

锡石硫化物型矿床中 黄锡矿成因的实验研究

刘玉山

(地矿部矿床地质研究所)

内容提要: 本文用热液实验的方法研究了 $\text{SnO}_2(\text{Cs}) + 2\text{CuFeS}_2(\text{Cpy}) + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4(\text{St}) + \text{FeS}_2(\text{Py}) + 2\text{H}_2\text{O}$ 反应形成黄锡矿的可能性及条件。实验研究得出如下几点结论: (1) 在实验条件下锡石与黄铜矿在含硫溶液中反应可以形成黄锡矿或似黄锡矿; (2) 形成黄锡矿的反应受温度和溶液 H_2S 活度的控制, 而 H_2S 活度又与热液的酸碱度、氧逸度及硫逸度有关。在极酸的条件下锡石与黄铜矿反应形成的是似黄锡矿, $\text{St} + \text{Py}$ 组合则形成并稳定于弱酸性至中性溶液中, 这是典型的热液硫化物矿化环境; (3) 实验结果还表明, $\text{Cs} + \text{St}$ 两个含锡矿物的共生在弱酸至中性热液环境中是可能的。这个环境即富硫及近中性的热液环境, 正是大厂锡石硫化物型矿床的成矿环境。

主题词: 锡石硫化物型矿床 黄锡矿成因 热液实验

黄锡矿是锡石硫化物型锡矿床中常见的含锡矿物之一。在大厂矿区, 它往往与锡石、黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿以及硫盐矿物共生。矿石的显微镜研究发现, 黄锡矿常常发育于锡石矿物附近或锡石颗粒边缘。事实上, 黄锡矿构成反应边的现象是很普遍的。很大可能, 它是由锡石在热液条件下与铁铜的硫化物矿物反应生成的。

锡的氧化物矿物和硫化物矿物同时参与矿石构成, 这是锡石硫化物型锡矿床的矿物学特征之一。但是, 锡的氧化物矿物和硫化物矿物之间的成因关系是比较复杂的; 它们可能是共生关系, 也可能是交替关系。这种氧化物和硫化物矿物的关系应是形成矿石之物理化学条件的反映。因此许多学者都十分重视含锡矿物体系的相关关系的研究。

G.H.Moh实验研究过包括黄锡矿在内的Fe-Cu-Zn-Sn-S体系, M.S.Lee等研究了似黄锡矿和硫锡铅铜矿生成的条件。涅克拉索夫则较系统地实验研究了锡的硫化物体系, 他对锡石和黄锡矿相关关系的水热实验结果得出, 黄锡矿稳定于 $\text{pH} < 4$ 的酸性热液条件下。

本文以热液实验方法着重研究了锡石与黄铜矿反应生成黄锡矿的可能性以及黄锡矿形成的物理化学条件。

一、实验技术方法

选择 $\text{SnO}_2 + 2\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{Saq} = \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的平衡反应为水热实验的主要内容。实验由外加压式Tuttle冷封高压容器完成的。根据对大厂锡石硫化物型矿床的研究结果, 选择了实验的物理化学参数, 温度 $300-400^\circ\text{C}$, 压力 $6 \times 10^7 \text{Pa}$ 。实验介质为不同酸碱

度的卤化物溶液。反应的起始试料为人工合成的锡石和较纯的天然黄铜矿。

实验程序为,将锡石、黄铜矿和硫以反应式要求的比例进行混合和研磨后,取20mg装入黄金管中,再注入一定量的卤化物溶液。溶液的酸碱度以HCl(或HF)及NaOH调定,以此作实验前的溶液pH值。用氩弧焊将装好样的黄金管焊封上。黄金管在焊封前和焊封后各进行一次精确称重,前后重量等同,说明焊封成功。然后,装好样的黄金管放置于Tuttle高压容器底部恒温区处进行恒温恒压实验。实验温度由可控硅温度调节仪自动控制并由多用热电偶数字温度显示仪测定。实验压力由布尔登精密压力计读出。400℃的实验持续时间为14昼夜,300℃的为30—60昼夜。

实验后高压容器进行等压淬火。打开高压容器取出黄金管再次称重,以确定装样的黄金管在实验过程中是否泄漏。剪开黄金管再次测定实验后反应溶液的pH值,以此作为实验后的溶液酸碱度。从金管中取出的固相实验产物主要靠X光衍射分析确定其所属的矿物。

