

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

Fe-Sn-Sb-S 体系内四元相无铅辉锑 锡铅矿、无铅圆柱锡矿及铁锑斜方硫 锡矿的实验研究

李九玲 黄家山 周科子 张桂兰

(中国地质科学院矿床地质研究所, 北京)

作者在辉锑锡铅矿-硫锑锡铁铅矿-potosiite 以及圆柱锡矿两个固溶体系列的实验研究基础上, 合成出铅全部被二价锡取代生成的无铅端员——无铅辉锑锡铅矿和无铅圆柱锡矿。并进一步在 Fe-Sn-Sb-S 体系内确定了第三个相——含铁、锑的斜方硫锡矿固溶体相的存在。无铅辉锑锡铅矿和无铅圆柱锡矿作为纯相只能在高温下被合成。铁锑斜方硫锡矿虽然也可以在 600℃ 被合成, 但在 500℃ 以下, 它在更广泛的范围内存在。文章也涉及到无铅的 $\text{SnS-SnS}_2\text{-FeSb}_2\text{S}_4$ 假三元系内相的关系, 即 600℃ 时所观察到的随四价锡增加而依次出现的相及相的共生。

作者于 1983—1985 年期间, 以抽空石英管合成硫化物矿物方法为主要手段并配合其它技术方法, 确定了辉锑锡铅矿-硫锑锡铁铅矿-potosiite 和圆柱锡矿两个固溶体系列的存在, 以及辉锑锡铅矿和圆柱锡矿的化学式^[1,2]。在此基础上, 作者继续研究了辉锑锡铅矿和圆柱锡矿系列中 Pb^{2+} 全部被 Sn^{2+} 代换所形成的无铅端员相——无铅辉锑锡铅矿和无铅圆柱锡矿, 它们均包含在 Fe-Sn-Sb-S 体系内。作者还在这个体系内发现了第三个稳定四元相——含铁、锑的斜方硫锡矿固溶体。本文就这三个四元相的相关性及矿物学意义进行探讨。

Fe-Sn-Sb-S 体系, 除王乃鼎在研究脆硫锑铅矿中铅和锡代换时曾涉及文献[3]外, 至今还未见报道过该体系中四元化合物(相)的存在。但是, Fe-Sn-Sb-S 体系内二元及三元系各相研究得比较仔细。尽管 Sn-Sb-S 三元硫盐矿物可能因产出极为稀少而在自然界尚未发现, 但是, 含铁的锡锑硫化物尤其是低温相在自然界出现的可能性则很大, 值得重视。

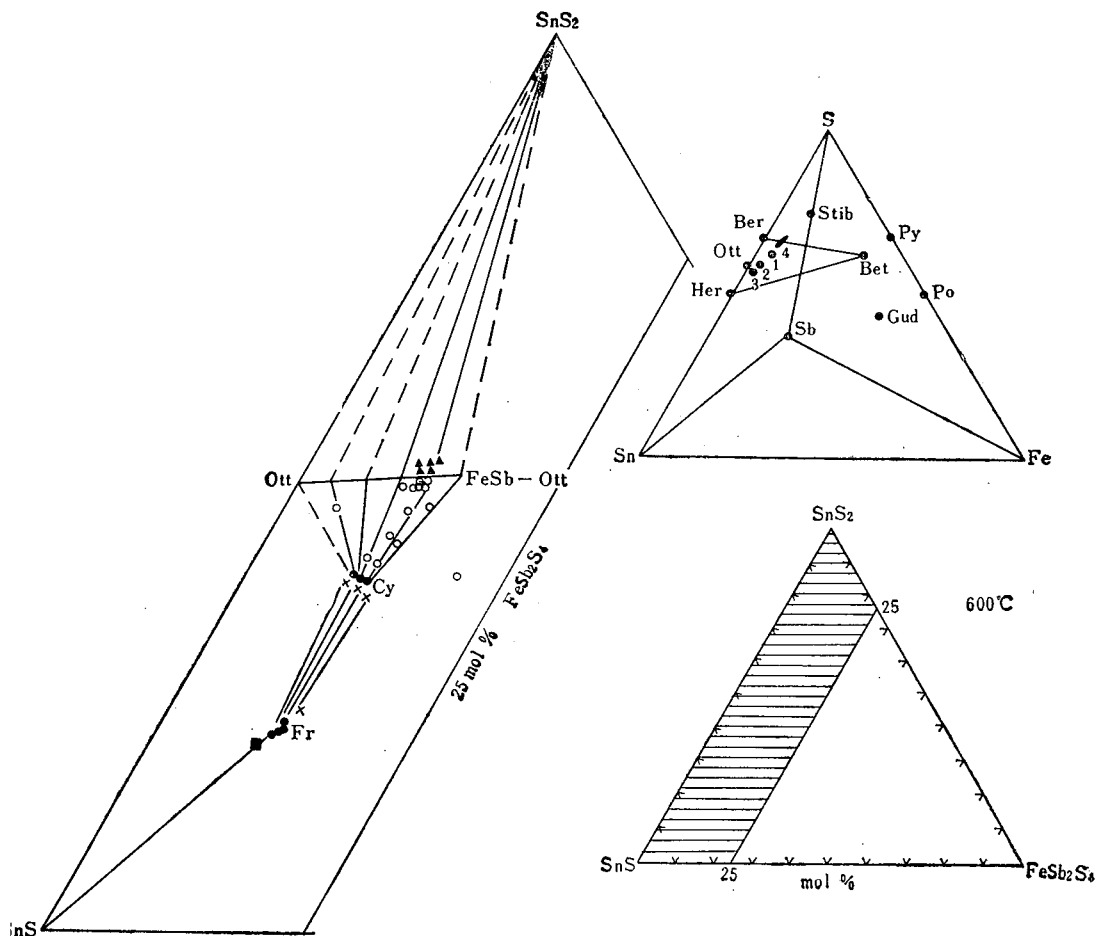
实验采用经典的干体系硫化物实验技术——抽空石英管方法。实验中首先使用高纯元素合成出 SnS 、 SnS_2 和 FeSb_2S_4 , 然后以它们为初始试料进行实验。实验温度选在 600℃, 也进行了 500℃ 实验。实验产物使用 X 射线粉末衍射法及磨制小光片用矿相显微镜进行鉴定。对铁锑斜方硫锡矿相的 X 射线衍射谱进行指标化并计算晶胞参数。除此之外, 为确定合成相的热稳定性、熔点及可能的相变, 对它们进行了差热分析, 并对部分合

