

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

# 广西大厂锡石-硫化物多金属矿田中 辉铋锡铅矿矿物学研究

黄民智 吴功保 陈毓川 唐绍华

(中国地质科学院 矿床地质研究所)

本文对中国广西大厂锡石-硫化物多金属矿田中辉铋锡铅矿进行了产出地质条件,共生组合及其形成条件的研究,并通过化学成分、X 光粉晶衍射、晶胞参数测定及其晶体结构模式, $^{119}\text{Sn}$  和  $^{57}\text{Fe}$  穆斯堡尔谱研究,初步确定大厂辉铋锡铅矿属富铅端员的“正常”辉铋锡铅矿,其中锡和铁均为  $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ 。晶体结构是由两套无公度的晶格组成,具 8C 型一维超结构。

辉铋锡铅矿是一种复杂的硫盐类矿物,早在十九世纪末即已被发现,经众多学者研究积累了大量资料,但由于该矿物的复杂性,迄今仍存在着许多矿物学方面的问题,特别是它的晶体结构,结晶化学,Sn、Fe 价态及其配位关系,以及其矿物共生组合,形成条件等,仍是当前国际矿物学者们热衷探讨的内容之一。

广西大厂锡石-硫化物多金属矿田,以产出种类繁多的硫盐矿物而著称<sup>[1]</sup>。其中辉铋锡铅矿早已有过报道<sup>[2-4]</sup>。该矿物产于长坡矿床的中上部碳质泥灰岩及扁豆体状灰岩的 NE 向裂隙中或顺层脉中,一般分布在矿体外侧。矿脉中主要矿物形成顺序为:锡石、石英→黄铁矿、铁闪锌矿、黄锡矿→辉铋锡铅矿、硫锡铅矿→硫铋铅矿<sup>[1]</sup>。方解石形成时间较长,从大量硫化物形成晚期开始至硫铋铅矿结束。方解石均一温度  $128-326^\circ\text{C}$ <sup>1)</sup>,  $\delta^{13}\text{C}$  值为  $-8.3\text{‰}$ <sup>2)</sup>,  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $+15.1\text{‰}$ <sup>2)</sup>, 计算所得  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  值为  $+4.93\text{‰}$ 。辉铋锡铅矿爆裂温度为  $180^\circ\text{C}$  左右<sup>1)</sup>。 $\delta^{34}\text{S}$  值为  $-3.1\text{‰}$ <sup>2)</sup>。

现将大厂辉铋锡铅矿矿物学研究论述如下,其间,我们将该矿物与已积累有系统资料的同族矿物——圆柱锡矿进行相应的对比。

## 一、矿物形态及物理性质特征

辉铋锡铅矿沿 {100} 面发育呈薄板状、片状、常可弯曲。集合体呈块状、放射状。颜色呈钢灰色,条痕灰黑色、金属光泽,解理 {001} 完全。测得显微硬度值  $\text{VHN}_{(10)}$  为  $58^3)$ , 比重值为  $5.88-5.90^4)$ 。具挠性及延展性,但无弹性。

1) 中国地质科学院矿床地质研究所,李荫清、陈伟十测定。

2) 中国地质科学院矿床地质研究所,白瑞梅测定。

3) 矿物显微硬度值是采用 IITM-1 型显微硬度计测定五次以上所得之平均值。

4) 矿物比重是采用 JN-A 型精密扭力天秤,在四氯化碳中测定三次以上所得之平均值。

本文 1985 年 2 月收到,8 月改回,罗正华编辑。

在反光显微镜下,其反射色为白色带浅灰色,具微弱双反射。显非均质性,偏光色浅灰色带淡棕至暗灰色。多呈板状、纤维状或羽毛状晶体集合体,可见挠曲现象。沿 {100} 面有平行 b、c 轴两组条纹,平行 c 轴较粗,平行 b 轴细密。

对大厂辉锑锡铅矿进行了反射率及色度的测定<sup>1)</sup>,测得的反射率色散值及颜色指数列于表 1。并作反射率色散曲线图(图 1)。图中,辉锑锡铅矿在单色光波长 400—700nm 之间, R'g 与 R'p 差值在 1.6—3.2% 之间,视觉反射率差值为 2.63%,由于其间差值极小,因而反射率极不明显。其颜色浓度极低,因而反射色为白色带浅灰色。

表 1 辉锑锡铅矿反射率色散值及颜色指数  
Tab. 1 Reflectivity dispersion value and colour indices of franckeite

| 项 目<br>Term                             | 波 长<br>(nm)          | R'g    | R'p    |
|-----------------------------------------|----------------------|--------|--------|
| 反射率色散值<br>Reflectivity dispersion value | 400                  | 37.5   | 35.3   |
|                                         | 440                  | 38.4   | 36.3   |
|                                         | 480                  | 38.4   | 36.3   |
|                                         | 500                  | 37.8   | 36.2   |
|                                         | 520                  | 37.5   | 34.3   |
|                                         | 546                  | 37.1   | 34.1   |
|                                         | 589                  | 36.4   | 34.0   |
|                                         | 620                  | 35.1   | 32.6   |
|                                         | 640                  | 33.1   | 30.1   |
|                                         | 660                  | 33.1   | 30.1   |
|                                         | 700                  | 31.4   | 29.0   |
| 颜 色 指 数<br>Colour indices               | 视觉反射率 RV             | 36.67  | 33.94  |
|                                         | 色度坐标 x               | 0.3193 | 0.3239 |
|                                         | y                    | 0.3245 | 0.3278 |
|                                         | 颜色主波长 λ <sub>t</sub> | 584    | 585    |
|                                         | 颜色纯度 Re              | 0.0683 | 0.062  |

注: 测定者: 中国地质科学院矿床地质研究所邹星 Determined by Zou Xing, IMG, (AGS)。

二、化学组成特征

辉锑锡铅矿主要由 Pb、Sn、Fe、Sb、S 及少量 Ag 组成,其化学成分分析(电子探针分析,由中国地质科学院矿床地质研究所陈克樵、王文瑛测定)结果列于表 2。

