

黝铜矿-砷黝铜矿矿物学研究进展

杨利军¹, 许 虹¹, 余宇星¹, 高 燊¹, 贾 慧²

1. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 2. 云南省永平矿业有限责任公司, 云南 永平 672605

摘 要: 黝铜矿-砷黝铜矿系列矿物(Tetrahedrite-Tennantite Series Mineral, TTSM)作为含 Cu、Ag、S、Sb、As、Hg 及少量 Au、Fe、Zn、Cd、Bi、Te、Se 的硫盐矿物广泛存在于世界各地的 Cu、Ag、Au、Pb、Zn 多金属矿床中。为了能够更好的认识该系列矿物,提高矿物中有益元素的回收率,扩大黝铜矿型铜矿床的经济效益,本文对 TTSM 的化学组成和类质同象置换规律,晶胞参数和晶体结构的形变,矿物人工合成和有益元素的浸出试验等研究进展进行了综述。天然 TTSM 矿物一般化学式为: $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Ag}, \text{Cd})_2(\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Te})_4(\text{S}, \text{Se})_{13}$, 其中 S-Se、Sb-As-Bi-Te、Ag-Cu、Cu-Hg-Fe-Pb-Zn-Cd 的类质同象置换相当普遍;TTSM 晶体结构中不同结构位置离子置换规律更多的受限于离子价键,而同一结构位置不同离子的置换除受限于离子价键还受限于该位置空间大小,晶胞参数与离子置换类型和数量密切相关;人工合成实验证实形成 TTSM 矿物的温度范围为 350~540℃,浸出试验证明随反应温度增高、浸出浓度增大、矿物颗粒减小时,TTSM 中有益元素的浸出速率增大。

关 键 词: 黝铜矿-砷黝铜矿;类质同象;晶胞参数;浸出实验

中图分类号: P574 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2012)01-0044-08

Research Progress in Tetrahedrite-Tennantite Minerals

YANG Li-jun¹, XU Hong¹, YU Yu-xing¹, GAO Shen¹, JIA Hui²

1. China University of Geoscience(Beijing), Beijing 100083, China;

2. Yunnan Yongping Mining Co., Ltd., Yongping, Yunnan 672605, China

Abstract: Tetrahedrite-tennantite series mineral (TTSM), an important sulphosalt containing Cu, Ag, S, Sb, As, Hg and a small amount of Au, Fe, Zn, Cd, Bi, Te, Se, exists widely in polymetallic deposits of Cu, Ag, Au, Pb, Zn worldwide. In order to better understand TTSM, to improve the recovery rates of useful elements in minerals and to expand the economic benefits of copper deposit, this paper reviews the related research development of TTSM, such as, chemical composition and isomorphous substitution rules, unit cell parameters and crystal structure deformation, synthetic mineral and leaching tests of useful elements. The general chemical formula of TTSM is $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Ag}, \text{Cd})_2(\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Te})_4(\text{S}, \text{Se})_{13}$, and the isomorphism substitution of S-Se, Sb-As-Bi-Te, Ag-Cu, Cu-Hg-Fe-Pb-Zn-Cd is quite common; Ion exchange law in different structural position of TTSM crystal structure is limited mostly by ion valence bonds, while the exchange law of different ion in the same structural position not only relies on the ion valence bond but also closely relates to dimensional size of the position, unit cell parameters and the type and the number of ion exchange; Synthetic experiments demonstrated the temperature range of TTSM minerals formation is 350—540℃, and leaching experiments proved leaching rate of useful elements increases with raising reaction temperature, increasing leaching concentration and decreasing mineral grains.

Key words: tetrahedrite-tennantite; isomorphism; cell parameters; leaching

黝铜矿-砷黝铜矿系列矿物(Tetrahedrite-Tennantite Series Mineral, TTSM)在绝大多数矿床中均作为脉石矿物或次要矿石矿物出现,且 TTSM 中

含砷量高(7%~9%),因此对该系列矿物的研究没有得到太多的重视。在我国滇西兰坪盆地西缘铜铅锌多金属成矿带中,金满、永平水泄、白龙厂等铜矿

收稿日期:2010-12-24 收到,2011-01-04 改回

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项资助项目(200811011);中国地质调查局地质项目(1212011121083)

第一作者简介:杨利军(1982—),男,硕士研究生,矿物、岩石、矿床学专业。E-mail: woshiyanglijun@qq.com.

床中该系列矿物占主要矿石矿物的 50%~80%，与斑铜矿、黄铜矿、辉铜矿一起构成品位 2%~10% 的中-大型铜矿床。

TTSM, 等轴晶系, $a_0 = 10.34 \times 10^{-10}$ (黝铜矿) $\sim 10.21 \times 10^{-10}$ m (砷黝铜矿)^[1]。单晶常呈四面体 (Tetrahedron), 也可见三角四面体和菱形十二面体, 集合体常成粒状和块状。颜色钢灰—铁黑色。条痕钢灰—铁黑色, 金属—半金属光泽, 不透明, 无解理, 硬度 3~4.5, 性脆, 相对密度为 4.6~5.1, 具弱电性。常产于各种热液矿床及矽卡岩型矿床中, 以中低温热液者居多, 其变种是矿床类型的标志^[1, 2]。

人工合成的端元 TTSM 化学式为: $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ — $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, 但在天然 TTSM 存在普遍类质同象置换现象, 一般化学式为 $(\text{Cu}, \text{Ag})_6\text{Cu}_4(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu},$

$\text{Hg}, \text{Ag}, \text{Cd})_2(\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Te})_4(\text{S}, \text{Se})_{13}$ 。根据国际矿物学协会新矿物及矿物命名委员会的矿物命名原则^[3], 黝铜矿族矿物所含的 Fe、Zn、Hg、Cd、Mn、Pb 等不可作为矿物种的命名元素。因此, TTSM 有以下类型: 黝铜矿 (Tetrahedrite)、银黝铜矿 (Freibergite)、硒黝铜矿 (Hakite)、碲黝铜矿 (Goldfieldite)、硒砷黝铜矿 (Giraudite)、银砷黝铜矿 (Argentotennantite)、砷黝铜矿 (Tennantite)。