表 1 Fe-Sn-Sb-S 体系实验结果

Table 1 Experimental results in the Fe-Sn-Sb-S system

实验编号 run no.	成 分 composition	初始试剂 (mol) starting materials			实验产物 products		实验编号 run no.	成 分 composition	初始试剂 (mol) starting materials			实验产物 products	
		SnS	SnS ₂	FeSb ₂ S ₄	600°C	500°C*			SnS	SnS ₂	Fe- Sb ₂ S ₄	600°C	500°C*
48-a	Sn ₃ FeSb ₂ S ₉	1	2	1		"Ott"	138	Sn ₄ FeSb ₂ S ₁₇	5	4	1		
8502	Sn ₄ FeSb ₂ S ₁₀	2	2	1	"Ott", Cy		138-1	Sn ₃ FeSb ₂ S _{17.2}	5.2	4	1	Cy, Fr	
8505	Sn ₄ FeSb ₂ S ₁₃	5	2	1	Fr, Cy	"Ott"	8507-1	Sn _{7.3} FeSb ₂ S _{13.75}	3.25	4.25	1	"Ott", Cy	
128	Sn _{7.3} FeSb ₂ S _{13.5}	5.5	2	1	Fr	"Ott"	8516	Sn _{7.3} FeSb ₂ S _{13.8}	3.2	4.3	1	"Ott", Cy	
130	Sn _{7.4} FeSb ₂ S _{13.6}	5.6	2	1	Fr		8515	Sn _{7.3} FeSb ₂ S _{13.85}	3.15	4.35	1	"Ott", Ber	
121	Sn _{7.4} FeSb ₂ S _{13.8}	5.8	2	1	Fr	"Ott"	8514	Sn _{7.3} FeSb ₂ S _{13.9}	3.1	4.4	1	"Ott", Ber	
119	Sn ₈ FeSb ₂ S ₁₄	6	2	1	Fr		8512	Sn _{7.3} FeSb ₂ S ₁₆	3	4.5	1	"Ott", Ber	
132	Sn _{8.3} FeSb ₂ S _{14.3}	6.5	2	1	Fr, Her		8519	Sn _{7.4} FeSb ₂ S _{14.2}	3.4	4.4	1	"Ott", Cy	
8504	Sn ₇ FeSb ₂ S ₁₄	4	3	1	Cy, Fr	"Ott", Cy	8520	Sn _{7.4} FeSb ₂ S _{14.33}	3.35	4.45	1	"Ott"	
124	Sn _{6.3} FeSb ₂ S ₁₄	3	3.5	1	Cy, "Ott"	"Ott"	8517	Sn _{7.3} FeSb ₂ S _{14.3}	3.3	4.5	1	"Ott", Ber	
124-a	Sn ₇ FeSb ₂ S _{14.3}	3.5	3.5	1	Cy, "Ott"	"Ott", Cy	8508 8510	Sn ₈ FeSb ₂ S _{16.9}	3.5	4.5	1	"Ott", Cy	
120	Sn _{7.3} FeSb ₂ S ₁₅	4	3.5	1	Cy, "Ott"	"Ott", Cy	8513	Sn ₄ FeSb ₂ S _{16.6}	3.4	4.6	1	"Ott", Cy	
8518 (121-1)	Sn _{7.8} FeSb ₂ S _{15.3}	4.3	3.5	1	Cy	"Ott"	8510-S	Sn ₈ FeSb ₂ S _{16.63}	3.35	4.65	1	"Ott"	
121-2	Sn ₈ FeSb ₂ S _{15.3}	4.5	3.5	1	Cy, Fr	"Ott", Cy	8508-1	Sn ₈ FeSb ₂ S _{16.7}	3.3	4.7	1	"Ott", Ber	
140	Sn _{8.3} FeSb ₂ S _{16.3}	4.7	3.8	1	Cy		8503	Sn ₉ FeSb ₂ S ₁₈	4	5	1	"Ott", Cy	
8506	Sn _{7.3} FeSb ₂ S _{15.5}	3.5	4	1	"Ott", Cy	"Ott", Cy	8509	Sn ₁₀ FeSb ₂ S ₃₄	10	10	1	"Ott", Cy	
119-b	Sn ₈ FeSb ₂ S ₁₆	4	4	1	Cy, "Ott"								
132-a	Sn _{8.5} FeSb ₂ S _{16.5}	4.5	4	1	Cy, "Ott"	Cy, "Ott"							

* 500°C 实验产物很难磨制光片, 只依靠 X 射线粉末图鉴定, 未经详细研究 (the products at 500°C identified by thin X-ray powder patterns)
 "Ott", 铁锑斜方砷锡矿 (Fe, Sb-bearing ottemannite); Cy, 无铅圆柱锡矿 (Pb-free cylindrite); Fr, 无铅辉锑铅矿 (Pb-free frannckite); Her, 硫锡矿 (herzenbergite); Ber, 六方硫锡矿 (berndtite)

图 1 $\text{SnS-SnS}_2\text{-FeSb}_2\text{S}_4$ 假三元系内的三个四元相及此假三元系在 Fe-Sb-Sn-S 体系内的位置Fig. 1 The three quaternary phases in the pseudoternary system $\text{SnS-SnS}_2\text{-FeSb}_2\text{S}_4$ at 600°C and its location in system Fe-Sb-Sn-S

a 矿物及合成相代号,熔点或最高稳定温度 (minerals and synthetic phases, melting or the highest stability temperature)*

Ber. SnS_2 六方硫锡矿 (berndtite) $867\pm 2^\circ\text{C}$; Ott. Sn_2S_3 斜方硫锡矿 (ottemannite) $760\pm 2^\circ\text{C}$; Her. SnS 硫锡矿 (herzenbergite) $879^\circ\pm 2^\circ\text{C}$; Stib. Sb_2S_3 辉锑矿 (stibnite) 556°C ; Py. FeS_2 黄铁矿 (pyrite) $743\pm 2^\circ\text{C}$; Po. Fe_{1-x}S 磁黄铁矿 (pyrrhotite) 1192°C ; Bet. FeSb_2S_4 辉铁锑矿 (berthierite) 532°C ; Gud. FeSbS 硫铁锑矿 (gudmundite) 280°C ; 合成的三元相 1 (synthetic ternary phase 1). SnSb_2S_4 501°C ; 合成的三元相 2 (synthetic ternary phase 2). $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ 516°C ; 合成的三元相 3 (synthetic ternary phase 3). $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ 528°C ; 合成的三元相 4 (synthetic ternary phase 4). $(\text{Sn}, \text{Sb})_3\text{S}_4$ $597-615^\circ\text{C}$

b 600°C 干体系实验结果 (experimental result at 600°C)

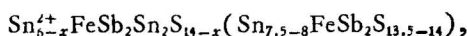
● Cy 合成的无铅圆柱锡矿 (synthetic Pb-free cylindrite); ● Fr 合成的无铅辉锑锡铅矿 (synthetic Pb-free franckeite); — $\text{Fe}, \text{Sb-Ott}$ 合成的铁锑斜方硫锡矿固溶体 (synthetic $\text{Fe}, \text{Sb-Ottemannite S.S.}$); ▲ 铁锑斜方硫锡矿 ($\text{Fe}, \text{Sb-ottemannite}$) + 六方硫锡矿 (berndtite); × 无铅圆柱锡矿 (Pb-free cylindrite) + 无铅辉锑锡铅矿 (Pb-free franckeite); ○ 铁锑斜方硫锡矿 ($\text{Fe}, \text{Sb-ottemannite}$) + 无铅圆柱锡矿 (Pb-free cylindrite); ■ 无铅辉锑锡铅矿 (Pb-free franckeite) + 硫锡矿 (herzenbergite) * 参考文献较多,与本文无直接关系,略 (literature omitted).