从表中可见,主元素 Pb、Sn、Fe、Sb、S 含量变化不大。经计算得到大厂辉锑锡铅矿化学式可写成: Fe<sub>0.93</sub>[(Pb<sub>5.92</sub> Ag<sub>0.17</sub>)<sub>Σ=6.09</sub>Sn<sub>2.03</sub>]<sub>Σ=8.12</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>14.01</sub>。简化式: Pb<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>FeSb<sub>2</sub>S<sub>14</sub>。而李锡林等<sup>[4]</sup>根据化学成分计算所得化学式: Pb<sub>4.3</sub>Sn<sub>1.6</sub>Fe<sub>0.53</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>11.55</sub>, 简化式: Pb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>12</sub>。

圆柱锡矿-辉锑锡铅矿族矿物在 Pb-Sn-Sb-S 系列中是一族复杂而罕见的硫盐矿物,它们常共生产出。1893 年 Frenzel<sup>[5,6]</sup>对玻利维亚的圆柱锡矿给出的分子式近于 Pb<sub>6</sub>Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>15</sub>,

1) 采用 MPV-3 型显微光度仪进行,实验条件: 玻片反射器,物镜 20 倍,目镜 10 倍,以该光度仪所附的碳化硅为标准,误差 ±2%。

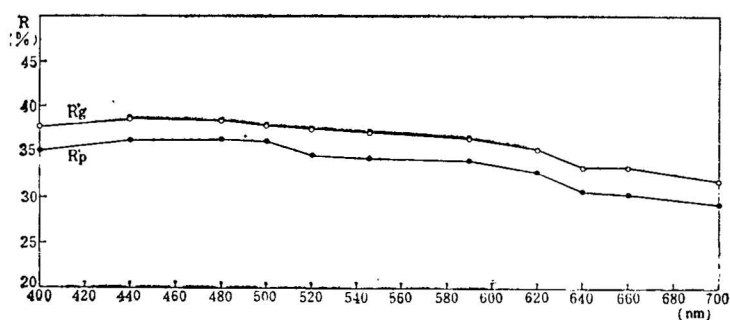


图 1 辉锑锡铅矿反射率色散曲线

Fig. 1 Reflectivity dispersion curves of franckeite

表 2 大厂辉锑锡铅矿电子探针分析结果(重量%)

Tab. 2 Microprobe analyses of franckeite from Dachang (wt.%)

|     | Pb    | Ag   | Fe   | Sn    | Zn    | Cu   | Sb    | As   | S     | 总计     |
|-----|-------|------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|--------|
| 1   | 53.63 | 0.94 | 2.46 | 11.83 | —     | —    | 10.81 | 0.04 | 19.91 | 99.62  |
| 2   | 53.71 | 0.76 | 2.45 | 12.09 | —     | —    | 10.66 | 0.06 | 20.11 | 99.84  |
| 3   | 52.61 | 0.95 | 2.34 | 11.48 | 0.01  | 0.03 | 11.87 | 0.00 | 20.32 | 99.61  |
| 4   | 55.20 | 0.69 | 2.20 | 10.22 | —     | 0.02 | 10.46 | 0.31 | 19.71 | 99.81  |
| 5   | 54.99 | 0.78 | 2.25 | 10.47 | 0.02  | —    | 10.02 | 0.24 | 20.18 | 98.95  |
| 6   | 55.35 | 0.73 | 2.10 | 10.32 | —     | 0.01 | 10.48 | 0.26 | 20.12 | 99.37  |
| 7   | 55.05 | 0.80 | 2.42 | 10.49 | 0.01  | —    | 10.14 | 0.16 | 19.82 | 99.87  |
| 8   | 54.66 | 0.77 | 2.33 | 10.37 | 0.01  | 0.02 | 10.54 | 0.33 | 20.16 | 99.19  |
| 9   | 54.53 | 0.70 | 2.46 | 10.80 | —     | 0.01 | 10.96 | 0.04 | 20.19 | 99.69  |
| 10  | 55.23 | 0.87 | 2.35 | 10.73 | 0.03  | 0.03 | 10.63 | 0.11 | 20.17 | 100.15 |
| 11  | 55.64 | 0.82 | 2.38 | 10.31 | —     | 0.03 | 10.99 | 0.04 | 19.84 | 100.05 |
| 12  | 56.20 | 0.75 | 2.14 | 10.10 | —     | 0.01 | 10.30 | 0.13 | 19.89 | 99.61  |
| 平 均 | 54.73 | 0.80 | 2.32 | 10.77 | 0.001 | 0.02 | 10.65 | 0.13 | 20.04 | 99.46  |

且含微量 Fe 和 Ag 等杂质。1904 年 Prior 建议圆柱锡矿、辉锑锡铅矿分子式分别为  $Pb_3Sn_4Sb_2FeS_{14}$  和  $Pb_3Sn_3Sb_2FeS_{14}$  (或  $Pb_4.5Sn_2.5Sb_2FeS_3$ )。以后的研究者对它们的化学成分,特别是其中 Fe 的含量及存在形式有过较多的讨论。由于大部分分析资料中均含有一定量的 Fe<sup>[5]</sup>,因而确认 Fe 在其中的存在。对于 Fe 的存在形式,早期研究者倾向于作为其中的杂质存在。以后, Makovsky (1974) 和 Mozgova 等 (1975)<sup>[6]</sup> 根据研究结果,指出 Fe 是晶格中的一部分,并提出了相应的化学成分式:  $(Fe)Pb_3Sn_4Sb_2S_{14}$  (圆柱锡矿) 和  $(Fe)Pb_3Sn_3Sb_2S_{14}$  (辉锑锡铅矿)。