实验使用的Tuttle型高压容器的工作原理参见图1。

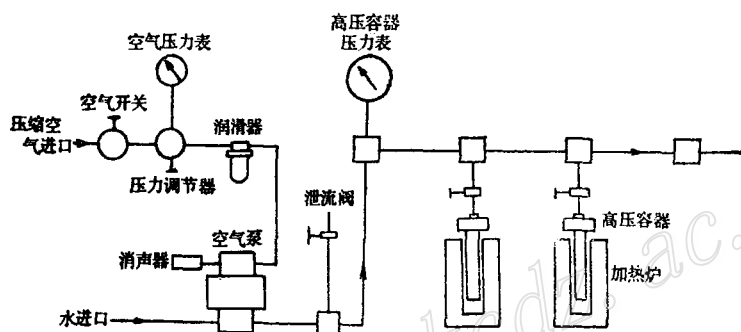


图1 HR-1B型Tuttle高压容器工作原理略图

Fig. 1. Operating principle of HR-1B type Tuttle high-pressure vessels.

二、实验结果

在300—400℃和 6×10^7 Pa条件下,完成了锡石与黄铜矿的热液反应实验近30次。反应后新生成的矿物有黄锡矿、似黄锡矿、黄铁矿、磁铁矿、硫铁锡铜矿等。各次实验中的实验条件及实验结果综合于表1。

从实验结果看,在大多数的实验中,特别是在300℃温度下的实验中,锡石与黄铜矿在热液中反应均生成了黄锡矿类矿物(黄锡矿和似黄锡矿)和黄铁矿。但在400℃的较高温度下的实验中,除上述矿物外还形成了硫铁锡铜矿和磁铁矿。

黄锡矿($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)、似黄锡矿($\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{S}_{12}$)和硫铁锡铜矿($\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{SnS}_8$)三者都是铜铁锡的硫盐矿物,它们的成分和光学性质接近,在矿石中又常常生在一起,很难在镜下加以区分。本研究是参照Lee et al. (1975)的资料,根据它们的某些X光特征衍射谱线既相近又各有差别的测试结果进行鉴定的。X光分析得出的它们的主要衍射谱线为:

黄锡矿	$\alpha = 3.11, 1.92, 1.63$
似黄锡矿	$\alpha = 3.11, 1.905, 1.62$
硫铁锡铜矿	$\alpha = 3.08, 1.88, 1.608$

表1 黄锡矿形成的热液实验条件及实验结果

Table 1. Hydrothermal experimental conditions for the formation of stannite and the results obtained

实验号 No.	试料成分	实 验 溶 液	溶液 pH		温 度 (°C)	压 力 (Pa)	时 间 (h)	实 验 产 物
			实验前	实验后				
S-1		0.05m HCl	3	3	300	6×10^7	720	Sd, Py, Cs, St
S-2		0.1m HCl	2	2	300	6×10^7	720	Sd, St, Py, Cs
S-3		0.2m HCl	1.5	1.5	300	6×10^7	720	Sd, Py, Cs
S-4		0.5m HCl	1	1	300	6×10^7	720	Sd, Py, Cs
S-5		1m HCl	1	1	300	6×10^7	720	Sd, Py, Cs
S-7		0.1m HCl + 1m NaCl	1.5	2	300	6×10^7	720	Sd, Py, Cs, St
S-8		0.1m HCl + 1m CaF ₂	2	2	300	6×10^7	720	Sd, Py, Cs, St
S-9		1m HF	1	1	300	6×10^7	720	Sd, Py, Cs
S-10		0.5m HF	1	1.5	300	6×10^7	720	Sd, Py, Cs, St
S-11		0.2m HF	1	2	300	6×10^7	720	Sd, St, Py, Cs
S-12	Cs 5.2mg	0.1m HF	2.5	3	300	6×10^7	720	Sd, St, Py, Cs
S-13	Cpy 12.5mg	0.05m HF	3	3	300	6×10^7	1420	Sd, St, Py, Cs
S-14	S 2.3mg	0.2m HCl + FeCl ₂	3	4.5	300	6×10^7	720	Ms, Mt, Cs
S-15		1m NaCl	7	5	300	6×10^7	720	St, Py, Cs, Sd
S-16		1m NaCl	5	6	300	6×10^7	720	St, Py, Cs, Sd
S-17		1m NaF	7	8	300	6×10^7	720	St, Py, Cs, Cpy
S-18		1m NaF + HF	4	7	300	6×10^7	720	St, Py, Cpy, Cs
S-19		1m NaCl	7	8	300	6×10^7	720	St, Py, Cs, Cpy
S-20		1m NaCl + NaOH	10	5	300	6×10^7	336	St, py, Cs, Sd
S-21		1m NaCl + HCl	1	1	400	6×10^7	336	Sd, py, Cs, St
S-22		1m NaCl + HCl	2.8	5	400	6×10^7	336	Mt, Cs, Ms(?)
S-23		H ₂ O	5.5	5.5	400	6×10^7	336	Ms, Mt, Cs
S-24		H ₂ O	7	5.8	400	6×10^7	336	Ms, Mt, Cs
S-25		1m NaCl + NaOH	10	5	400	6×10^7	336	St, Py, Cs, Sd