成产物进行了穆斯鲍尔谱分析,以确定其中 Fe、Sb、Sn 的价态。

实验结果见表 1 及图 1。无铅辉锑锡铅矿、无铅圆柱锡矿、铁锑斜方硫锡矿固溶体均位于 Fe-Sn-Sb-S 体系内的 $\text{SnS}-\text{SnS}_2-\text{FeSb}_2\text{S}_4$ 假三元系内,此假三元系及其在四元系内的位置表示于图 1。Fe-Sn-Sb-S 体系内,除含金相之外,前人已确定的二元及三元相(矿物)亦表示在图 1 中。以下将分节叙述各合成相及合成相之间的关系。

一、无铅辉锑锡铅矿的实验研究

按照合成辉锑锡铅矿研究所得出的成分比例,试样成分中保持 SnS_2 与 FeSb_2S_4 比例为 2:1, $(\text{Pb} + \text{Sn})$ 总原子数与 FeSb_2S_4 之比为 7.8:1,当 PbS 全部被 SnS 代换时,可以在 600℃ 合成出辉锑锡铅矿的纯锡端员——无铅辉锑锡铅矿。其化学式为



其中金属总原子数与硫总原子数之比在 0.78—0.79 之间。

合成的无铅辉锑锡铅矿结晶形态同辉锑锡铅矿,为片状晶体,晶面有纵纹(图 2, 3)。金属光泽,硬度低,磨光困难。矿相显微镜下呈灰白色,弱反射多色性,非均质,正交偏光下呈灰白(略带黄色色调)—暗灰色。



图 2 合成的无铅辉锑锡铅矿($\times 300$)

Fig. 2 Synthetic Pb-free franckeite

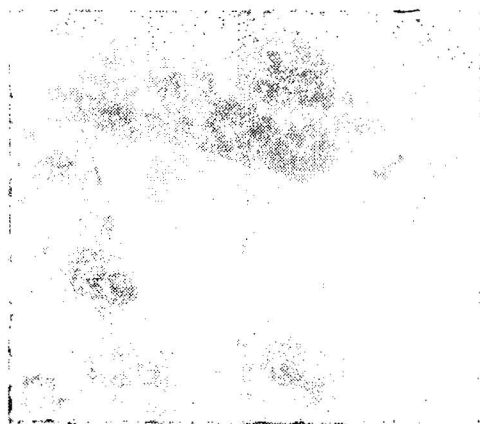
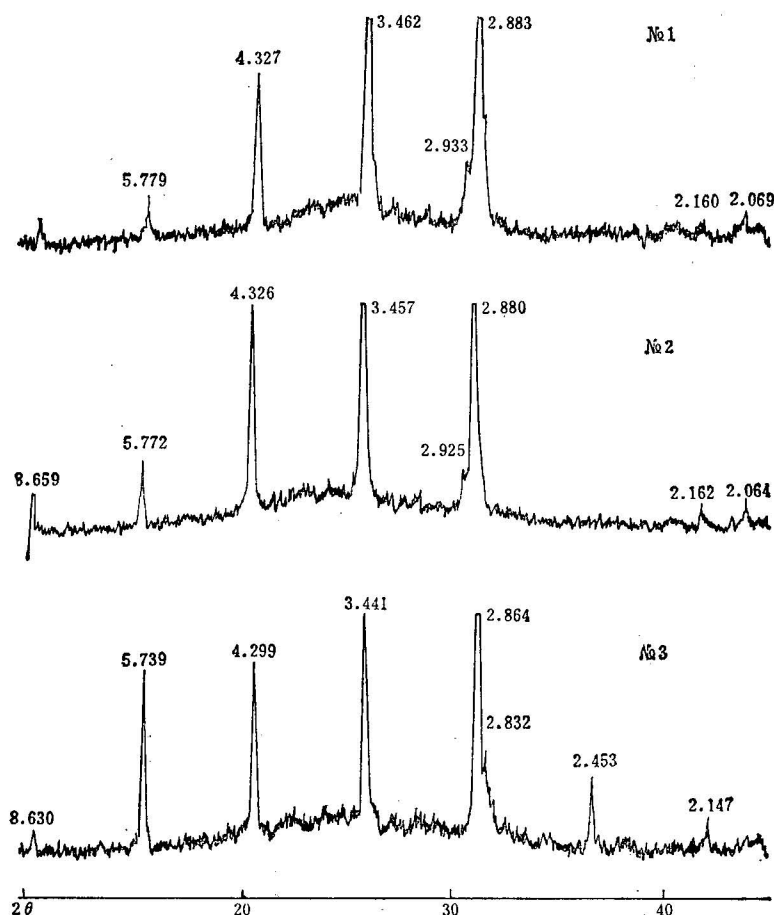


图 3 合成的辉锑锡铅矿($\times 300$)

Fig. 3 Synthetic franckeite

无铅辉锑锡铅矿的 X 射线粉末衍射图(图 4)及数据表明,主峰完全可以和合成的辉锑锡铅矿及天然的辉锑锡铅矿、硫锑锡铁铅矿、potosiite 对比^[1,4-7]。但是,很明显,无铅辉锑锡铅矿有一 d 值为 0.2453 nm 的较强衍射峰,不能与含铅合成相及矿物对比,可能是序化所致。辉锑锡铅矿固溶体内超结构尚未进行研究,有待辉锑锡铅矿晶体结构问题完全解决后进一步研究。

作者合成的无铅辉锑锡铅矿和辉锑锡铅矿已由奥地利萨尔茨堡大学 G. Amthauer 进行了穆斯鲍尔谱分析^[8]。对 ^{57}Fe 、 ^{121}Sb 和 ^{119}Sn 的穆斯鲍尔谱及参数分别在 295K、5K 和 78K 下进行测定,证明,辉锑锡铅矿中,包括无铅端员在内,铁绝大多数为二价,锑为三价,锡以二价及四价存在,对富铅至无铅辉锑锡铅矿中 ^{119}Sn 的系统分析,从穆斯鲍尔谱角度证实辉锑锡铅矿固溶体中存在着 Sn^{2+} 和 Pb^{2+} 的代换。