Мозгова 等 (1975)<sup>[7]</sup> 对玻利维亚的 Poopo 和 Huanuni 矿区以及苏联外贝加尔的 Смирновское 与 Покаинское 和雅库特的 Депутатское 矿区的样品进行了研究,将 Pb-Sn-Sb-S 系列矿物称为圆柱锡矿-辉锑锡铅矿族,并依  $[(Pb, Ag)_2S + SnS_2]/Sb_2S_3$  和  $(Pb + Ag)/Sn$  划分为圆柱锡矿、锑辉锑锡铅矿、“正常”辉锑锡铅矿和低锑辉锑锡铅矿四个系列。现将大厂辉锑锡铅矿与 Mozgova 等 (1975)<sup>[7]</sup> 资料列表 3 及作图 2 进行对比。

表 3 圆柱锡矿-辉锑锡铅矿系列矿物成分对比表

Tab. 3 Comparison of mineral compositions of the cylindrite-franckeite series

| 序 号<br>No. | 化 学 式<br>Formulae                                                                 | n       | m       | k         | $\frac{\text{Pb} + \text{Ag}}{\text{Sn}}$ | $\frac{(\text{Pb}, \text{Ag}_2)\text{S} + \text{SnS}_2}{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ | 产地<br>L |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|-----------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1          | $\text{Fe}[(\text{Pb}, \text{Ag})_n\text{Sn}_m]_{7-7.5}, \text{Sb}_2\text{S}_k$   | 3.1—3.3 | 3.9—4.3 | 14.8—15.8 | 0.8—0.9                                   | 7—7.5                                                                           | 1.2     |
| 2          | $\text{Fe}[(\text{Pb}, \text{Ag})_n\text{Sn}_m]_{6.5-7.5}, \text{Sb}_2\text{S}_k$ | 3.6—4.8 | 2.5—3.4 | 13.0—14.3 | 1.0—1.9                                   | 6.5—7.5                                                                         | 3.4     |
| 3          | $\text{Fe}[(\text{Pb}, \text{Ag})_n\text{Sn}_m]_{7.8-8.5}, \text{Sb}_2\text{S}_k$ | 5.7—6.0 | 2.0—2.4 | 13.8—16.2 | 1.2—3.0                                   | 7.5—8.5                                                                         | 5.6     |
| 4          | $\text{Fe}[(\text{Pb}, \text{Ag})_n\text{Sn}_m]_{8.5-9.5}, \text{Sb}_2\text{S}_k$ | 4.8—6.7 | 2.4—4.0 | 15.1—17.0 | 1.2—2.8                                   | 8.5—9.5                                                                         | 7.8     |
| 5          | $\text{Fe}[(\text{Pb}, \text{Ag})_n\text{Sn}_m]_{8.2}, \text{Sb}_2\text{S}_k$     | 6.09    | 2.03    | 14.01     | 3.0                                       | 8.12                                                                            | 9       |

注：1.圆柱锡矿(cylindrite)；2.辉锑锡铅矿(antimony-rich franckeites)；3.“正常”辉锑锡铅矿(“normal” franckeites)；4.低锑辉锑锡铅矿(antimony-poor franckeites)；5.大厂辉锑锡铅矿(franckeite from Dachang)。L. 产地,见图 2 说明 (location cf. explanation of fig. 2)

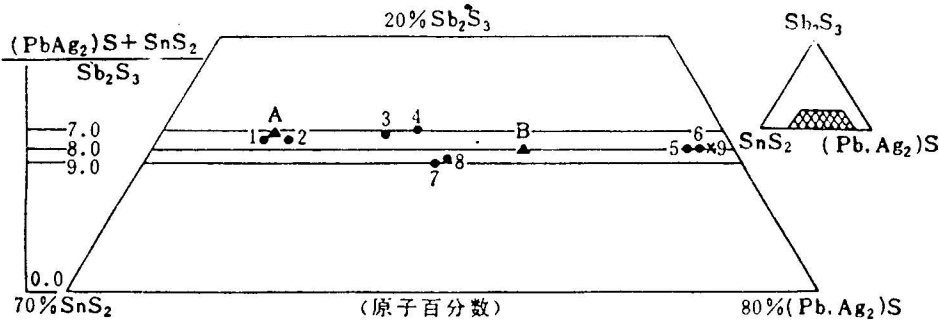


图 2 圆柱锡矿-辉锑锡铅矿系列成分图

Fig. 2 Composition diagram of the cylindrite-franckeite series

A、B 分别为理论的圆柱锡矿和辉锑锡铅矿成分 (A、B-theoretical composition of cylindrite and franckeite)；1、2、3、4、产自玻利维亚 Пооро 矿区 (Пооро, Bolivia)；5、产自苏联 Покаянское 矿区 (Pokainskoye, USSR)；6、7、8、产自苏联 Смирновское 矿区 (Smirnovskoye, USSR)；9. 产自中国大厂 (Dachang, China)

上述对比研究可见,大厂辉锑锡铅矿的化学成分与苏联的 Покаянское 和 Смирновское 矿区所产辉锑锡铅矿成分相似,属 Pb 端员“正常”辉锑锡铅矿。

Sachdev 和 Chang(1975)<sup>[5]</sup> 以成分为  $\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$  合成了辉锑锡铅矿,将以往学者忽略了 Fe 引入到成分中,成功地完成了在成分上可疑的辉锑锡铅矿的人工合成,并指出只有含 Fe 的样品才能合成辉锑锡铅矿。大厂辉锑锡铅矿成分简化式  $(\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{FeSb}_2\text{S}_{14})$  与其合成的成分式  $(\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{FeSb}_2\text{S}_{14})$  相比,Fe 含量均稳定在 2.10—2.46% 区间,Pb 与 Sn 量有所差异,两者中 Sn 的价态是不尽相同的,合成样中  $\text{Sn}^{4+}$  与  $\text{Sn}^{2+}$  比例为 2:1,从大厂辉锑锡铅矿成分式推断其中 Sn 全为  $\text{Sn}^{4+}$ ,这在后面的穆斯堡尔谱实验中得到了证实。