TTSM 的结构分子式为^{III} $(\text{Cu}, \text{Ag})_{\text{TRG}6}^{\text{N}} [\text{Cu}_{2/3}(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb})_{1/3}]_{\text{TET}6}^{\text{III}} (\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Te})_{\text{SM}4}(\text{S}, \text{Se})_{13}$ 。相当于每个晶胞有 108 个价电子, 在有 13 个 S 的分子式中, 6 个三角面 (TRG、M1 位置)、6 个四面体 (TET、M2 位置) 和 4 个半金属 (SM) 的位置完全被有关元素的原子所占据 (图 1)。

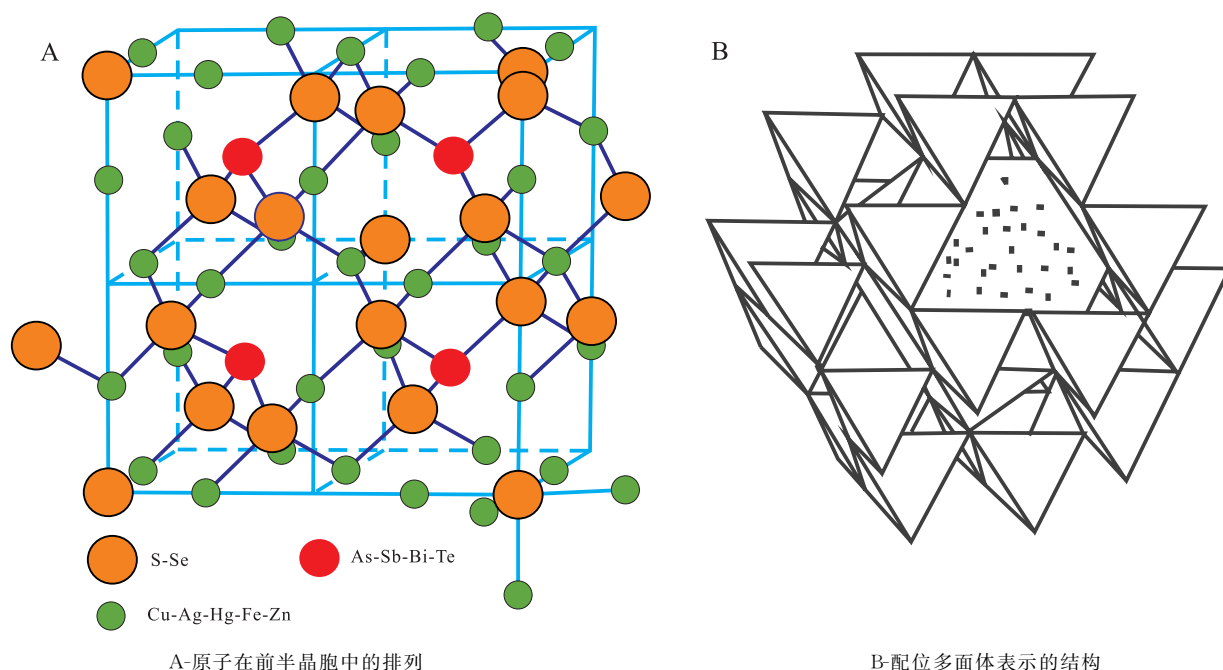


图 1 TTSM 晶体结构 (据文献[2]修改)

Fig. 1 Crystal structure of TTSM(modified after ref. [2])

在不同条件下对 TTSM 的实验室合成, 采用机械研磨+溶液浸出法、细菌吞噬法等对人造和天然 TTSM 矿物进行有用元素的浸出实验, 探讨 Cu、Ag、As、S 等浸出速率的影响因素, 推断 TTSM 矿物形成时的控制因素, 指示 TTSM 矿床成因, 一直是地质学家的研究重点。

1 TTSM 中不同元素类质同象置换及分布规律

1.1 Se 和 S 的相互置换

通过对 1271 个天然 TTSM 和 295 个人工合成

TTSM 电子探针数据的分析指出, 85% 以上的 TTSM 由 13 个 (S+Se) 离子组成^[4], 结束了 TTSM 矿物中有 12 还是 13 个 (S+Se) 的争论。TTSM 中的 S 与 Cu 的含量之间没有必然的相关关系, 但是当 Cu 在化学式中为 10 个结构单位时, S 也达到最大饱和数 13。Se 对 S 的置换规律还不清楚。

1.2 Sb、As、Bi、Te 的置换规律

Sb 和 As 可以形成完全的类质同象置换系列, 置换作用取决于相应的物理化学条件。实验得出 TTSM 中 As 与 Sb 相互置换的能量消耗为 165~250 cal/gfw^[5]。

富含 Bi 的 TTSM 矿物很少见,已发现的化学式中 Bi 的最大值为 2 个结构单位。Bi 在结构位中的置换规律尚不明确^[4, 6]。通过电子探针和 X 射线衍射分析对人工合成的砷黝铜矿研究表明^[7]:当温度达到 350℃ 时,会有 0.8 个离子结构单元的 Bi 进入黝铜矿中,当温度增加到 450℃ 和 520℃ 时,进入结构单元的 Bi 离子达到 1。在实验过程中 Bi 离子的置换作用与 Sb/As 的比例没有相关关系,只随着黝铜矿中 S 逸出的增加而增加。对产自希腊北部 Kapsalina 铜矿区含 Bi-Ag 的 TTSM 研究发现^[8]:砷黝铜矿中当 Bi 的含量达到 1.18%,Ag 达到 1.24%;黝铜矿中当 Bi 的含量达到 2.98%,Ag 达到 2.05%,Bi 与 Ag 成正相关关系。