图 4 合成辉锑锡铅矿的 X 射线粉末衍射图 (d 为 10^{-1}nm)

No. 1. 成分为 $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{FeSb}_2\text{S}_{13}$ 的合成辉锑锡铅矿; No. 2. 成分为 $\text{Pb}_{4.36}\text{Sn}_{2.68}\text{FeSb}_2\text{S}_{13.24}$ 的合成辉锑锡铅矿; No. 3. 成分为 $\text{Sn}_{7.8}\text{FeSb}_2\text{S}_{13.8}$ 的合成无铅辉锑锡铅矿

Fig. 4 X-ray powder pattern of Synthetic frambes (d , in 10^{-1}nm)

No. 1 synthetic frambesite, composition $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{FeSb}_2\text{S}_{13}$; No. 2 synthetic frambesite, composition $\text{Pb}_{4.36}\text{Sn}_{2.68}\text{FeSb}_2\text{S}_{13.24}$; No. 3 synthetic Pb-free frambesite, composition $\text{Sn}_{7.8}\text{FeSb}_2\text{S}_{13.8}$

与辉锑锡铅矿不同,无铅辉锑锡铅矿的特点是只在高温实验产物中生成。在 600°C 时,它可很容易地被合成,并在常温下保持稳定。但是,已合成的无铅辉锑锡铅矿纯相,在 500°C 加热一天后完全消失,实验产物为“斜方硫锡矿”¹⁾相+?,此实验产物再在 600°C 下加热,则又全部转变为无铅辉锑锡铅矿。这种可逆变化是根据同一样品在 500°C 和 600°C 实验产物的 X 射线粉末衍射图确定的(图 5)。在合成辉锑锡铅矿的实验中未见到这种变化。无铅辉锑锡铅矿的差热分析(DTA)表明,在 560°C 有一吸热谷,可以解释同一样品在 500°C 和 600°C 实验中得到不同产物的现象,而无铅辉锑锡铅矿则只能在约 560°C 以

1) Fe-Sn-Sb-S 体系中出现的斜方硫锡矿相 d 值变化很大,除 600°C 合成的铁锑斜方硫锡矿纯相外,均未经仔细研究,故统称“斜方硫锡矿”。

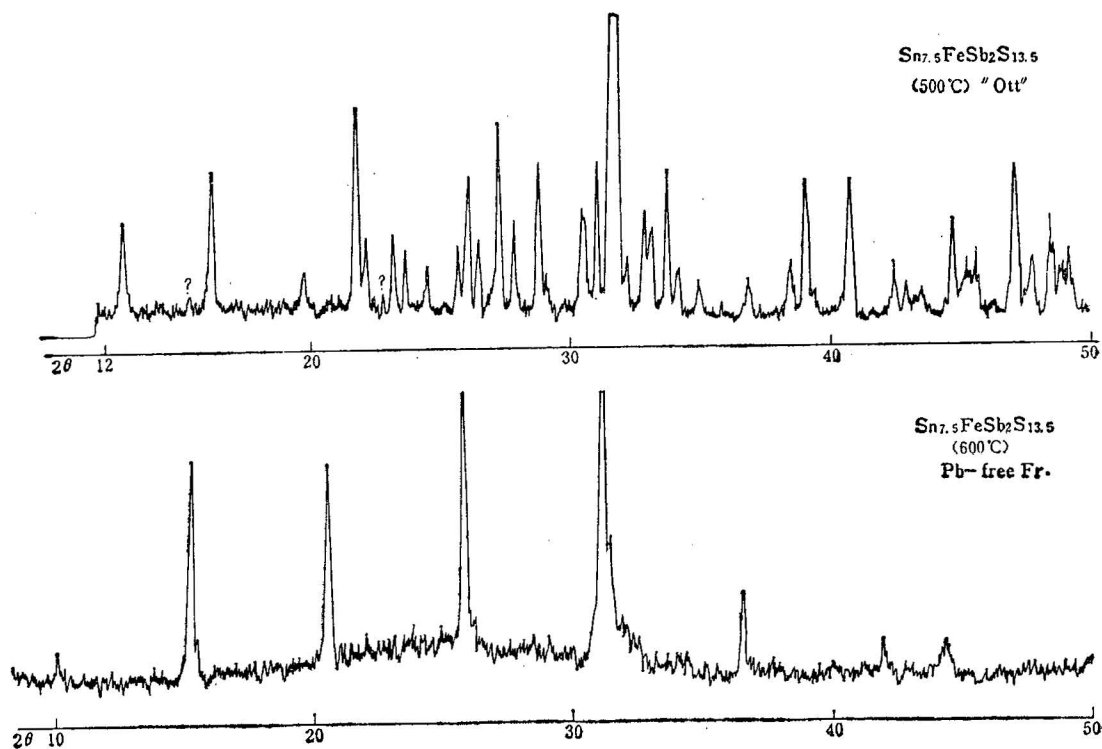


图5 成分为 $5.5\text{SnS} \cdot 2\text{SnS}_2 \cdot \text{FeSb}_2\text{S}_4$ 的试样, 500°C 和 600°C 实验后产物的X射线粉末衍射图
“Ott”. 铁锑斜方硫锡矿; Pb-free Fr. 无铅辉锑锡铅矿

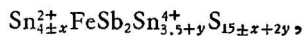
Fig. 5 X-ray powder pattern of experimental products of the sample $\text{Sn}_{7.5}\text{FeSb}_2\text{S}_{13.5}$ at 500°C and 600°C

上被合成。差热分析还表明,在 683°C 有一大吸热谷,反映其熔点为 683°C。合成的辉锑锡铅矿的熔点,随成分差别而略有变化,在 680°C—696°C 范围之内。

无铅辉锑锡铅矿是一个只能在 560°C 以上被合成的高温相,目前自然界还未发现^[9]。

二、无铅圆柱锡矿的实验研究

按照合成圆柱锡矿研究所得的成分比例,保持试样成分中 SnS_2 与 FeSb_2S_4 比例为 3.5, $(\text{Pb} + \text{Sn})$ 总原子数与 FeSb_2S_4 之比为 7—8:1,当 PbS 全部被 SnS 代换,可以在 600°C 合成出圆柱锡矿的无铅端元——无铅圆柱锡矿,其成分为 $\text{Sn}_{7.5}\text{FeSb}_2\text{S}_{15.3}$ 。根据X射线粉末衍射图对实验产物的检验,发现当 Sn^{2+} 增加时,在一定范围内同时增加 Sn^{4+} ,仍可合成出无铅圆柱锡矿纯相,例 $\text{Sn}_{8.5}\text{FeSb}_2\text{S}_{16.3}$, $\text{Sn}_9\text{FeSb}_2\text{S}_{17}$,但需要保持总金属原子数和硫原子数之比不变,在 0.70—0.71 范围之内。因此,纯锡圆柱锡矿化学式可写为