三、X 射线粉晶衍射

测得大厂辉锑锡铅矿 X 射线粉晶衍射数据(工作条件：阳极  $\text{CuK}\alpha$ ，电压 50kV，电

流 40mA, 单色滤波器,  $1^\circ(2\theta)/\text{分}$ , 以石英为内标)与 JCPDS 标准数据对比列于表 4。

表 4 大厂辉锑锡铅矿与同族矿物的 X 射线粉晶衍射对比表

Tab. 4 Comparison of X-ray powder diffraction data between the franckeite (Dachang) and analogous minerals

| 圆柱锡矿<br>Cylindrite       | 辉锑锡铅矿 (A)<br>Franckeite(A)    | 辉锑锡铅矿 (B)<br>Franckeite(B) | 辉锑锡铅矿(合成)<br>Franckeite<br>(Synthetic) | 辉锑锡铅矿<br>Franckeite<br>玻利维亚<br>(Poopo, Bolivia) | 辉锑锡铅矿<br>Franckeite<br>中国 大厂<br>(Dachang, China) |
|--------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $d(10^{-10}\text{m})$ RI | $d(10^{-10}\text{m})$ RI      | $d(10^{-10}\text{m})$ RI   | $d(10^{-10}\text{m})$ RI               | $d(10^{-10}\text{m})$ RI                        | $d(10^{-10}\text{m})$ RI                         |
| 5.80 45                  | 8.56 25<br>5.73 25<br>4.30 50 | 4.35 40                    | 5.86 16<br>4.35 45                     | 5.85 16<br>4.34 24                              | 5.75 1<br>4.34 2<br>3.81 3                       |
| 3.90 90                  |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
| 3.85 100                 |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
| 3.73 45b                 |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
| 3.47 55                  | 3.44 100                      | 3.49 80                    | 3.46 97                                | 3.46 92                                         | 3.47 5                                           |
| 3.39 10                  |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
| 3.33 20                  |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
| 3.16 45                  | 3.11 50                       | 3.18 10                    | — —                                    | 3.13 100                                        | 3.18 3                                           |
| 3.06 65                  |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
| 2.927 20                 | 2.91 100                      | 2.91 100                   | 2.93 25                                | 2.91 24                                         | 2.92 5                                           |
| 2.885 100                | 2.86 100                      |                            | 2.89 100                               | 2.87 86                                         | 2.80 10                                          |
| 2.849 65                 | 2.82 100                      |                            | 2.85 33                                | — —                                             | 2.85 5                                           |
| 2.786 45                 |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
| 2.485 10b                |                               |                            |                                        |                                                 | 2.51 1                                           |
| 2.324 10b                | 2.36 50                       |                            | — —                                    | — —                                             | 2.37 4                                           |
| 2.194 10                 | 2.22 50                       |                            | — —                                    | — —                                             |                                                  |
| 2.146 10b                |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
| 2.044 65                 | 2.05 75                       | 2.07 30                    | — —                                    | — —                                             | 2.07 5                                           |
| 2.026 65                 |                               |                            |                                        |                                                 |                                                  |
|                          | 1.89 25<br>1.81 50            | 1.93 10<br>1.84 30         | — —<br>— —                             | 1.90 33<br>— —                                  | 1.92 6<br>1.81 3                                 |
| 粉晶图标准数据卡 (JCPDS)         |                               |                            | Sachdev 和 Chang (1975) <sup>[7]</sup>  |                                                 | 本文 (Text)                                        |

注: A. Antimony-rich franckeites; B. "Normal" franckeites and antimony-poor franckeites.

表 4 中,辉锑锡铅矿(包括圆柱锡矿)的粉晶衍射图上,在  $2.86-2.91(10^{-10}\text{m})$  处都有最强一线。表 4 中辉锑锡铅矿可分为 A、B 两种类型<sup>[7]</sup>, 锑辉锑锡铅矿属 A 型,“正常”辉锑锡铅矿和低锑辉锑锡铅矿属 B 型。两类型粉晶衍射图基本相似,但 A 型在  $3.44(10^{-10}\text{m})$  处所出现的强线,在 B 型中于  $3.49(10^{-10}\text{m})$  处出现,即 A 型中相应的强线反映在 B 型中表现出 d 值向稍有增大的方向移动,这可能是体现在成分上的细微差别,至于这些类似现象是否反映矿物结构或超结构上的差别,只能有待于辉锑锡铅矿的晶体结构问题全面解决后进一步证实。仅从 X 射线粉晶衍射数据对比(表 5) 结果,可以确定大厂辉锑锡铅矿属“正常”辉锑锡铅矿。

#### 四、晶胞参数测定<sup>1)</sup>

对大厂辉锑锡铅矿样品, 用迴摆法(摄取  $//b$  和  $//c$  迴摆的迴摆图), 华盛顿法(摄取  $3h0l$ 、 $h1l$ 、 $h2l$ 、展开图)、旋进法(摄取  $3h0l$ 、 $hk0$  旋进图)进行单晶分析。(照相条件:  $CuK\alpha$ , Ni 滤波器, 40kV, 100mA。转靶 X 射线发生器)。

该矿物晶体有两套衍射点, 表明晶体是由两套无公度的晶格组成, 一套具有假四方结构(简称 T 格子), 另一套具有假六方结构(简称 H 格子), 两套格子各具有亚晶胞与超晶胞没有公共的超晶胞, 称为无公度混层结构。T 格子具有 PbS 型结构, 每一 T 层是由四层原子组成, H 格子具有  $SnS_2$  结构, 每一 H 层是由两层 S 夹一层 Sn 所组成。大厂辉锑锡铅矿是由三层假四方 (T) 格子和一层假六方 (H) 格子相间而成, 两种层之间有电荷联系, 但无公共的晶胞。大厂辉锑锡铅矿晶体结构模式与圆柱锡矿晶体结构<sup>[8]</sup>比较见图 3 和图 4。图 3 和图 4 中, 在假六方 (H) 层中, 金属位置用小圆圈表示, 硫的位置用大圆圈表示。在假四方 (T) 层中, 圆圈代表金属层位置, 而硫的位置(黑点)不很肯定。图 4 中, 阴影部分表示成阶梯位置, 假六方格子和假四方格子  $b$  轴长分别为  $3.6(10^{-10}m)$  和  $5.8(10^{-10}m)$ 。实心圆圈表示  $y \sim \frac{1}{2}$ , 空心圆表示  $y \sim 0$ 。