Te 在 TTSM 中也很少见,其含量可以通过 1:1 置换 Sb 在化学式中达到 3~3.5 个离子^[4, 9]。Te⁴⁺ 对 (Sb, As)³⁺ 的置换有两种方式^[10]: Cu_{10+x}(Cu, Fe, Zn)_{2-x}(Sb, As)_{4-x}Te_x⁴⁺S₁₃, x = 0~2 和 Cu_{12-y}Te_{2+y}(Sb, As)_{2+y}S₁₃, y = 0~2。通过对首次发现于我国广东陆丰中低温热液黄铁矿矿床中的砷黝铜矿、砷砷黝铜矿进行电子探针分析^[11, 12],得出如下的化学式: (Cu_{9.995} Ag_{0.005})₁₀ (Fe_{0.737} Cu_{0.633} Zn_{0.028})_{1.398} (As_{2.165} Sb_{0.484} Te_{1.952})_{4.60} (S_{12.505} Te_{0.405})₁₃; Cu₁₀ (Fe_{0.65} Zn_{0.63} Cu_{0.49})_{1.77} (As_{2.97} Bi_{1.46} Sb_{0.07})_{4.50} (S_{12.8} Te_{0.20})₁₃, 说明 Te 也可以作为阴离子置换 S。

1.3 Cu 在结构位中的分布规律

TTSM 理论化学式为 Cu₁₂Sb₄S₁₃ 和 Cu₁₂As₄S₁₃。大多数天然 TTSM 矿物中仅有 10 个 Cu 离子,有一些小于 10 个,最小可以达到 4 个,含 10 个以上 Cu 离子的不到 12%^[4, 13]。在该结构位上 10 个 Cu 离子的出现是由于其他 Cu 被 Fe 和 Zn 所替代^[14]。而人工合成的 TTSM 矿物所含 Cu 离子有 3~12 个^[4, 15],当含 Cu 达 10、11 或者 12 个时,在其 M1 位置相应应有 4、5 或者 6 个 Cu 离子。

采用 SEM、XRD、EPMA、DTA、EPR 以及 SQUID 方法对黝铜矿中 Cu²⁺ 和 Fe²⁺、Fe³⁺ 离子置换研究表明^[16],当体系中 Cu 含量不足时,铜离子常呈 Cu—Cu 键形成三角面配位出现,而 Fe 离子则随机分布在晶格中。

1.4 Ag 在结构位中的分布规律

TTSM 是 Ag 的主要产出矿物之一。TTSM 中 Ag 含量能达到 0.2%~16%^[17]。在 6 个三角面结构位置可以完全被 Ag 离子所占据,构成 6 个 Ag 的配位方式^[18, 19]。经过统计发现有极少量的样品

可以达到 10 个 Ag 离子,绝大多数都少于 6 个 Ag 离子^[4]。

关于 Ag 在结构中的出现规律至今还存在争议,有人认为 Ag 与 Sb 之间存在明显的相关性^[14, 20, 21],但有人研究发现当 TTSM 结构中去掉一个 As 时,Ag 的含量从 1 到 6 都有可能出现^[4],因此,二者之间的相关关系并不明显。

通过对产自哥伦比亚安蒂奥基亚 El Zencudo 矿床 9 号矿脉 17 个银黝铜矿样品的化学组成研究发现^[22]:银黝铜矿占主要矿石矿物的 10% 左右,其中含 Ag: 1.13%~31.02%, Sb: 22.93%~29.82%, As: 0.06%~2.43%, 根据 Zn/(Zn+Fe), Ag/(Ag+Cu) 和 Sb/(Sb+As+Bi) 的不同比率可以划分出不同类型:高 Ag/(Ag+Cu) 的黝铜矿常与异辉锑铅银矿共生,比率低的没见到这种共生关系。从矿物的共生组合关系来看,在矿体的边缘和核部不存在明显的成分分带,说明在矿质沉淀过程中不发生离子的置换,因此银黝铜矿是成矿的早期阶段就存在的。

1.5 Fe、Zn、Hg、Cd 的置换规律

通过对 Fe、Zn、Hg 与 Sb 的相关关系研究发现,仅有 Hg 与 Sb 有较明显的正相关性^[4]。当结构中含有 10 个 Cu 离子时, Hg 可以达到最大值,随着 Cu 的增加或减少, Hg 都急剧下降,当 Cu 的含量较低时, Hg 与 Ag 存在明显的负相关关系。Hg 与 Fe 成负相关, Zn 与 Sb 成弱正相关关系,含 Hg 高的样品(2 个 Hg、少量 Fe、Zn 及 10 个铜)更接近于黝铜矿端元^[23]。统计发现 TTSM 类质同象置换过程中, (Cu+Ag)/(Zn+Fe) 原子比值为常数 5^[24],借此可检查黝铜矿探针数据的可靠性,但该常数的机理和普遍性意义尚未可知。发现于四川西部金鸡台金矿中的 TTSM^[25],包括含 Fe 砷黝铜矿及含 Zn 砷黝铜矿。研究发现 Ag 和 Cu、Hg 和 (Zn+Fe) 在结构位中的数目呈负相关关系。根据 Hg 在结构式中的离子数量将其分为两类: Hg<1 和 Hg>1; 高汞的黝铜矿一般含 Zn、Fe 少^[26]。

通过对 Fe 与 Ag、Zn 与 Ag 的相关关系研究,发现当含 Ag 小于 2 时, Fe 和 Zn 可以实现对 Ag 的完全置换^[15]。当含 Ag 大于 2 时, Zn 的置换量下降,而 Fe 的置换依然为 1~1.5~2 个。Fe 与 Ag 的正相关关系可能导致 Fe 与 Sb 也成正相关^[27]。当 Fe 离子进入 TTSM 过程中,首先以 Fe³⁺ 进入,然后部分位置由于后期 Fe 的还原作用,形成了 Fe²⁺^[28]。