注: Cs——锡石; Cpy——黄铜矿; S——硫; Sd——似黄锡矿; St——黄锡矿; Ms——硫铁锡铜矿; Py——黄铁矿; Mt——磁铁矿; S-19试料成分除Cs + Cpy + S外,还有CaCO₃

某些实验产物的X光衍射谱线见图2。

从对实验结果的分析,我们可以找出形成黄锡矿的物理化学条件。首先,温度对黄锡矿的生成是有影响的。实验结果清楚地显示,300℃的温度对形成黄锡矿类矿物是适合的,在这一温度下锡石和黄铜矿反应多生成了黄锡矿(或似黄锡矿)与黄铁矿矿物组合。400℃和更高的温度看来对黄锡矿形成不利。其次,实验溶液的酸碱度对黄锡矿类矿物的形成和矿物的种属有重要影响。在300℃时,黄锡矿形成并稳定于中至弱酸性的热液中,而在 $\text{pH} \leq 1$ 时形成了似黄锡矿,说明似黄锡矿生成的环境为较酸性。这也许可从 $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ 的活度上找出缘由。在含 H_2O 硫化物体系中,包括在S-H₂O体系中,在一定温度下,体系中硫化氢的活度, $a_{\text{H}_2\text{S}}$, 主要是体系酸碱度的函数; pH 越小 $a_{\text{H}_2\text{S}}$ 越大。本实验和其他人的研究均说明,似黄锡矿比黄锡矿富硫,它的形成和稳定需要更大的硫化氢逸度。

对实验产物的分析还显示,体系成分的变化和介质溶液成分对反应的动力机制和反应产物也有影响。有NaCl溶液或HCl溶液作介质的实验,黄铜矿分解、消失得较快,黄锡矿、黄

铁矿等新生成矿物结晶较好、数量也较多、说明反应向右进行得快,平衡达到的亦快。以水和氟化物溶液作介质的实验,产物结晶就差些,数量亦少些,说明平衡较难达到。另外,以纯水为介质的实验多形成了硫铁锡铜矿,其原因还有待查明。

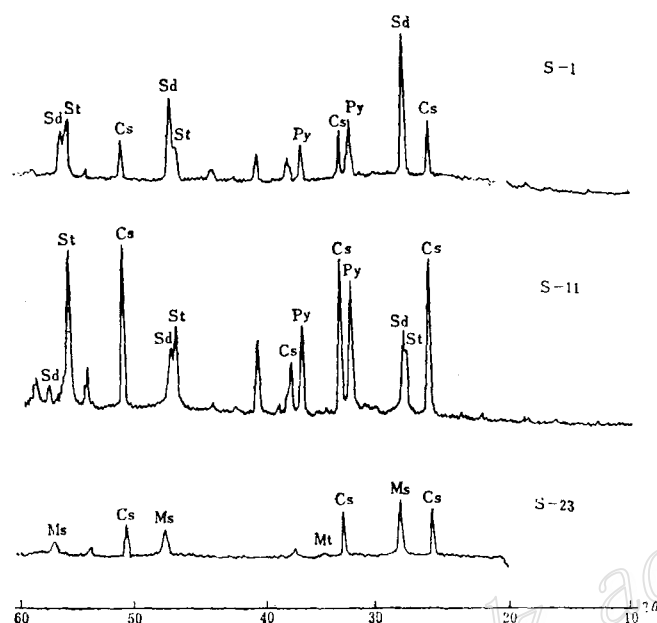


图2 某些实验中实验产物的X光粉晶衍射曲线
(测试条件: 40kV, 40mA Cu, $K\alpha$)

Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of experimental products in some experiments
(Experimental conditions: 40kV, 40mA, Cu, $K\alpha$).