其中 $x = 0-1$, $y = 0-0.5$ 。

合成的无铅圆柱锡矿结晶形态(图6)为片状,长柱状晶体,晶面有纵纹。与合成圆柱锡矿一样,也未见到圆筒状晶体,合成的圆柱锡矿见图7。无铅圆柱锡矿呈铅灰色,金属

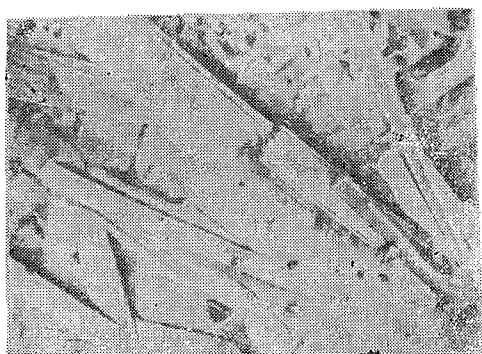


图 6 合成的无铅圆柱锡矿 ($\times 300$)

Fig. 6 Synthetic Pb-free cylindrite

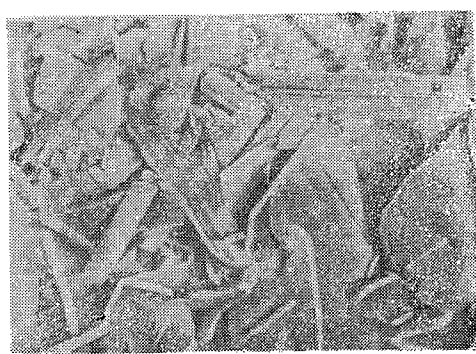


图 7 合成的圆柱锡矿 ($\times 300$)

Fig. 7 Synthetic cylindrite

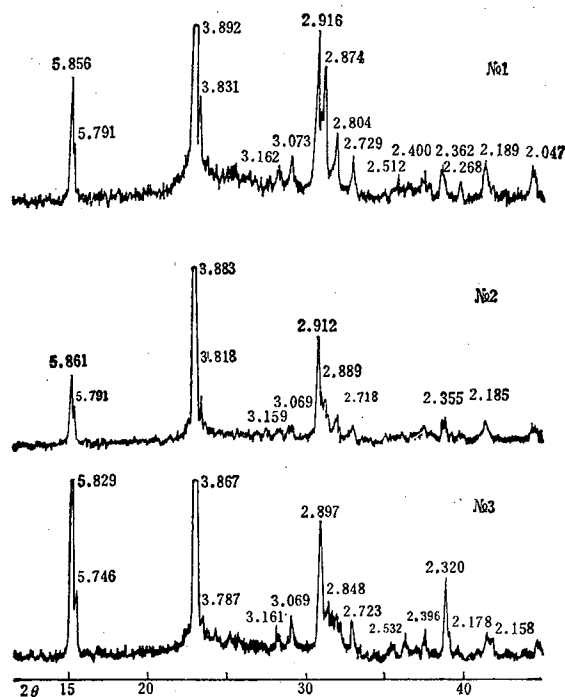


图 8 部分合成圆柱锡矿的 X 射线粉末衍射图 (d 为 10^{-1}nm)

No. 1 成分为 $\text{Pb}_{3.5}\text{Sn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{15}$ 的合成圆柱锡矿; No. 2 成分为 $\text{Pb}_3\text{Sn}_{4.5}\text{FeSb}_2\text{S}_{15}$ 的合成圆柱锡矿; No. 3 成分为 $\text{Sn}_{7.8}\text{FeSb}_2\text{S}_{15.3}$ 的无铅圆柱锡矿

Fig. 8 X-ray powder pattern of synthetic cylindrite (d , in 10^{-1}nm)

No. 1 synthetic cylindrite, composition $\text{Pb}_{3.5}\text{Sn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{15}$; No. 2 synthetic cylindrite, composition $\text{Pb}_3\text{Sn}_{4.5}\text{FeSb}_2\text{S}_{15}$; No. 3 synthetic Pb-free cylindrite, composition $\text{Sn}_{7.8}\text{FeSb}_2\text{S}_{15.3}$

光泽,硬度低,磨光困难。矿相显微镜下呈灰白色,与辉锑锡铅矿共生时观察,它略发蓝灰色,反射率略低于辉锑锡铅矿。微弱反射多色性,非均质,正交偏光下灰白(略带黄色色调)一暗灰色。

无铅圆柱锡矿的 X 射线粉末衍射图(图 8)及数据说明,其主峰完全可以与合成圆柱

锡矿及天然圆柱锡矿相对比,基本结构一致^[2,3]。但是, d 值为 0.2320 nm 的衍射线强度明显大于含铅相,可能也是序化所致。

在 600℃, 以 SnS 、 SnS_2 和 FeSb_2S_4 为原料直接合成,或用已合成的无铅辉锑锡铅矿加硫(例如成分为 $\text{Sn}_{7.8}\text{FeSb}_2\text{S}_{13.8}$ 的无铅辉锑锡铅矿合成相 +1.5S), 反应均很迅速, 都可获得无铅圆柱锡矿纯相,并在常温下稳定。但是,在 600℃ 已合成的无铅圆柱锡矿纯相在 500℃ 加热一天后转变为“斜方硫锡矿”,再在 600℃ 加热后,仍转变为无铅圆柱锡矿。对无铅圆柱锡矿进行差热分析,在 500 和 600℃ 之间没有明显的热效应,只在 500℃ 左右有一缓而宽、极不明显的下凹,差热分析无法解释以上转变。差热分析在 709℃ 处观察到一个很大的吸热谷,标志其熔点为 709℃。熔点稍低于其它圆柱锡矿,天然圆柱锡矿熔点为 717℃,合成的富铅圆柱锡矿熔点为 720℃。无铅圆柱锡矿情况比较复杂,尽管成分为 $\text{Sn}_{7.8}\text{FeSb}_2\text{S}_{13.3}$ 的合成圆柱锡矿纯相在 500℃ 加热一天后不复存在,但是无铅圆柱锡矿仍可以在由其它成分样品于 500℃ 时所得的其它组合中出现,有时数量明显比 600℃ 实验产物减少。是否反应尚未达到平衡或其它原因,尚需进一步研究。