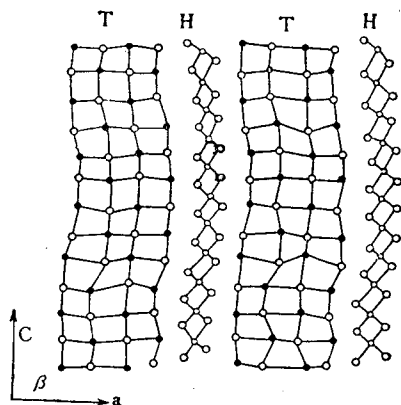


图 3 大厂辉锑锡铅矿晶体结构沿  $b$  轴投影模式示意图

Fig. 3 Model projection of the crystal structure of franckeite from Dachang along the  $b$  axis. of three layers of pseudotetragonal lattice with a layer of pseudo hexagonal one)

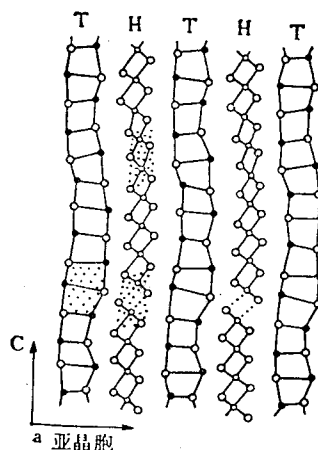


图 4 圆柱锡矿晶体结构沿  $b$  轴投影图

Fig. 4 Projection of the crystal structure of cylindrite along the  $b$  axis.

一个假六方(八面体)层H的真晶胞C的大小(6个亚晶胞)和0.5个假四方(方铅矿型)层T的真晶胞C的大小(6.5个亚晶胞)

A full true-cell C dimension (6 subcells) of the pseudohexagonal (octahedral) layer H and half of the true cell C dimension (6.5 subcells) of the pseudotetragonal (galena-like) layer T are depicted edge-on (after Makovicky, 1974)

1) 由武汉地质学院北京研究生部彭志忠、韩照信提供。

由于该矿物晶体结构比较不规则,因而所有单晶照片上的衍射点十分弥散,仅能求出近似的晶胞参数:

假四方亚晶胞 ( $T_{\text{假}}$ ) 晶胞参数:

$$T_{\text{假}} a = 17.27 \pm 0.05(10^{-10}\text{m}) \quad b = 5.80 \pm 0.02(10^{-10}\text{m}) \quad c = 5.89 \pm 0.02(10^{-10}\text{m})$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 93.5 \pm 0.2^\circ \quad \gamma = 90^\circ$$

假六方亚晶胞 ( $H_{\text{假}}$ ) 晶胞参数:

$$H_{\text{假}} a = 16.90 \pm 0.07(10^{-10}\text{m}) \quad b = 3.67 \pm 0.02(10^{-10}\text{m}) \quad c = 6.33 \pm 0.02(10^{-10}\text{m})$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 95.5 \pm 0.2^\circ \quad \gamma = 90^\circ$$

假四方格子单位晶胞 ( $T_{\text{真}}$ ) 晶胞参数

$$T_{\text{真}} \quad a = 17.27 \pm 0.05(10^{-10}\text{m}) \quad b = 5.80 \pm 0.02(10^{-10}\text{m})$$

$$c = (5.89 \times 8) = 47.12(10^{-10}\text{m})$$

$$\alpha = 90^\circ \quad \beta = 93.5 \pm 0.2^\circ \quad \gamma = 90^\circ$$

以上假四方格子单位晶胞为 P 心格子,而假四方和假六方亚晶胞均为 A 心格子。其劳埃对称为  $C_{2h}$ , 衍射符号为  $2/mA^-/-$ , 可能空间群为  $A2/m$ ,  $A2$  或  $Am$ 。

据以上对大厂辉锑锡铅矿晶胞参数初步测定结果,与 Н. И. Органова(1980)<sup>[9]</sup> 对辉锑锡铅矿测定的假四方格子单位晶胞参数为:

$$T_{\text{真}} \quad a = 17.29; \quad b = 5.79; \quad c = (5.83 \times 6) = 34.98(10^{-10}\text{m})$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta = 90.28^\circ$$

其对比结果可见,辉锑锡铅矿假四方格子的一维超结构至少有 6C 和 8C 两种类型,大厂辉锑锡铅矿属 8C 型超结构。

## 五、X 射线粉晶衍射数据指标化

由于长期以来,辉锑锡铅矿的结构问题未能得到较好解决,因而在最新的 JCPDS 卡片上的某些谱线未给指标化或错给指标化,例如 012, 200, 220, 024, 404, 036, 033 等。本次指标化<sup>1)</sup>是根据以上所测得的大厂辉锑锡铅矿两格子 ( $T$ 、 $H$ ) 亚晶胞进行的,例如表中 d 值为 3.11 的一强谱线用假四方格子亚晶胞不能指标化,用假六方格子亚晶胞指标为 111。其它结果均列于表 5 中。

## 六、 $^{119}\text{Sn}$ 和 $^{57}\text{Fe}$ 穆斯堡尔谱研究

对大厂辉锑锡铅矿进行了  $^{119}\text{Sn}$  和  $^{57}\text{Fe}$  穆斯堡尔谱研究。实验条件如下:仪器为 Elscint 的 AME-50 型穆斯堡尔谱仪。三角波驱动。记录道数 512。用  $\alpha\text{-Fe}$  箔标定 Fe 谱、Sn 谱的速度增量和 Fe 谱的零速度,用  $\text{SnO}_2$  标定 Sn 谱的零速度。 $^{119}\text{Sn}$  放射源强度约为 4mci,基体为  $\text{CaSnO}_3$ , Sn 谱样品厚度约为 5mg 自然锡/ $\text{cm}^2$ ,基线计数达  $2.71 \times 10^6$  次; $^{57}\text{Co}$  放射源强度约为 45mci, Pd 基体, Fe 谱样品厚度约为 1mg/ $\text{cm}^2$  自然铁,基线计数