Cd 与 Zn 及 Hg 的化学性质相似,但由于含 Cd

的 TTSM 数据很少,离子置换的规律性不明显^[4]。

1.6 Sn、Ge、Mn、Pb、Au 的置换规律

通过人工合成含锗、锡的 TTSM 发现^[29]:(Sn, Ge)^{2+/4+} 可以置换结构中二价阳离子(Fe, Zn)²⁺,也可以置换三价阳离子 Fe³⁺,最大置换数为 1.6 个原子单位。关于 TTSM 中含 Mn 的矿物端元很早就有了报道^[30, 31],但是由于数据太少^[4],缺乏代表性,不能说明 Mn 与 Fe、Zn、Hg、Cd 一样存在相似的替代关系。

TTSM 中含 Pb 的报道较少,通过对方铅矿中的 TTSM 包体的离子探针数据显示^[32, 33]:TTSM 中的 Pb 含量与 Sb 的含量有弱相关性。产于希腊爱琴海地区色雷斯和米洛斯岛斑岩铜钼矿床中的 TTSM 含 Pb 可达 10.28%~12.31%^[34],是已发现的 TTSM 中含 Pb 量最高的矿物, Pb²⁺ 呈四面体配位置换 Zn²⁺ 和 Fe²⁺。

对奥地利阿尔卑斯地区产自金矿的 TTSM 的研究发现 TTSM 中也可以含 Au^[35],其含量达 $5 \times 10^{-6} \sim 52.5 \times 10^{-6}$, Au 呈包体包裹于黝铜矿中,并未进入 TTSM 结构中,出现这种情况有两种可能:(1)构造应力作用下形成;(2)含金成矿流体与黝铜矿发生物质交换形成,研究还发现一般砷黝铜矿不含金,而黝铜矿含金量相对较高。

2 TTSM 晶胞参数、晶体结构研究

2.1 晶胞参数研究进展

通过对大量天然和合成 TTSM 数据的分析对比,应用最小二乘法可以拟合出 TTSM 晶胞参数与化学式中离子数之间的对应公式^[4]: $a_0 = \beta_0 + \beta_1 Ag + \beta_2 Fe + \beta_3 Zn + \beta_4 Hg + \beta_5 Sb + \beta_6 Ag^2$ (其中 $\beta_0 - \beta_6$ 分别为:10.211、0.459、0.021、0.017、0.142、0.147、-0.346)。

研究发现含 Zn 砷黝铜矿晶胞参数 $a = 10.222 \times 10^{-10}$, 比黝铜矿 a 值 10.34×10^{-10} 小,比砷黝铜矿 a 值 10.21×10^{-10} 大,是由于矿物中 As 对 Sb 的置换对晶胞参数的影响大于 Zn 对 Cu 的置换^[36]。发现于我国的碲砷黝铜矿、铋砷黝铜矿晶胞参数分别为^[11]: $10.223 \pm 0.0035 \times 10^{-10}$ 、 10.218×10^{-10} , 均大于砷黝铜矿 a 值。

TTSM 晶胞参数 a 值随 Bi 的置换而增加的平均幅度为 $0.011 \times 10^{-10}/1Bi$ 原子^[7]。经人工合成实验^[37],含 Ge⁴⁺ 0.5~0.6 个的砷黝铜矿晶胞参数为 10.186×10^{-10} 。通过对含 Hg 0.32~1.15 的黝铜矿研究发现, a 值从 10.3310×10^{-10} 到 $10.4033 \times$

10^{-10} 不等,晶胞参数的大小以及其晶体结构中 M2 位置的空间大小都与 Hg 含量成线性相关关系^[38]。

对人工合成的砷铜矿矿物(含 0.61 和 1.83 个 Fe 离子)和砷黝铜矿矿物(含 0.10 和 1.23 个 Fe 离子)X 射线同步数据采用全谱拟合(Rietveld)方法进行再处理^[39],在实验加热过程中(从 25~250℃),晶胞参数 a 由 0.02×10^{-10} 增加到 0.04×10^{-10} ,离子间距增加约 0.01×10^{-10} ,有少量置换的热膨胀系数与那些没有发生置换的样品几乎一致,而含 Fe 较多的会随着 Fe 的置换量晶格的热膨胀变小。

2.2 晶体结构研究进展

对于矿物结构中不同位置离子的配位关系及在晶体结构中的分布情况一直是矿物研究的基本问题。Sb 由于具有三倍于四面体空间的键长,所以在富 Ag 的样品中不仅有四面体配位,还有 Ag-Sb 的三角面配位^[40]。同样,Fe 在人工合成砷铜矿中主要出现在四面体位置,但在天然的贫 Ag 富 Fe 砷铜矿中也能形成三角面配位。Fe 离子在立方晶格中能够进入 M2 位,不能进 M1 位^[41],以 Fe 离子含量作为独立变量采用线性回归方法计算得出 M2 位置空间为 0.6×10^{-10} (砷铜矿)~ 0.7×10^{-10} (砷黝铜矿)。

经测定, M1 位置 Cu-Cu 键长为 $2.8 \times 10^{-10} \sim 2.9 \times 10^{-10}$, 距离 Sb-S 三角面距离分别为 $0.56 \times 10^{-10} \times 10^{-10}$ (砷铜矿)和 0.65×10^{-10} (砷黝铜矿)^[39, 41]。在实验加热过程中(从 25~250℃), M1 位置 Cu-Cu 键在 250℃ 分别伸长了 0.1×10^{-10} (砷铜矿)和 0.15×10^{-10} (砷黝铜矿),但是由于整个晶格并没有大的扩张,所以 M1 位置 Cu-Cu 键的扩张系数随温度逐渐降低。

通过电子顺磁共振分析人工合成砷铜矿 Cu₁₂Sb₄S₁₃Cu 的原子分布发现^[42]:当体系中 Cu 离子不足时, Cu 优先分布在晶体结构中的 M1 位。

使用拉曼光谱对 TTSM 进行 As-Sb 置换规律的研究^[43]。发现阴离子团的伸缩和弯曲振动主要表现在波谱的 200 和 400 之间;波谱、谱峰的位置,谱的分布密度和形状都受 Sb/(Sb+As) 的控制。在该实验中观察到 TTSM 存在两个对称伸缩谱,而前人实验中只出现过一个。