在自然界,已发现的圆柱锡矿的成分都集中在固溶体富铅一端^[10],无铅圆柱锡矿作为一个高温合成相,在自然界尚未发现。

三、铁锑斜方硫锡矿的实验研究

斜方硫锡矿是很罕见的一种矿物。首次报道 Sn_2S_3 合成化合物存在是 1812 年^[11],后来又为许多研究者所怀疑。S. Mosburg 等人 (1961) 报道^[12] Sn_2S_3 为斜方晶系,空间群 Pnm , $a = 0.879 \pm 0.003\text{nm}$, $b = 1.402 \pm 0.05\text{nm}$, $c = 0.374 \pm 0.001\text{nm}$ 。D. Mootz 和 R. Kunzmann (1962) 确认了这些资料^[13]。1964 年 G. Moh 和 F. Berndt 在玻利维亚 Cerro Rico de Potosi 锡矿石中发现了 Sn_2S_3 矿物,并建议以著名的、对锡的地球化学研究作过贡献的 J. Ottemann 博士名字命名^[14,15]。据 G. Moh^[15] 和 P. Ramdohr^[16] 描述,斜方硫锡矿一般呈小板状、磨光困难,显微镜下反射色为灰色,弱反射多色性,强非均质,内反射是桔褐色。但是,这种矿物总是极微量地出现。他们发表的斜方硫锡矿化学成分亦是含有黄锡矿、黄铁矿和黄铜矿在内的矿石化学分析结果,其中可溶性锡的数量明显地高于黄锡矿,从侧面说明矿石中其它锡的硫化物的存在。分离出可供 X 射线粉末照相用的数量也很困难,其粉末衍射图质量不高,只能定出 d 值为 0.701 nm、0.413 nm、0.2797 nm 和 0.2252 nm 衍射线,衍射线强度极弱,其它衍射线均不能从背景中很好地辨别出来^[15]。但是,其 d 值和合成的 Sn_2S_3 数值非常一致。至今为止,ASTM 卡片上也只有合成 Sn_2S_3 ,而没有天然斜方硫锡矿的资料。据报道,斜方硫锡矿作为一种罕见的矿物曾在西南非洲以及玻利维亚 Huari, Maria Teresa 矿山的一块标本中被鉴定出来^[15]。未见其它报道。

由于无铅辉锑锡铅矿和无铅圆柱锡矿在 500℃ 时,都转变为与斜方硫锡矿粉末衍射图类似的产物,因而注意到 Fe-Sn-Sb-S 四元系中含铁锑的斜方硫锡矿相。实验证明,铁锑斜方硫锡矿不但在 500℃,或单独或与其它相一起,在广泛的成分范围内出现,而且在 600℃ 实验中得到了它的纯相。根据 600℃ 实验结果,铁锑斜方硫锡矿固溶体成分中金属总原子数与硫总原子数之比值须略低于 2/3。分子式可写为 $\text{Sn}_n\text{FeSb}_2\text{S}_{\frac{2}{3}(n+3)+x}$, 其中 $x = 0.15$ 。例如合成的 $\text{Sn}_8\text{FeSb}_2\text{S}_{16.65}$ 成分的纯相,其中 $x = 0.15$, 此式亦可表示为 $\text{Sn}_{3\frac{2}{3}}^{2+}$ 。

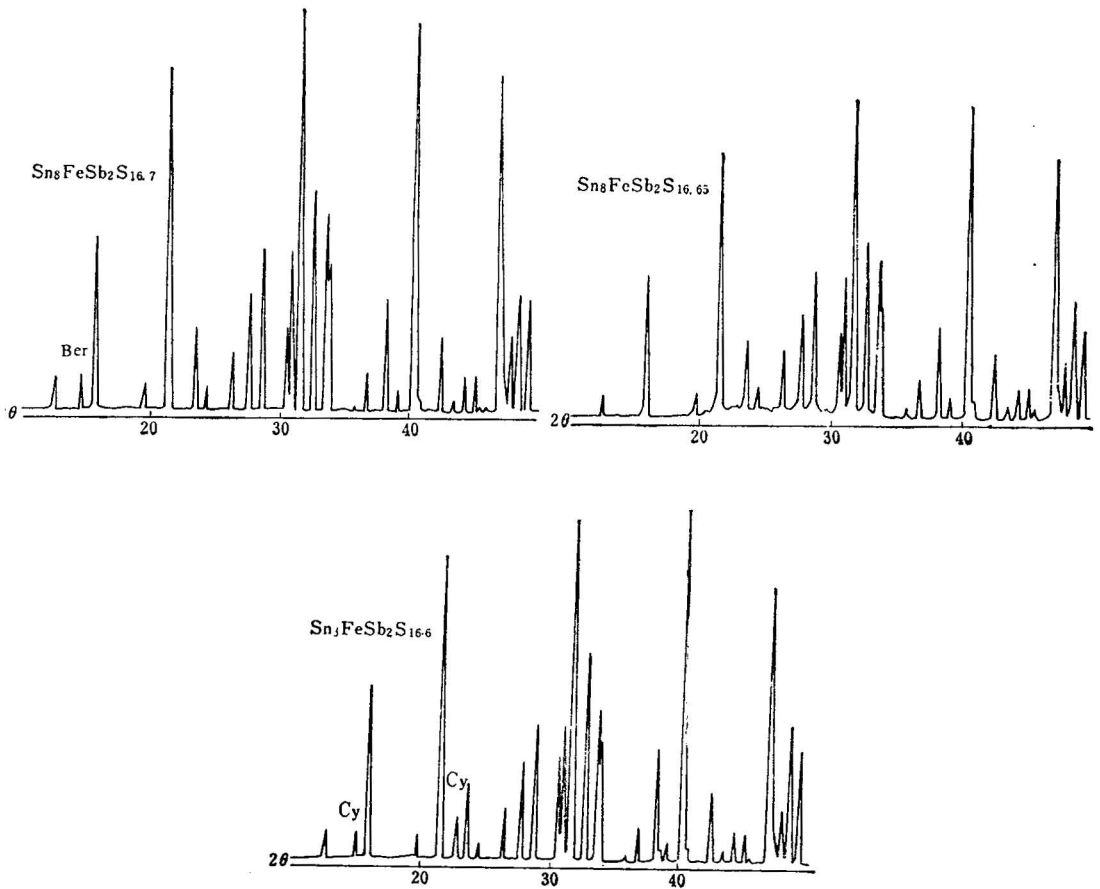


图 9 硫含量的微小差别所生成的铁锑斜方硫锡矿及共生组合的 X 射线粉末衍射图
Fig. 9 X-ray powder patterns of Fe, Sb-ottemannite and its assemblages formed
with the fine difference of sulphur content

$\text{FeSb}_2\text{Sn}_{1.65}\text{S}_{16.65}$, 采用这种表示法清楚地看出铁锑斜方硫锡矿与辉锑锡铅矿及圆柱锡矿一样, 亦可看作是复杂硫酸根、硫锑酸根和二价锡、铁组成的一种复杂硫盐化合物。