1) 大厂辉锑锡铅矿粉晶数据测量,是用国产 JF-1 型晶体分析仪, ZF57.3-1 型粉末照相机,相机直径 57.3mm,  $\text{CuK}\alpha$ 。工作条件:管压 40kV,管流 100mA,转靶 X 射线发生器。

表 5 辉锑锡铅矿 X 射线粉晶数据指标化

Tab. 5 Index spend of X-ray powder diffraction data of franckeite

| 实测数据                  |               | JCPDS 卡数据             |               | 按 $T_{\Delta}$ 指标化 |          | 按 $H_{\Delta}$ 指标化 |          |
|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|--------------------|----------|--------------------|----------|
| $d(10^{-10}\text{m})$ | $I/I_1$ (十分制) | $d(10^{-10}\text{m})$ | $I/I_1$ (百分制) | $d_{\text{计算}}$    | $hkl(T)$ | $d_{\text{计算}}$    | $hkl(H)$ |
| 8.30                  | 1             | 8.56                  | 25            | 8.62               | 200      | 3.089              | 111      |
| 5.40                  | 1             | 5.73                  | 25            | 5.75               | 300      |                    |          |
| 4.30                  | 4             | 4.30                  | 50            | 4.31               | 400      |                    |          |
| 3.43                  | 10            | 3.44                  | 100           | 3.45               | 500      |                    |          |
|                       |               | 3.11                  | 50            |                    |          |                    |          |
| 2.91                  | 1             | 2.91                  | 100           | 2.90               | 020      | 2.80               | 600      |
|                       |               |                       |               | 2.94               | 002      |                    |          |
| 2.86                  | 10            | 2.86                  | 100           | 2.86               | 120      |                    |          |
|                       |               |                       |               | 2.87               | 600      |                    |          |
|                       |               |                       |               | 2.87               | 102      |                    |          |
|                       |               | 2.82                  | 100           |                    |          | 2.34               | 112      |
|                       |               | 2.36                  | 50            |                    |          |                    |          |
| 2.15                  | 1             | 2.22                  | 50            |                    |          | 1.573              | 122      |
| 2.02                  | 5             | 2.05                  | 75            | 2.06               | 022      |                    |          |
|                       |               |                       |               | 2.04               | 122      |                    |          |
| 1.91                  | 5             | 1.89                  | 25            | 1.917              | 322      |                    |          |
| 1.82                  | 5             | 1.81                  | 50            | 1.823              | 131      |                    |          |
|                       |               |                       |               | 1.836              | 031      |                    |          |
|                       |               |                       |               | 1.831              | 422      |                    |          |
|                       |               |                       |               | 1.739              | 522      |                    |          |
|                       |               |                       |               | 1.740              | 331      |                    |          |
|                       |               |                       |               | 1.737              | 313      |                    |          |
| 1.575                 | 2             |                       |               |                    |          |                    |          |
| 1.437                 | 5             |                       |               | 1.445              | 140      |                    |          |
| 1.300                 | 2             |                       |               | 1.302              | 124      |                    |          |
| 1.015                 | 2             |                       |               | 1.300              | 042      |                    |          |

测试者: 武汉地质学院北京研究生部韩照信 (Determined by Han Zao Xin, Wuhan College of Geology)。

达  $1.49 \times 10^7$  次。用 Teillet 劳伦兹拟合程序在日立 M-160-II 型计算机上解谱。参与拟合的道数为 240。Sn 谱和 Fe 谱的拟合优度 ( $\chi^2$ ) 分别为 241 和 308, 均达到了“好的拟合”。

本矿样的  $^{119}\text{Sn}$  和  $^{57}\text{Fe}$  穆斯堡尔谱(室温)分别示于图 5 与图 6。图中小黑点为计数实验点, 包络线为拟合曲线。在图的上部用短线标出各组分谱四极双峰的峰位。拟合所得穆斯堡尔参数列于表 6。

由图 5 可见,  $^{119}\text{Sn}$  谱由两套组分谱组成。已知  $\text{Sn}^{2+}\text{IS}$  值的分布范围为 2.3—4.1mm/S,  $\text{Sn}^{4+}$  的分布范围约为 0—2.0mm/S<sup>[6]</sup>。据此可以判定大厂辉锑锡铅矿不含二价锡, 图 5 的两组分谱均属四价锡, 分别与两种结晶学位置相对应。其中组分谱(1)被指派给该矿物假四方结构中的  $\text{Sn}^{4+}$ , 该  $\text{Sn}^{4+}$  占据有较大畸变的八面体位(配位数  $N=6$ )。组分谱(2)被指派给假六方结构中的  $\text{Sn}^{4+}$ , 其配位八面体比较规则 ( $N=6$ )。由百分面积(表 6)求出  $\text{Sn}^{4+}$  在假四方与假六方结构中的离子数分别为 0.68 与 1.35。

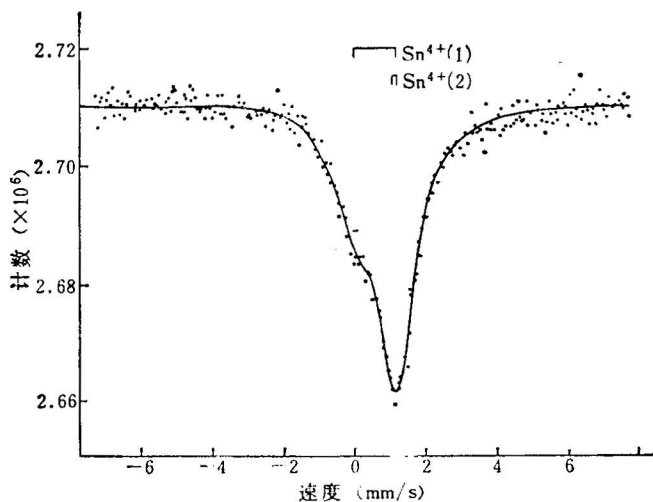
表 6 大厂辉锑锡铅矿  $^{119}\text{Sn}$  和  $^{57}\text{Fe}$  谱的穆斯堡尔参数Tab. 6 Parameters of  $^{119}\text{Sn}$  and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum for the franckeite from Dachang