3 矿物合成及浸出实验研究

3.1 矿物合成实验进展

TTSM 矿物的合成实验不仅能获得具有普遍研究意义的端元 TTSM 矿物,还可以做为含 TTSM 的矿床形成的温、压计使用。

在 300~355~400~500~540℃ 条件下在 Cu-Sb-S 体系中人工合成黝铜矿^[44], 500~540℃ 都获得了稳定的 TTSM 矿物。在 300~350℃ 条件下合成的黝铜矿不稳定, 易分解为 $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$, 高于 350℃ 就会形成稳定的黝铜矿矿物。通过高温合成实验^[45], 证实 Zn-Fe 对 Cu 的置换后能稳定存在的矿物只有 $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($a=10.833\times 10^{-10}$) 和 $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{1.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($a=10.823\times 10^{-10}$) 两种。通过对人工合成含锗、锡的 TTSM 共 7 种 44 个样品采用电子探针和 X 光粉晶衍射分析发现^[46], 无法合成含锗、锡的纯 As 或者 Sb 的端员矿物。

3.2 有用元素浸出试验

TTSM 矿物有用元素的浸出实验是 TTSM 矿物提高有用元素回收率、增大含 TTSM 矿床的经济效益的首要问题。Correia^[47] 通过高温高压浸出实验获得纯度达到 90% 以上的 TTSM 端元矿物, 可浸出黝铜矿矿物中 70% 的 Cu 和 85% 的 Ag。甫为民等^[48] 对取自我国云南金满脉状铜矿床中的天然黝铜矿在不同物化条件下的浸出特征研究表明: 在酸性条件下, TTSM 主要以氯络合物形式迁出, 而在碱性条件下, 则主要以碳酸的络合物形式迁出; 温度的下降以及 pH 的变化都可以导致黝铜矿大量沉淀。

早期采用硝酸混合溶液研究黝铜矿的浸出过程, 并建立了循环利用浸出液的工艺流程^[49~51]。通过对黝铜矿在 $\text{FeCl}_3\text{-NaCl-HCl}$ 的浸出实验的剩余溶液和固态残余物的 X 光分析, 发现在浸出过程中黝铜矿的硫盐结构发生了裂解^[52], 从而使有用元素溶于浸出液中, 类似实验证明^[53]: 有用元素的浸出速率与 TTSM 中含的 Fe 离子的数量呈正相关。将 TTSM 加入碱性溶液 ($\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH}$) 加温 (120~220℃) 进行实验^[54], 得到的 6 组实验结果表明该方法能提高有用元素的浸出效果。基于环境考虑, 用臭氧+HCl 溶解的方式浸出黝铜矿中的有用元素更为环保^[55]。

通过对 TTSM 的浸出实验进行多年的实验研究^[56~60], 发现黝铜矿经煅烧后的浸出速率明显加快, 15~20 min 开始浸出 Sb, 20~40 min 浸出 As。对 TTSM 进行热解发现, 对 TTSM 先期的研磨只能加快后期矿物热解的速率, 并不能增加矿物的热解数量。通过实验, 可分别在 500℃、620℃ 和 840℃ 获得热解后的斑铜矿和方辉铜矿, 主热解温度范围为: 492~899℃; 采用有机酸对银黝铜矿进行浸出实验表明: 不同粒度的黝铜矿浸出的银金属量与黝铜

矿的粒度呈正相关的线性关系, 而 TTSM 中的 As、Sb 在碱性溶液的浸出率与温度成正相关。后来建立的分步分离铋黝铜矿中 Sb、Bi 和 Cu 的技术为 TTSM 有用元素的综合利用提供了指导。

实验证明^[61]: 通过前期的氧化还原使 Cu 离子从黝铜矿结构中释放, 与溶液反应浸出 Cu。对 TTSM 在碱性硫化钠水溶液里的浸出速率与反应温度、矿物颗粒大小、硫化钠和氢氧化钠浓度等的关系研究表明^[62]: 当反应温度增高、硫化钠和氢氧化钠浓度增大、矿物颗粒减小时, 浸出速率增大。这一结果与 TTSM 在含铁高氯酸性溶液中的浸出实验^[63] 结果一致。

此外, 采用噬矿细菌对 TTSM 进行铜、铋的提取也进行了实验^[64]。通过 8 天的实验过程, 一种假单胞菌属细菌成功的提取出了 1.0% 的铜和 1.6% 的铋。

4 结 论

(1) 天然 TTSM 矿物中 S-Se、Sb-As-Bi-Te、Ag-Cu、Cu-Hg-Fe-Pb-Zn-Cd 的类质同象置换相当普遍。其中 Se 对 S 的置换作用极其有限; Sb 与 As 的完全类质同象置换在 TTSM 中普遍存在; Bi 对 Sb 和 As 的置换最大值能达到 2 个 Bi 离子, Te 对 Sb 的置换可达到 3~3.5 个单位。天然 TTSM 矿物中 Cu 离子以 10 个为主, 含 Ag 可达到 6~10 个, 绝大多数小于 6 个。Fe、Zn、Hg、Cd 和 Mn 除了 Hg 与 Sb 具有一定的正相关关系外, 其余由于含量很少, 离子置换规律还有待于进一步研究。

(2) TTSM 晶体结构中不同位置 (M1、M2、SM) 离子置换规律更多的受限于离子价键的影响, 而同一位置不同离子的置换除受限于离子价键还受限于该位置空间大小。