三、黄锡矿形成的热力学分析

锡石与黄铜矿反应形成黄锡矿的物理化学条件现在已有可能用热力学方法加以探讨。Некрасов (1976) 曾计算过含黄锡矿的Cu-Fe-Sn-S体系的若干反应的平衡常数,但他使用的热力学数据较老,计算结果不够准确。近几年发表了一些黄锡矿、 H_2S_{aq} 等硫化物矿物的新热力学数据,因此我们有可能对含黄锡矿的若干相平衡反应的热力学方面重新进行研究。

在锡石-硫化物型矿床中,黄锡矿和其它含锡矿物均形成于热液环境中。因此,在进行它们的实验和热力学研究时,采用含 H_2O 的热液体系将更接近于矿床形成的地质环境。

若选用Cu-Fe-Sn-S- H_2O 体系,则我们可建立三个含黄锡矿的矿物平衡反应式,再辅以有关黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿互相转变的平衡反应式,共得该体系的六个反应式。利用参加反应各矿物和溶解物型的高温自由能,计算出了各反应式300℃和400℃的平衡常数(表2)。计算依据的热力学数据,黄锡矿和黄铜矿的取自Осадчий(1982), H_2S_{aq} 取自Булах(1978),其它来源于林传仙等(1985)。

计算结果,可将六个反应式以矿物反应的平衡曲线形式投到 $\text{Log} a_{H_2S}$ - $\text{Log} f_{O_2}$ 座标图上,

表2 Cu-Fe-Sn-S-H₂O体系中的一些反应式及其平衡常数
Table 2. Some chemical equations and equilibrium constants in
Cu-Fe-Sn-S-H₂O system

反 应 式	LogK	
	300℃	400℃
$\text{SnO}_2 + 2\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	7.287	5.725
$\text{SnO}_2 + 2\text{CuFeS}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{FeS} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	13.988	11.180
$3\text{SnO}_2 + 6\text{CuFeS}_2 = 3\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}_2$	—	30.290
$\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$	21.278	16.900
$3\text{FeS} + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{S}$	5.070	2.745
$3\text{FeS}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$	-59.769	-47.964

得到两个反映黄锡矿形成和稳定条件以及含锡体系若干矿物共生组合的等温相图(图3, 图4)。

从图上清楚地看出, 锡石与黄铜矿作用形成黄锡矿与黄铁矿的反应发生在较氧化的条件下, 黄锡矿与黄铁矿组合形成并稳定于富硫一边; 形成黄锡矿与磁黄铁矿的反应发生在较还原的条件下, 黄锡矿与磁黄铁矿的组合亦稳定于富硫的一边。

此外, 温度对锡石的硫化作用亦很重要。对同一个反应, 例如 $\text{Cs} + \text{Cpy} = \text{St} + \text{Py}$ 反应, 400℃时反应向右进行的条件是 $a_{\text{H}_2\text{S(aq)}} \leq 1.38 \times 10^{-3}$ ($\text{Log} a_{\text{H}_2\text{S}} \leq -2.86$), 300℃只需 $a_{\text{H}_2\text{S(aq)}} \geq 2.29 \times 10^{-3}$ ($\text{Log} a_{\text{H}_2\text{S}} \geq -3.64$) 就够了。H₂S_{aq} 活度高于10⁻¹对中低温热液矿床来讲是很常见的。因此, 在锡石硫化物型锡矿床中, 高温阶段以锡石石英脉和矽卡岩矿化为特征, 在中低温阶段则广泛发育着包括黄锡矿等硫盐矿物在内的锡铜铅锌的硫化物矿化。

我们若将大厂矿床中矿石形成的温度、氧逸度(实测)和H₂S活度(估计)投值到图3、4上, 亦可

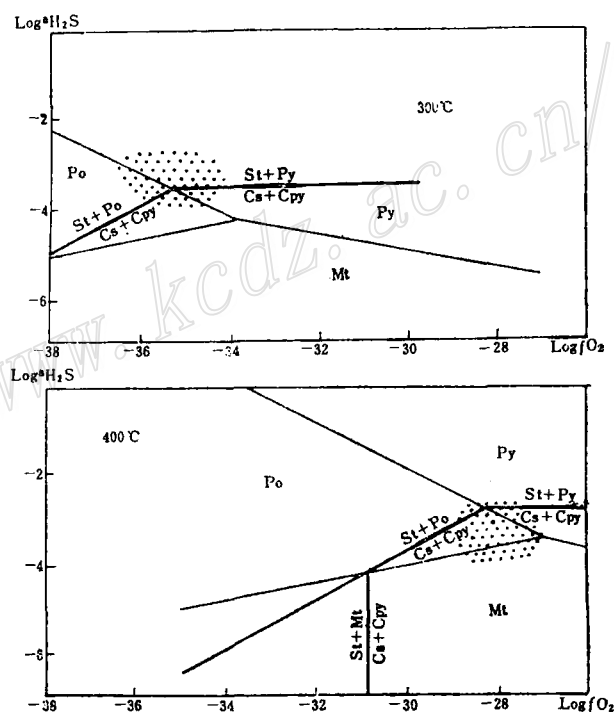


图 3、4 Cs + Cpy = St + Py (Po) 反应的 $\text{Log} f_{\text{O}_2} - \text{Log} a_{\text{H}_2\text{S}}$ 300℃和400℃等温相图。点区表示大厂锡石硫化物矿床形成的物化条件

