

复杂硫盐矿物—辉锑锡铅矿、圆柱锡矿实验研究

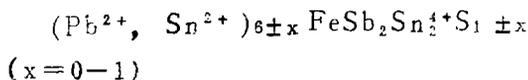
李九玲

(地质矿产部矿床地质研究所)

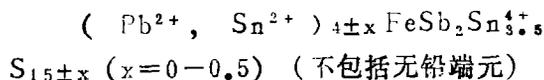
作者以硫化物合成实验手段为主,配合X射线粉晶衍射及反光显微镜鉴定、穆斯鲍尔谱价态分析、高温差热分析,并密切结合对天然矿物辉锑锡铅矿、圆柱锡矿的成分分析、矿物共生组合及天然矿物加热实验研究,成功地合成出辉锑锡铅矿和圆柱锡矿,研究了其中元素代换规律,解决了矿物学中这组复杂硫盐矿物长期以来悬而未决的一些问题,得到以下几点关键性突破。

(1) 确定了辉锑锡铅矿和圆柱锡矿的化学组成,它们是由不同的硫锑酸根-硫锡酸根(Sn^{4+})以及二价铅、锡、铁组成的硫盐矿物。

辉锑锡铅矿的化学式为



圆柱锡矿的化学式为



(2) 首次明确指出辉锑锡铅矿以及另两个矿物硫锑锡铁铅矿和Potosiite同属 Pb^{2+} - Sn^{2+} 代换所形成的辉锑锡铅矿固溶体系列。当然,富铅辉锑锡铅矿只能在低温或热液条件下被合成出来,不包括在600℃固溶体范围之内。

(3) 实验确定了辉锑锡铅矿、圆柱锡矿及其有关矿物(相)共生组合与硫分压及

元素浓度比例之间的关系。随硫分压增加依次出现辉锑锡铅矿与硫锡矿、硫锡铅矿或方铅矿共生→辉锑锡铅矿→辉锑锡铅矿和圆柱锡矿共生→圆柱锡矿→圆柱锡矿与斜方硫锡矿或六方硫锡矿的共生。实验还证明 Sb_2S_3 含量高时,辉锑锡铅矿不稳定,会生成脆硫锑铅矿为主的共生组合。通过以上实验中出现的共生组合与自然界产出的辉锑锡铅矿有关的共生组合的对比,指出了我国大厂和玻利维亚锡石硫化物矿床形成的硫分压及锑浓度条件的差别。

(4) 首次确定Fe-Sn-Sb-S体系内无铅辉锑锡铅矿、无铅圆柱锡矿以及铁锑斜方硫锡矿等三个四元相的存在、特征及相的关系,这一认识对研究含铁的含锡硫盐矿物有一定指导意义。

(5) 通过对辉锑锡铅矿和圆柱锡矿的研究,作者明确指出含锡复杂硫盐中 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 在结构中的不同作用,并强调 Sn^{4+} 作为络阴离子格架组成部分的重要性和特殊性。例如, $\text{Pb}_4\text{Sn}_{3.5}\text{FeSb}_2\text{S}_{13.5}$,亦可表示为 $5.5(\text{PbS}, \text{SnS}) - 2\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3(\text{FeS})$,是辉锑锡铅矿固溶体中的一员,相当于天然矿物硫锑锡铁铅矿,而合成物 $\text{Pb}_4\text{Sn}_{3.5}\text{FeSb}_2\text{S}_{16}$ 即 $4(\text{PbS}, \text{SnS}) - 3.5\text{SnS}_2 - \text{Sb}_2\text{S}_3(\text{FeS})$ 则为圆柱锡矿固溶体中的一员。两者具同样的金属含量比例,差

别只在于硫的含量不同。尽管Fe、Sb、Sn均为变价元素，但作者所合成之辉锑锡铅矿已经穆斯鲍尔谱分析证明其中Sb为三价，Fe绝大多数为二价，硫含量的差别体现于锡的价态。显然是四价锡比例的变化引起了硫酸盐中络阴离子根的变化，组成了不同形式的络阴离子根格架，从而导致晶体结构的变化，形成了结构相异的辉锑锡铅矿和圆柱锡矿。和硫酸根-硫酸根结合的阳离子 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 之间的代换则保持各自基本结构不变，分别形成两个固溶体系列。