(3) 晶胞参数值随 As 代替 Sb 而减小, 随 Hg、Ag 代替 Cu 而增大, 因此, TTSM 矿物的晶胞参数的变化要综合考虑不同位置的离子置换 (As/Sb、(Hg+Ag)/Cu 等) 对晶胞参数的贡献; 随温度升高, 晶胞参数和离子半径成有限增加趋势。Fe、Zn、Mn、Cd、Hg、Pb 对 Cu 的替代作用多发生于晶体结构的 M2 位置, 因此, 晶胞参数大小可简单看成与 M2 位置的离子半径和数量成正比。TTSM 晶体结构中由于 Sb 由于具有三倍于四面体空间的键长, 因此常与其他位置的金属阳离子构成较少见三角面配位体。

(4) TTSM 人工合成实验证实形成 TTSM 矿物的温度范围为 350~540℃; 浸出试验证明随反应

温度增高、浸出浓度增大、矿物颗粒减小时, TTSM 中 有用元素的浸出速率增大。

5 存在问题

(1) 对 TTSM 离子置换规律的研究多集中于用电子探针数据基于理论公式进行计算为主, 对天然 TTSM 中离子的置换和就位规律研究还不够, 尤其是结构中不同类型位置的离子替代规律有待于进一步的研究。

(2) 对 TTSM 中晶胞参数随不同位置离子置换对晶胞参数变化贡献还需要进行系统研究; 对晶体结构中不同位置的结晶习性还需进一步研究。

(3) 对 TTSM 的浸出速率研究已经取得了一些成果, 但是对增大浸出率的研究还有待深入。

(4) 国内对 TTSM 的研究较少, 需要进一步加强矿物学研究的深度和广度。

参考文献 (References):

- [1] 李胜荣, 许虹, 申俊峰, 李国武. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 173—174.
Li Shengrong, Xu Hong, Shen Junfeng, Li Guowu. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 173—174. (in Chinese)
- [2] 王璞. 系统矿物学: 上册[M]. 北京: 地质出版社, 1982: 315—318.
Wang Pu. System mineralogy: Early transcendental[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1982: 315—318. (in Chinese)
- [3] 黄典豪. 银多金属矿床中黝铜矿族银硫盐矿物的特征及其意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2000, 19(1): 78—87.
Huang Dianhao. Characteristics of silver sulphosalt minerals of the tetrahedrite group in silver polymetal in deposits and their significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2000, 19(1): 78—87. (in Chinese with English abstract)
- [4] Neil E J, James R C, Donald R J. Compositional trends in tetrahedrite[J]. Canadian Mineralogist, 1986, 24: 385—397.
- [5] Sack R O, Ebel D S. As-Sb exchange energies in Tetrahedrite-tennantite fahlores and bournonite-seligmannite solid-solutions[J]. Mineralogical Magazine, 1993, 57(389): 635—642.
- [6] BomHer H. Mineralogy of the tetrahedrite series[D]. Cincinnati, Ohio: University of Cincinnati, 1964: 33—34.
- [7] Klunder M H, Karup M S, Makovicky E. Exploratory studies on substitutions in the tetrahedrite-tennantite solid solution series Part III. The solubility of bismuth in tetrahedrite-tennantite containing iron and zinc[J]. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Monatshefte, 2003, 4: 153—175.
- [8] Vavelidis M, Melfos V. Bi-Ag-bearing tetrahedrite-tennantite in the Kapsalina copper mineralisation, Thasos island, northern Greece[J]. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen, 2004, 180(2): 149—169.
- [9] Kalbskopf R. Synthese und kristallstruktur von $\text{Cu}_{12}\text{-XTe}_4\text{S}_{13}$, dem tellur-endglied der fahlerze[J]. Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt., 1974, 21: 1—10. (in Germany)
- [10] Shimizu M, Stanley C J. Coupled substitutions in goldfieldite tetrahedrite minerals from the IRIKI mine[J]. Mineralogical Magazine, 1991, 55(381): 515—519.
- [11] 夏学惠, 黄富荣, 刘昌涛. 碲砷黝铜矿在我国的首次发现及其找矿意义[J]. 岩石矿物学杂志, 1995, 14(4): 60—364.
Xia Xuehui, Huang Furong, Liu Changtao. The first discovery of tellurian tennantite in China and its significance to ore prospecting[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1995, (4): 360—364. (in Chinese with English abstract)
- [12] 夏学惠, 刘昌涛, 黄富荣. 铋砷黝铜矿在中国的发现与研究[J]. 矿物学报, 1996, 16(3): 274—277.
Xia Xuehui, Liu Changtao, Huang Furong. The first discovery of bismuth tennantite in China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 1996, 16(3): 274—277. (in Chinese with English abstract)
- [13] Tatsuka K, Morimoto N. Tetrahedrite stability relations in the Cu-Fe-Sb-S system[J]. Mineral, 1977, 62: 1101—1109.
- [14] Charlat M, Levy C, Bull S. Substitutions multiples in series tennantite-tetrahedrite[J]. Mineral. Crist, 1974, 97: 241—250.
- [15] Patrick R A D, Hall A J. Silver substitution into synthetic zinc, cadmium and iron tetrahedrites[J]. Mineral. Mag., 1983, 47: 441—451.
- [16] Di Benedetto F, Bernardini G P, Borriani D, Emiliani C, Cipriani C, Danti C, Caneschi A, Gatteschi D, Romanelli M. Crystal chemistry of tetrahedrite solid-solution: EPR and magnetic investigations[J]. Canadian Mineralogist, 2002, 40: 837—847.
- [17] Nash J T. Geochemical studies in the Park City District; II, Sulfide mineralogy and minor-element chemistry, Mayflower Mine[J]. Economic Geology, 1975, 70(6): 1038—1049.
- [18] Kelbskopf R. Strukturverfeinerung des Freibergits[J]. Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt., 1972, 18: 147—155.
- [19] Wuensch B J. The crystal structure of tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [J]. Z. Krist. 1964, 119: 437—453.
- [20] Peru W, Petersen I. Geochemistry of tetrahedrite and mineral zoning at Casapalca[J]. U. Econ. Geol., 1977, 72: 993—1016.
- [21] Miller J W, Craig J R. Tetrahedrite-tennantite series compositional variations in the Cofer Deposit, mineral district, Virginia, American[J]. Mineral, 1983, 68: 227—234.
- [22] Hernandez A N G, Akasaka M. Ag-rich Tetrahedrite in the El Zancudo Deposit, Colombia: Occurrence, chemical compositions and genetic temperatures[J]. Resource Geology, 2010, 60(3): 218—233.
- [23] Oregon F F F, Ulbricht M E. Compositional variation in mercurian Tetrahedrite-Tennantite from the epithermal deposits of the Steens and Pueblo Mountains, Harney County [J]. Canadian Mineralogist, 2001, 39: 819—830.
- [24] 龙训荣. 黝铜矿化学组成特征研究新进展[J]. 四川地质学

