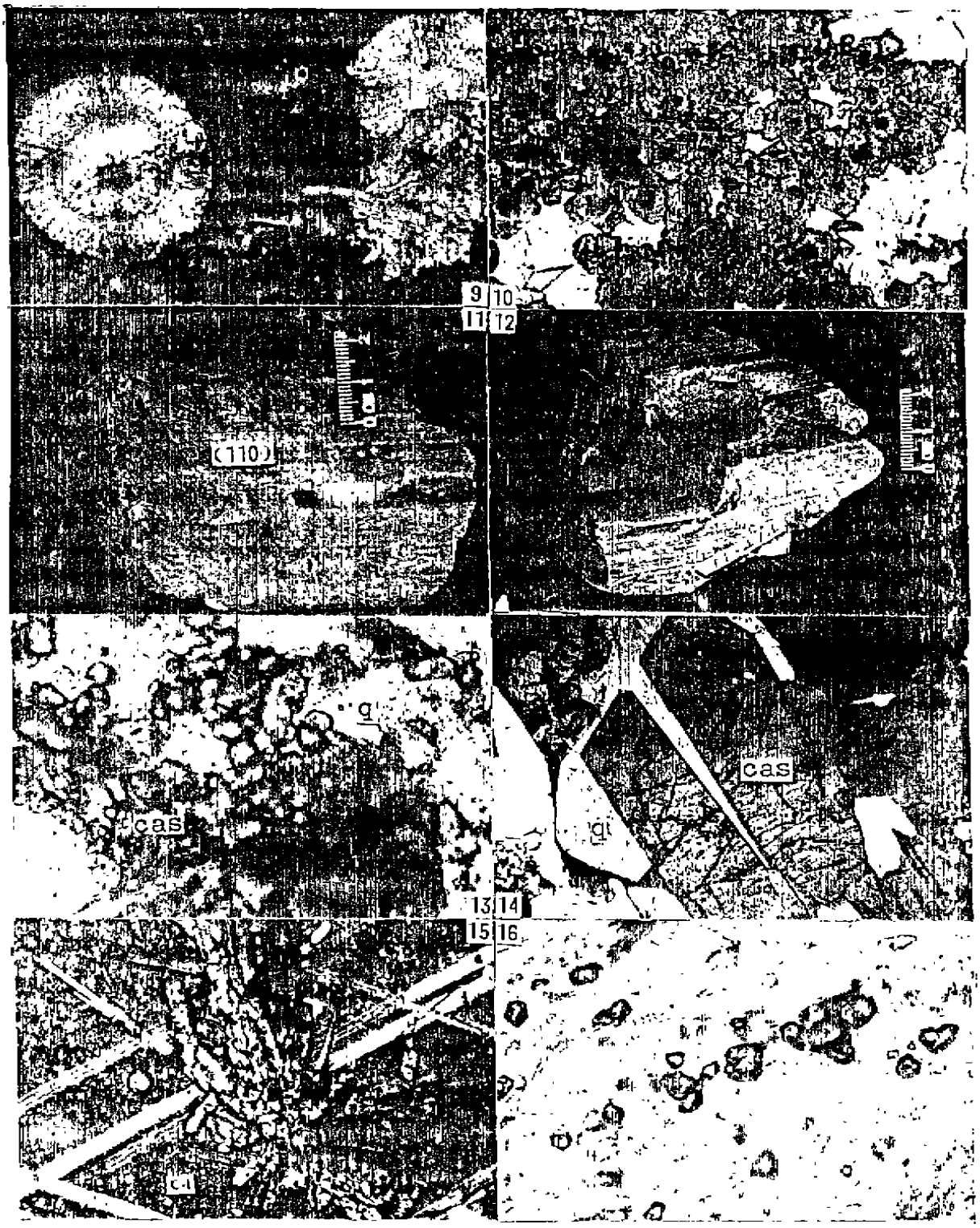
14.环带柱锥状锡石嵌布于石英中，广西大厂，正交偏光，×110，据赵宝琴。

15.放射状锡石分布于方解石（Ca）中。江西太子壁，正交偏光，×400，据昆明冶金研究所。

16.细粒锡石散布于绿泥石化金云母透闪石矽卡岩中。江西彭山，单偏光，×250，据向德芳等。

维普资讯 http://www.cqvip.com

图版2(彩色)



维普资讯 http://www.cqvip.com

图版说明

图版 3

17.正方双锥状锡石，西盟伟晶岩型。

18.锡石（111）锥面不对称发育形成的棱柱状，西盟伟晶岩型。

19.锡石的膝状双晶，云南来利山云英岩型，据郭有智。

20.片状锡石的它形不等粒结构，西盟电英岩型。

21.晶石水晶晶洞中的等轴状锡石晶簇，西盟。

22.等轴粒状锡石（110）面上具晶纹及蚀像，与 21 同一标本。

23.锡石的蚀像，背景为小水晶体，与 21 同一标本。

24.为 23 的放大，示蚀像凹处的阶梯状微晶面。

25.锡石的浮晶，主晶上有蚀像，与 21 同一标本。

26.短柱状锡石柱面上有一组解理近于 // （101）面，云南麻栗坡电英岩型晶洞。

27.锡石（cas）毒砂带云母（tac）型矿石，示带云母叶片自形于锡石，西盟。

28.含锡磁铁矿（mt）石中，微晶锡石呈冰花状分布于磁铁矿粒间的蛇纹石中，云南腾冲，据郭有智。

维普资讯 http://www.cqvip.com

图版3