一般说来，对硫酸盐矿物都惯于用 MS 和 X_2S_3 按不同比例组合研究其晶体化学问题。本文作者提出对含锡复杂硫酸盐应看作为 $MS-MS_2-X_2S_3$ 按不同比例组合而成。 MS 内 M 可以由不同元素互相取代，如 Pb^{2+} - Sn^{2+} ， MS_2 内 M 也可以由不同元素完全或不完全取代，如 Sn^{4+} 、 Ge^{4+} (?)； X_2S_3 内 X 也可以由不同元素取代，如 As^{3+} - Sb^{3+} -

Bi^{3+} 等。如前所述，像辉锑锡铅矿、圆柱锡矿可以由 M 内部元素代换而形成复杂的固溶体系列。但是 $MS-MS_2-X_2S_3$ 之间比例的变化则形成了辉锑锡铅矿和圆柱锡矿两种没有代换关系的矿物系列。

根据上述代换规律可以对辉锑锡铅矿和圆柱锡矿固溶体深入研究。例如 As^{3+} - Sb^{3+} - Bi^{3+} 的代换是否会形成含As、含Bi的辉锑锡铅矿固溶体系列矿物，也许已经发现但还没有被认识。 Sn^{4+} 和 Ge^{4+} 的代换也可能形成含锗的辉锑锡铅矿和圆柱锡矿。这些认识对硫酸盐矿物的发现及研究均具先行意义。已发现有含锌的辉锑锡铅矿， Zn 和 Fe 的代换也值得进一步研究。除等价类质同象代换外，在辉锑锡铅矿和圆柱锡矿内还存在着其它复杂的代换关系。所有这类研究都将为这两种复杂硫酸盐矿物的结构及晶体化学进一步研究提供重要依据。

(上接150页) 偏铁质，一般含Ni，上部基性程度最低。随着构造运动，上、中部岩浆溢出，形成中基性岩浆岩，下部岩浆形成超基性岩体(包括矿体)。本区的中基性变质岩和超基性变质岩(包括矿体)的原岩可能就是岩浆分异、先后溢出的产物。岩浆作用晚期，挥发分、碱质进一步富集，岩体发生自变质作用，包括蛇纹石化作用。然而就本区来说，这种以蛇纹石化为主的自变质作用的影响能否如此深远是值得探索的。

(3) 区域变质作用 岩体、矿体和岩体围岩都遭受区域变质作用。岩体围岩属角闪岩相，局部向麻粒岩相过渡(690—780℃)。超基性岩体(包括矿体)在高温下结晶，据单辉石地质温度计，温度为920℃。显然两者的变质程度不协调，很可能是它们对区域变质敏感程度不同。920℃也可能代表超基性岩的结晶温度。

(4) 蛇纹石化 岩体形成在前，区域变质发生在后，如果自变质形成大量的蛇纹石，那么很难想像这些蛇纹石经历高级角闪岩相而不产生任何影响。因此，作者认为蛇纹岩是区域变质作用后次生交代的产物。岩(矿)体与围岩是玄武岩浆深部分异、不同阶段活动的产物。故为岩浆矿床，只是后期热液作用叠加，区域变质及蛇纹石化作用改造，使其物质成分复杂化。通过矿物学、岩石学、稀土元素等研究，认为矿体、岩体及其围岩是同源岩浆分异，不同阶段活动的产物，故为岩浆矿床。推定原生岩石类型有橄榄岩类、辉石岩类和角闪石岩类，不存在大理岩。矿石类型主要有橄榄石磁铁矿、辉石磁铁矿、角闪石磁铁矿和过渡类型，不存在原生碳酸盐磁铁矿石类型。根据成因研究，枣林、营街及矿区东南的陈厂、出山一带可能是远景区。