铁锑斜方硫锡矿纯相中硫的含量必须保持非常准确, 微小的差异会导致少量无铅圆柱锡矿或少量六方硫锡矿与其共生。而且, 在合成实验中, 反应达到平衡前不能打开研磨, 因为硫蒸汽压的细微变化亦会影响实验产物。从表 1 和图 1 可以看出, 成分为 $\text{Sn}_3\cdot\text{FeSb}_2\text{S}_{16.6}$ 的试样的合成产物中, 有很少的无铅圆柱锡矿与铁锑斜方硫锡矿相共生, 而成分为 $\text{Sn}_8\text{FeSb}_2\text{S}_{16.7}$ 时, 则生成六方硫锡矿与其共生。图 9 表示出硫含量的微小差别所生成的铁锑斜方硫锡矿及共生组合相的 X 射线粉末衍射图。铁锑斜方硫锡矿固溶体在 $\text{SnS}-\text{SnS}_2-\text{FeSb}_2\text{S}_4$ 假三元系相图内, 正好位于铁锑斜方硫锡矿-无铅圆柱锡矿和铁锑斜方硫锡矿-六方硫锡矿两个二相区之界。

合成的铁锑斜方硫锡矿, 外观结晶不好, 铅灰色, 弱金属光泽。合成的纯相磨光困难, 所制光片质量不佳, 在一块铁锑斜方硫锡矿和无铅圆柱锡矿共生的光片中, 利用油浸, 可以对其光性进行描述; 它的硬度与无铅圆柱锡矿的硬度接近而略软。矿相显微镜下板柱

状,反射色略显蓝灰,而无铅圆柱锡矿略显黄白,弱反色多色性,非均质,正交偏光下灰白一暗灰色,而圆柱锡矿灰(带黄色色调)一暗灰色。

对合成的铁锑斜方硫锡矿衍射谱进行指标化和晶胞参数计算。结果列于表 2。晶胞参数由最小二乘法精化(但未选到合适的内标作校正),求得 $a = 0.8924\text{nm}$, $b = 1.3787\text{nm}$, $c = 0.3752\text{nm}$ 。铁锑斜方硫锡矿与斜方硫锡矿对比,基本结构一致,晶系相同,晶胞参数略有变化。同时,考虑到这样一个实验结果,将合成的铁锑斜方硫锡矿与合成的 Sn_2S_3 混合并经研磨,焊封在真空石英管中,在 500°C 实验时,一天后,可见衍射线双峰现象存在,而在 23 天之后,两个相的衍射线趋于合并。这个实验从另一侧面说明它们同属一个连续固溶体系列,也正是基于这些分析,称此相为铁锑斜方硫锡矿固溶体。

表 2 合成的铁锑斜方硫锡矿的 X 射线粉晶衍射数据

Table 2 X-ray powder diffraction data of the synthetic Fe,Sb-ottemannite

斜方硫锡矿(合成) ^[12] ottemannite (synthesis)			铁锑斜方硫锡矿, Sn ₈ FeSb ₂ S _{16.65} Fe,Sb-ottemannite (600°C, synthesis)			斜方硫锡矿(合成) ^[12] ottemannite (synthesis)			铁锑斜方硫锡矿, Sn ₈ FeSb ₂ S _{16.65} Fe,Sb-ottemannite (600°C, synthesis)				
<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (nm)	<i>hkl</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{obs} (nm)	<i>d</i> _{cal} (nm)	<i>hkl</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (nm)	<i>hkl</i>	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> _{obs} (nm)	<i>d</i> _{cal} (nm)	<i>hkl</i>
40	0.700	020	20	0.6905	0.6894	020	5	0.233	060	10	0.2298	{ 0.2299 0.2298	311 060
75	0.550	120	65	0.5458	0.5454	120							
10	0.443	200	10	0.4459	0.4462	200	25	0.226	160	90	0.2222	{ 0.2231 0.2225	400 160
			2	0.4246	0.4246	210							
100	0.413	130	100	0.4088	0.4086	130	10	0.224	340,051			0.2222	051
					0.3753	001	5	0.222	241	5	0.2201	{ 0.2209 0.2206 0.2202	321 241 410
35	0.374	220	15	0.3742	0.3746	220							
			5	0.3619	0.3620	011							
15	0.335	111	10	0.3355	0.3355	111	10	0.211	420	20	0.2122	0.2123	420
30	0.326	140					10	0.207	331,260	5	0.2078	0.2079	331
					0.3215	140				10	0.2042	0.2043	260
25	0.322	230	30	0.3201	0.3201	230				10	0.2006	0.2007	430
5	0.310	121	30	0.3091	0.3091	121	10	0.200	251	5	0.1989	0.1989	251
25	0.289	031	10	0.2907	0.2907	031	10	0.195	170				
					0.2908	310	10	0.193	161,341	70	0.1929	0.1931	341
5	0.286	310,201	25	0.2869	0.2872	201				50	0.1914	{ 0.1918 0.1914	401 161
15	0.280	211	65	0.2810	0.2811	211							
35	0.275	240	60	0.2726	0.2728	240	5	0.187	411,002	15	0.1898	0.1899	411
					0.2731	320				25	0.1875	0.1876	002
45	0.267	150								20	0.1872	0.1873	440
5	0.265	221	40	0.2650	0.2651	221				20	0.1846	0.1848	421
			50	0.2634	0.2634	150							
5	0.250	330	5	0.2496	0.2497	330	斜方(rhombic) <i>a</i> = 0.879nm <i>b</i> = 1.402nm <i>c</i> = 0.374nm			斜方(rhombic) <i>a</i> = 0.8924nm <i>b</i> = 1.3787nm <i>c</i> = 0.3752nm			
5	0.246	141	10	0.2442	0.2442	141							
			10	0.2436	0.2435	231							
20	0.237	250	40	0.2345	0.2346	250							

注: d_{obs} 为观测值; d_{cal} 为计算值。

对成分为 $\text{Sn}_3\text{FeSb}_2\text{S}_{16.65}$ 的纯相进行了差热分析¹⁾, 在加热曲线上, 于 698°C 有--强吸热谷, 可解释为此相熔融温度, 698°C 以上无其它反应。在冷却曲线上, 在 703°C 出现的放热峰为样品熔融后再结晶的温度, 比熔融温度高 5°C 。因此设想此相有一不算小的固溶区域, 因而形成一坡度平缓的放热宽峰。 698°C — 703°C 温度区间可推测为此固溶体组分的熔融温度范围。

四、相的共生关系

从图 1 及表 1 可以看出, 随 $\text{SnS}_2(\text{Sn}^{4+})$ 量比的增加而依次出现无铅辉锑锡铅矿, 然后是无铅圆柱锡矿与辉锑锡铅矿共生组合, 逐渐地圆柱锡矿量比相对增加, 然后是无铅圆柱锡矿。 Sn^{4+} 量比继续增加时, 生成无铅圆柱锡矿和铁锑斜方硫锡矿共生, 然后生成铁锑斜方硫锡矿。 Sn^{4+} 量比再稍有增加, 则出现六方硫锡矿与铁锑斜方硫锡矿共生。