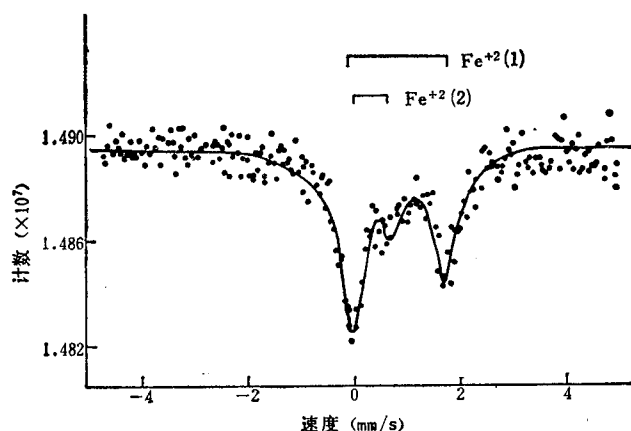
|                   | 组分谱<br>Component<br>spectrum | 价 态<br>Oxidation<br>state | 配位数<br>Coordination<br>number | IS*<br>(mm/S) | QS<br>(mm/S) | $\Gamma$<br>(mm/S) | 面积(%)<br>Area | 指 派<br>Assignment         |
|-------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------|--------------|--------------------|---------------|---------------------------|
| $^{119}\text{Sn}$ | (1)                          | $\text{Sn}^{4+}$          | 6                             | 0.52          | 1.24         | 1.13               | 33.26         | 假四方结构<br>pseudotetragonal |
|                   | (2)                          | $\text{Sn}^{4+}$          | 6                             | 1.12          | —**          | 1.66               | 66.74         | 假六方结构<br>pseudo-hexagonal |
| $^{57}\text{Fe}$  | (1)                          | $\text{Fe}^{2+}$          | 6                             | 0.83          | 1.85         | 0.53               | 68.12         | 假四方结构<br>pseudotetragonal |
|                   | (2)                          | $\text{Fe}^{2+}$          | 6                             | 0.35          | 0.70         | 0.57               | 31.88         | 假六方结构<br>pseudo-hexagonal |

\*  $^{119}\text{Sn}$  的同质异能位移 (IS) 相对于  $\text{SnO}_2$ ,  $^{57}\text{Fe}$  的 IS 相对于  $\alpha\text{-Fe}$  (Isomer Shift (IS) of the  $^{119}\text{Sn}$  is relative to  $\text{SnO}_2$ , IS of  $^{57}\text{Fe}$  is relative to  $\alpha\text{-Fe}$ ); \*\* 该四级分裂 (QS) 数值很小, 远小于半高宽 ( $\Gamma$ ) 的一半, 所以在拟合中已难以分辨, 不能给出精确值 (The value of the quadrupole splitting (QS) is much less than half of the width, therefore the doublet is hardly be resolved in the fitting to provide accurate value of QS)。

由图 6 可知, 该矿物的  $^{57}\text{Fe}$  谱也含有两套组分谱。没有观察到  $\text{Fe}^{3+}$  的存在。图 6 的组分谱 (1) 比组分谱 (2) 具有较大的 IS 与 QS 值, 它们分别与高自旋  $\text{Fe}^{2+}$  和低自旋  $\text{Fe}^{2+}$  相对应。已知  $\text{SnS}_2$  结构中  $\text{Me-S}$  键较之  $\text{PbS}$  结构中  $\text{Me-S}$  键有更强的共价性, 因而更适宜低自旋  $\text{Fe}^{2+}$  的进入。因此图 6 中组分谱 (1) 与 (2) 被分别指派给假四方与假六方结构中八面体位上的  $\text{Fe}^{2+}$ 。求出  $\text{Fe}^{2+}$  在该两结构中的离子数分别为 0.63 和 0.30。

以上是通过穆斯堡尔谱测试所提供的初步信息。穆谱的深入研究可进一步阐明辉锑锡铅矿的精细结构, 包括类质同象替代、化学键性、配位体状况和阳离子占位分布等; 结合

图 5 大厂辉锑锡铅矿  $^{119}\text{Sn}$  穆斯堡尔谱 (室温)Fig. 5 The  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectrum of the franckeite from Dachang (at room temperature)

图 6 大厂辉锑锡铅矿  $^{57}\text{Fe}$  穆斯堡尔谱(室温)Fig. 6 The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum of the franckeite from Dachang (at room temperature)

X 射线结构分析, 可计算出该矿物完整的晶体化学式。有关研究成果正整理成文另行报道。

## 七、大厂辉锑锡铅矿形成条件简析

从以上矿物学研究结果表明, 大厂辉锑锡铅矿应属富铅端员的“正常”辉锑锡铅矿, 在矿脉中与硫锡铅矿为一平衡的共生组合, 据前已述及的产出地质环境及其在矿脉中与锡石和其它硫化物相互演化关系可见, 含矿溶液随着温度的降低, 硫的活度适当加强, 富含 Pb、Sb 的中、低温热水溶液对早期形成的锡石和铁闪锌矿等硫化物进行溶蚀反应, 当含矿溶液中金属离子浓度大致在  $(\text{Pb} + \text{Ag})/\text{Sn}$  相当于 3 左右,  $\text{SnS}_2/\text{FeSb}_2\text{S}_4$  相当于 2 的范围内, 其中  $\text{Sn}^{4+}$  与 Pb、Sb、S 结合形成富铅的、正常含锑的辉锑锡铅矿, 此时溶液中被还原了的少量  $\text{Sn}^{2+}$  与 Pb、S 结合形成少量的硫锡铅矿。对这一自然界矿物共生组合形成条件的分析, 与人工合成实验研究的结果极为吻合<sup>[1]</sup>。在含矿溶液演化的最后阶段, 聚集起来的富 Pb、Sb 溶液形成硫锑铅矿而告终。