- 报, 1996, 16(3): 287—288.
- Long Xunrong. New research development in characteristics of Tetrahedrite chemical composition[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 1996, 16(3): 287—288. (in Chinese with English abstract)
- [25] Wang X C. Tetrahedrite-group minerals in the Jinjitai gold deposit, western Sichuan[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2000, 74(3): 544—547.
- [26] Grammatikopoulos T A, Roth T, Valeyev O. Compositional variation in Hg-Ag-rich Tetrahedrite from the polymetallic Eskay Creek deposit, British Columbia, Canada[J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 2005, 181(3): 281—292.
- [27] Raabe K C, Sack R O. Growth zoning in Tetrahedrite-Tennantite from the Hock Hocking mine, Alma, Colorado[J]. *Canadian Mineralogist*, 1984, 22: 577—584.
- [28] Makovicky E, Moller S K. Exploratory studies on substitution of minor elements in synthetic Tetrahedrite substitution by Fe, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, V and Pb-Unit-Cell parameter changes on substitution and the structural role of Cu^{2+} [J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 1994, 167(1): 89—123.
- [29] Hansen M K, Makovicky E, Karup-Moller S. Exploratory studies on substitutions in Tetrahedrite-Tennantite solid solution. Part IV. Substitution of germanium and tin [J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 2003, 179(1): 43—71.
- [30] Basu K, Bortnykov N, Mookherjee A, Mozgova N, Svitsov A V, Tsepin A I, Vrublevskaia Z V. Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India. V. The first recorded occurrence of a manganoan fahlore[J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 1984, 149: 105—112.
- [31] Burkhart-Baumann I. Unusual Tennantite from Quiruvilca, Peru. In: *Sulfosalts: Observations and mineral descriptions, experiments and applications* (G. Moh, compiler)[J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 1984, 750. 2s: 64.
- [32] Gasparrini C, Lowell G R. Argentiferous galena from Silver mine, Missouri discredited[M]. *Geol Assoc Can Mineral Assoc Can Program Abstr.*, 1983, 8: A25.
- [33] Lowell G R. Silver-bearing inclusions in “argentiferous” galena from the Silver mine district in southeastern Missouri. Gasparrini[J]. *Can. Mineral.*, 1985, 23: 99—102.
- [34] Vavelidis M, Melfos V. Two plumbian tetrahedrite-tennantite occurrences from Maronia area (Thrace) and Milos island (Aegean sea), Greece[J]. *European Journal of Mineralogy*, 1997, 9(3): 653—657.
- [35] Kucha H, Prochaska W, Stumpfl E F. Tetrahedrite, a novel gold trap and its meaning for gold metallogeny in the Austrian Alps[J]. *Mineral Deposits: Research and Exploration, Where Do They Meet*, 1997, 229—232.
- [36] 张永革, 马新兴, 周英森, 杨国英, 新疆阿舍勒铜矿床中的金, 银类及黝铜矿族矿物研究[J]. *新疆地质*, 1994, 12(4): 333—344.
- Zhang Yongge, Ma Xinxing, Zhou Yingsen, Yang Guoying. Gold, Silver and Tetrahedrite minerals of Ashele copper deposit of Xinjiang[J]. *Xinjiang Geology*, 1994, 12(4): 333—344. (in Chinese with English abstract)
- [37] Hansen M K, Makovicky E, Karup-Moller S. Exploratory studies on substitutions in Tetrahedrite-Tennantite solid solution. Part IV. Substitution of germanium and tin [J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 2003, 179(1): 43—71.
- [38] Foit F F, Hughes J M. Structural variations in mercurian Tetrahedrite[J]. *American Mineralogist*, 2004, 89(1): 159—163.
- [39] Friese K, Grzechnik A, Makovicky E, Balic Zunic T, Karup Moller S. Crystal structures of iron bearing Tetrahedrite and Tennantite at 25 and 250 degrees C by means of Rietveld refinement of synchrotron data[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2008, 35(8): 455—465.
- [40] Charnock J M, Garner C D, Patrick R A D, Vaughan D J. Coordination sites of metals in Tetrahedrite minerals determined by EXAFS[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, 82(2): 279—289.
- [41] Andreassen J W, Makovicky E, Lebech B, Moller S K. The role of iron in Tetrahedrite and Tennantite determined by Rietveld refinement of neutron powder diffraction data [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2008, 35(8): 447—454.
- [42] Di Benedetto F, Bernardini G P, Cipriani C, Emiliani C, Gatteschi D, Romanelli M. The distribution of Cu(II) and the magnetic properties of the synthetic analogue of Tetrahedrite: $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, 32(3): 155—164.
- [43] Kharbishi S, Libowitzky E, Beran A. The effect of As-Sb substitution in the Raman spectra of Tetrahedrite-Tennantite and pyrrargyrite-proustite solid solutions[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2007, 19(4): 567—574.
- [44] Tatsuka K, Morimoto N. Tetrahedrite stability relations in the Cu-Sb-S system[J]. *Economic Geology*, 1977, 72(2): 258—270.
- [45] Sven K M, Makovicky E. Exploratory studies of element substitutions in synthetic tetrahedrite. Part II. Selenium and tellurium as anions in Zn-Fe tetrahedrites[J]. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1999, 9: 385—399.
- [46] Hansen M K, Makovicky E, Karup M S. Exploratory studies on substitutions in Tetrahedrite-Tennantite solid solution. Part IV. Substitution of germanium and tin[J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 2003, 179(1): 43—71.
- [47] Correia M J N, Carvalho J R, Monhemius A J. Study of the autoclave leaching of a tetrahedrite concentrate[J]. *Minerals Engineering*, 1993, 16(11): 1117—1125.
- [48] 甫为民, 李峰, 颜文. 黝铜矿研究综述[J]. *地质科技情报*, 1993, 12(4): 63—68.
- Fu Weimin, Li Feng, Yan Wen. A summary of researchs on