铁锑斜方硫锡矿在无铅体系内是稳定的。正如上述, 在此体系内出现铁锑斜方硫锡矿与无铅圆柱锡矿共生或铁锑斜方硫锡矿与六方硫锡矿共生, 却不会出现无铅圆柱锡矿与六方硫锡矿共生。

在含铅的体系内, 共生组合情况有很大变化, 所研究的金属量比范围内, 当含少量铅时, 铁锑斜方硫锡矿仍然稳定存在, 并且会出现铁锑斜方硫锡矿与圆柱锡矿和六方硫锡矿三相共生情况。含铅高的体系内, 铁锑斜方硫锡矿是不存在的, 当 Sn^{4+} 量比略高于圆柱锡矿中 Sn^{4+} 量比时, 就会出现圆柱锡矿直接与六方硫锡矿共生^[2]。

综上所述, 考虑到自然界铁的分布的普遍性, 虽然铁锑斜方硫锡矿可以在 600°C 被合成, 但无铅辉锑锡铅矿和圆柱锡矿纯相在 500°C 时都转变为“斜方硫锡矿”相, 说明铁锑斜方硫锡矿在 500°C 以下的更广泛的范围内存在。因此, 尽管自然界斜方硫锡矿是一种稀有矿物, 而这种含铁的低温相却有可能在自然界产出, 尤其是在含铅较低而又具备较高硫分压条件的成矿阶段的矿床中注意寻找。这种较高硫分压条件应以产有圆柱锡矿或六方硫锡矿为标志。

本文部分实验工作在联邦德国海德堡大学完成, 并得到 G. H. Moh 教授和王乃鼎博士指导帮助及德国科学基金会支持。工作中利用的部分矿物标本及光片由陈毓川教授、张平工程师及 P. Ramdohr 教授收集品提供。作者在大厂得到刘佑希、张平、刘绶珍、李儒乾等同志帮助。该文还得到宋叔和、陈正、陈毓川、刘玉山、李鹏九、黄民智、张承信等教授指导。在此一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Li Jiuling, 1984, Franckeite syntheses and heating experiments. N. Jb. Miner. Abh., 150, 1, 45—50.
- [2] Li Jiuling, 1986, Cylindrite syntheses and relation to franckeite. N. Jb. Miner. Abh., 153, 3, 283—285.
- [3] Naiding Wang, 1982, Synthesis of lead-tin-antimony sulfosalts. N. Jb. Miner. Abh., 144, 3, 304—307.
- [4] Wolf, M., Hunger, H. -J. and Bewilogua, K., 1981, Potsit—ein neues Mineral der Kyindrit-Franckeit grupe, Freib. Forsch., H. C 364, 113—133.
- [5] Makovicky, E., 1976, Crystallography of cylindrite. Part 1: Crystal lattices of cylindrite and incaite. N. Jb. Miner. Abh., 126, 3, 304—326.
- [6] Coulon, M., Heitz, F., Le Bihan, Th. M., 1961, Contribution à l'étude structurale d'un sulfure de plomb,

1) 铁锑斜方硫锡矿差热分析由王乃鼎博士在西德海德堡大学完成。

- d'antimoine et d'étain: la Franckeite. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 84, 350—353.
- [7] 黄民智、吴功保、陈毓川、唐绍华, 1986, 辉锑锡铅矿物学研究。地质学报, 第二期, 第 164—175 页。
- [8] Amthauer, G., 1986, Crystal chemistry and valencies of iron, antimony and tin in franckeites. N. Jb. Miner. Abh., 153, 3, 272—278.
- [9] Bernhardt, H. J., 1984, The composition of natural franckeite. N. Jb. Miner. Abh., 150, 1, 25—45.
- [10] Bernhardt, H. J., 1986, The chemical composition of natural cylindrites. N. Jb. Miner. Abh., 153, 3, 278—283.
- [11] Berzelius, J., 1812, Versuch, die chemischen Ansichten, welche die systematische Aufstellung der Körper in meinem Versuch einer Verbesserung der chemischen Nomenclatur begründen, zu rechtfertigen, IV. Verbindungen des Zinnes mit Schwefel. Schweigger, J. Chem. Phys., 6, 305—10.
- [12] Mosburg, S., Ross, D. R., Betheke, P. M. and Toulmin, P., 1961, X-ray powder data for herzenbergite, tealite, and trisulfide. U. S. Geol. Surv., Prof. Paper 424C 347.
- [13] Mootz, D. and Kunzmann, R., 1962, Die Kristallstruktur von Sn_2S_3 einer dritten Phase im System Zinn-Schwefel. Acta Cryst., 15, 913.
- [14] Moh, G. H., 1964, Two new natural tin sulfides Sn_2S_3 and SnS_2 . N. Jb. Miner. Mh., 3, 94—95.
- [15] Moh, G. H., 1969, The tin-S system and related minerals. N. Jb. Miner. Abh., 111, 227—263.
- [16] Ramdohr, P., 1980, The ore minerals and their intergrowths. PERGAMON PRESS, Oxford. New York. Toronto. Sydney. Paris. Frankfurt.

AN EXPERIMENTAL STUDY ON THREE QUATERNARY PHASES IN THE Fe-Sn-Sb-S SYSTEM: Pb-FREE FRANCKEITE, Pb-FREE CYLINDRITE AND (Fe, Sb)-OTTEMANNITE S. S.

Li Jiuling, Huang Jiashan, Zhou Kezi, and Zhang Guilan

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

Abstract

Experimental studies on the two solid solutions franckeite s. s. and cylindrite s.s. yielded among others the Pb-free endmembers of franckeite and cylindrite respectively. In these endmembers the lead content of the two mineral phases are completely substituted by bivalent tin. A third phase, ottemannite s. s. with (Fe, Sb)-bearing compositions, was further identified in the Pb-free 4-component system Fe-Sn-Sb-S. Pb-free franckeite and cylindrite could only be synthesized as homogeneous phases at high temperatures. The ottemannite s. s. was obtained at 600°C but an extensive existing range was also confirmed at temperatures below 500°C.

The phase relations are discussed in the pseudoternary subsystem $\text{SnS-SnS}_2\text{-FeSb}_2\text{S}_4$. The following sequence of Pb-free phases and phase assemblages were observed under increasing Sn^{4+} content at 600°C: herzenbergite (SnS)+franckeite, franckeite, franckeite+cylindrite, cylindrite, cylindrite+(Fe, Sb)-ottemannite, (Fe, Sb)-ottemannite, (Fe, Sb)-ottemannite+berndtite (SnS_2). The assemblage cylindrite+berndtite was identified in synthetic systems involving Pb. The phase Fe, Sb-ottemannite s. s. appears to be stable only under Pb-deficient and high sulfur fugacity conditions.