综上所述, 大厂辉锑锡铅矿是在一个特定的物理化学条件下形成的富铅端员的“正常”辉锑锡铅矿, 其简化分子式为  $\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$ 。其中 Sn、Fe 分别为  $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ 。晶体结构是由两套无公度的晶格组成, 具 8C 型一维超结构。由于形成这一矿物及其共生组合所需要的特殊物理化学条件较为少见, 因而仅在局部地段富集。

本文在研究过程中得到长坡矿区张平和大厂矿务局刘佑希、赵汝松、何琨元、廖望喜等同志的帮助和支持, 室内工作得到彭志忠教授和陈克樵、王文瑛、李荫清、陈伟十、韩照信、黄家山、张建洪等同志指导和协助, 在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] 黄民智、陈毓川、唐绍华、李祥明、陈克樵、王文瑛, 1985, 广西大厂长坡锡石-硫化物矿床硫盐矿物系列及其共生组合的研究。中国地质科学院, 矿床地质研究所所刊, 第 2 号, 第 110—145 页。

- [2] 李锡林, 庄东臣, 1959, 广西 215 矿区锡石硫化物矿床中硫盐矿物的初步研究. 地质科学, 第 8 期, 第 236—240 页。
- [3] 任英忱, 1963, 我国铅锌矿床中的硫盐矿物及其共生关系. 地质学报, 第 43 卷第 2 期, 第 171—181 页。
- [4] 李锡林, 章振根, 1980, 广西某矿田中硫盐矿物的再研究. 地球化学, 第 2 期, 第 172—185 页。
- [5] Sachdev, S. C. and Chang, L. L. Y., 1975, Phase relations in the system tin-antimony-lead sulfide and the synthesis of cylindrite and franckeite. *Econ. Geol.* Vol. 70, No. 6, pp. 1111—1122.
- [6] Taylor, R. G., 1979, *Geology of tin deposits*, pp. 353—361. Elsevier Scientific publishing Company.
- [7] Мозгова, Н. Н., Боробаев, Ю. С. И Свешников, О. Ю., 1975, Новиеданные о франкеите и шминдрите. докл. АН. СССР. том. 220, No. 1, С. 191—194.
- [8] Мозгова, Н. Н., органова, Н. И. И Торшков, А. И., 1976, О структурном сходстве инкаита С франкеитом. докл. АН СССР. том. 228, No. 3, С. 705.
- [9] Органова, Н. И., дмитрик, А. И. И лапутина, И. П. 1980, О структуре франкеита, Геохимия. Минералогия.
- [10] Li Jialing, 1984, Franckeite syntheses and heating experiments, *Neues Jahrbuch. Miner. Abh.* 150.1, pp. 45—50.

## MINERALOGICAL STUDY OF THE FRANCKEITE FROM THE DACHANG CASSITERITE-SULPHIDE POLYMETALLIC ORE FIELD, GUANGXI

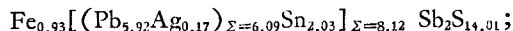
Huang Minzhi, Wu Gongbao, Chen Yuchuan, and Tang Shaohua

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences*)

### Abstract

The franckeite from Dachang Occurs in the NE-trending fractures in the marls and mega-lenticular limestone on the outer flank of the upper veinlet-type tin orebodies in the Changpo ore deposit. This particular mineral is present in the form of thin tabular aggregate within the coarse-crystalline calcite veins. The evolutionary sequence of minerals in the veins is: cassiterite, quartz-pyrite, marmatite, stannite-franckeite, teallite-zenkenite. The duration of precipitation of calcite is relatively long, starting from the late stage of the formation of sulphides and ending with the formation of franckeite. Uniform temperature of calcite ranges from 128°C to 326°C with a mean temperature of 221°C. The  $\delta^{13}\text{C}$  value is  $-8.3\text{‰}$  the  $\delta^{18}\text{O}$  value is  $+15.1\text{‰}$ , and the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  is  $+4.93\text{‰}$ . The explosion temperature of franckeite is 180°C, the  $\delta^{34}\text{S}$  value is  $-3.1\text{‰}$ .

The formula of chemical composition of the particular mineral is:



with its simplified formulabbeing as:  $\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$ . Judging from its chemical composition (Tables 2&3; Fig.2) and X-ray powdery-crystalline diffractometry (Table 4), this mineral belongs to a "normal" franckeite of the leadrich end members. Its crystal incoherent structure is composed of two sets of non-share crystal lattices; i.e., of mutual penetration of three layers of pseudo-tetragonal lattice(T) and one layer of pseudo-hexagonal lattice(H) (Fig.3), with its superstructure being of 8C type. The Mossbauer spectroscopic studies of  $^{119}\text{Sn}$  and  $^{57}\text{Fe}$  show that Sn and Fe occur in the mineral in the form of  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  with no  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  being observed.

The formation of the lead-rich franckeite-teallite association represents a specific sulphide activity and a rather low oxygen fugacity; the concentration of metallic ions in the liquid is evinced by the  $(\text{Pb} + \text{Ag})/\text{Sn}$  ratio of 3 and by the  $\text{SnS}_2/(\text{FeS} + \text{Sb}_2\text{S}_3)$  ratio of 2, suggesting a relative alkaline reducing environment. The ore-containing fluid represents moderate-to low-temperature hydrothermal solution formed by mixing post-granitic-magmatic hot water with meteoric water. The ore-containing elements such as Pb and S came from a mixed source of magma and surrounding rocks.