- Tetraheolrite-Tehnantite minerals[J]. Geological Science and Technology Information, 1993, 12 (4) : 63—68. (in Chinese with English abstract)
- [49] Havlik T, Skrobjan M, Kammel R. The leaching behaviour of Tetrahedrite concentrate in nitrate solution[J]. Metall. , 1998, 52(4): 210—213.
- [50] Havlik T, Ivanova Z, Dvorscikova J, Kammel R. Extraction of copper and antimony from Tetrahedrite by acid oxidative leaching[J]. Metal. , 1999, 53. (7—8): 390—394.
- [51] Havlik T, Kammel R. Procedure for selective copper recovery from Tetrahedrite[J]. Metal. , 2000, 54(1—2): 26—29.
- [52] Correia M J N, Carvalho J R, Monhemius A J. The leaching of tetrahedrite in ferric chloride solutions[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57(2): 167—179.
- [53] Correia M J, Carvalho J, Monhemius J. The effect of tetrahedrite composition on its leaching behaviour in FeCl_3 -NaCl-HCl solutions[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2): 185—195.
- [54] Frohlich L, Miklos V. Leaching of As, Sb and Hg from Tetrahedrite concentrate in the Na_2S medium at increased temperatures[J]. Metalurgija, 2001, 4(4): 213—218.
- [55] Ukasik M, Havlik T. Effect of selected parameters on Tetrahedrite leaching by ozone[J]. Hydrometallurgy, 2005, 77(1—2): 139—145.
- [56] Balazp P, Sekula F, Jakabsky S, Kammel R. Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite[J]. Minerals Engineering, 1995, 8(11): 1299—1308.
- [57] Balaz P, Briancin J, Turcaniova L. Thermal-decomposition of mechanically activated tetrahedrite[J]. Thermochemica Acta, 1995, 249: 375—381.
- [58] Balaz P, Ficeriova J, Sepelak V, Kammel R. Thiourea leaching of silver from mechanically activated Tetrahedrite[J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1—3): 367—377.
- [59] Balaz P, Kammel R, Havlik T, Achimovicova M, Stevulova N. Hydrometallurgical treatment of calcined tetrahedrite concentrate[J]. Metal. , 1997, 51(7—8): 386—389.
- [60] Balaz P, Achimovicova M. Selective leaching of antimony and arsenic from mechanically activated tetrahedrite, jamesonite and enargite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 81(1): 44—50.
- [61] Grez P, Schrebler R, Henriquez R, Cisternas R, Orellana M, Cordova R. Characterization of natural Tetrahedrite/aqueous solution system by electrochemical techniques[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009, 628(1—2): 134—143.
- [62] Awe S A, Samuelsson C, Sandstrom A. Dissolution kinetics of tetrahedrite mineral in alkaline sulphide media[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1—4): 167—172.
- [63] Riveros P A, Dutrizac J E. The leaching of tennantite, tetrahedrite and enargite in acidic sulphate and chloride media[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2008, 47(3): 235—244.
- [64] Strasser H, Burgstaller W, Schinner F. Copper and antimony extraction from tetrahedrite-containing dolomite by heterotrophic bacteria[J]. Geomicrobiology Journal, 1990, 8(2): 109—117.

(上接第 37 页)

- [13] 芮宗瑶, 黄崇珂, 齐国明, 徐珏, 张洪涛. 中国斑岩型铜(钼)矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 1—333.
- Rui Zongyao, Huang Chongke, Qi Guoming, Xu Yu, Zhang Hongtao. Porphyry copper (molybdenum) deposits of China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1984: 1—333. (in Chinese)
- [14] Ribbe P H. Feldspar mineralogy reviews in mineralogy[J]. Washington D. C. : Mineralogical Society of America, 1983, 2(2): 18—77.
- [15] Baskin Y. Observation on heat-treated authigenit microcline and albit crystals[J]. Geology, 1956, 64: 219—224.
- [16] Christie O H J, Falkum T, Ramberg L B, Thoresn K. Petrology of the Grimstad granite 1: Petrography, geochemistry, crystallography of alkali feldspars and genesis [M]. Norges Geol. Undersk. , 1970: 265.
- [17] Barrer R M, Hinds L. Hydrothermal synthesis of potash feldspar in the range 195-200°C [J]. Nature, 1950, 166—167.
- [18] Marmo V. Granite Petrology and the granite problem[M]. Elsevier: Pub Co, 1971: 161—222.
- [19] Goldsmith J R, Laves F. The microcline stability [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1954, 5: 1—19.
- [20] 陈文明, 盛继福, 钱汉东. 西藏玉龙斑岩铜矿含矿斑岩体钾长石斑晶的有序度及成因探讨[J]. 岩石学报, 2006, 22(4): 1017—22.
- Chen Wenming, Sheng Jifu, Qian Handong. Degrees of ordering and origin of K-feldspar phenocrysts in a mineralized porphyry of the Yulong porphyry copper deposit Tibet[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(4): 1017—22. (in Chinese)
- [21] Yoder H S, Eugster H P. Phlogopite synthesis and stability rang[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1954, 6(1): 157—155.
- [22] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 胶东乳山金矿田成因矿物学[M]. 地质出版社, 1996: 1—116.
- Li Shengrong, Chen Guangyuan, ShaoWei, Sun Daisheng. Genetic mineralog of Jiaodong Rushan gold field[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1996: 1—116. (in Chinese)