Fig. 3. 300°C isothermal $\text{Log} f_{\text{O}_2} - \text{Log} a_{\text{H}_2\text{S}}$ diagram of reaction $\text{Cs} + \text{Cpy} = \text{St} + \text{Py} (\text{Po})$. Dotted area refers to physicochemical condition for the formation of Dachang cassiterite-sulfide deposit.

Fig. 4. 400°C isothermal $\text{Log} f_{\text{O}_2} - \text{Log} a_{\text{H}_2\text{S}}$ diagram of reaction $\text{Cs} + \text{Cpy} = \text{St} + \text{Py} (\text{Po})$.

以看出, 400℃高温时, 成矿的 f_{O_2} 、 a_{H_2S} 条件尚不足以使锡石发生硫化; 但 300℃时成矿溶液的 f_{O_2} 及 H_2S_{aq} 活度条件则很适宜于由锡石与黄铜矿形成黄锡矿、黄铁矿(或磁黄铁矿)组合的反应。图中温度及对应温度下的氧逸度取自李荫清^①对大厂锡矿床矿物包裹体研究结果。

四、结 论

1. 实验结果和热力学分析一致表明, 黄锡矿可由锡石与黄铜矿在热液中反应生成。黄锡矿与黄铁矿(或磁黄铁矿)生成和稳定的条件是成矿溶液富硫($a_{H_2S} \geq 10^{-4} - 10^{-3}$), 中性至弱酸性。300℃以下的中低温对黄锡矿生成有利。在碱性环境中 f_{O_2} 较高而 a_{H_2S} 较低, 锡石、黄铜矿组合是稳定的。

2. 因黄锡矿是由锡石的硫化作用形成, 以及黄锡矿形成的温度较锡石低, 自然可以得出, 在锡石硫化物型锡矿床成矿过程中, 包括黄锡矿在内的硫化物的矿化应晚于锡石的矿化。

3. $Cs + Cpy = St + Py(Po)$ 反应式平衡的 f_{O_2} 和 $a_{H_2S_{aq}}$ 条件在300℃左右的中低温时, 与典型的热液环境很接近。因此, 在中低温热液锡矿床中, 锡的氧化物和硫化物矿物共生还是比较常见的。并且, 应用实验和热力学研究资料, 可以根据矿石中锡石、黄锡矿、黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿等矿物的共生组合去估算和推断矿床形成的氧化还原条件、硫逸度与成矿溶液酸碱度等物理化学参数。

本研究的部分实验工作是在西德海德堡大学矿物岩石研究所完成。实验工作得到了G. Moh教授和Wang Naiding博士的热情指导和帮助, 在此表示诚挚的谢意。

参 考 文 献

- [1] 林传仙、白正华、张哲儒 1985 矿物及有关化合物热力学数据手册 科学出版社
- [2] Lee M.S., Takenoichi and Inai H. 1978, Syntheses of the Cu-Fe-Sn-S minerals. In: Geological Studies of Minerals in Japan.
- [3] Moh G. H., 1975, Tin-containing mineral system, Part II: Phase relations and mineral assemblages in the Cu-Fe-Zn-Sn-S system. Chem. Erde 34 No.1, 1-61.
- [4] Некрасов И. Я. и др. 1976, Изучение системы Cu-Fe-Sn-S-H₂O при 300—500℃ и генезис касситерит-сульфидных руд. "Очерки физическо-химической петрологии", вып. 6, 176—199
- [5] Осадчий Е. Г. и др. 1983, Физико-химические условия формирования сульфидно-окисной оловянной минерализации. "Экспериментальные исследования эндогенного рудообразования", Москва, "Наука"

①李荫清等, 1985, 大厂锡石硫化物多金属带流体包裹体研究

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE ORIGIN OF STANNITE IN CASSITERITE SULFIDE TYPE DEPOSITS

Liu Yushan

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

Abstract

Stannite, a common mineral in cassiterite-sulfide type deposits like Dachang, is often found in close association with or even surrounding cassiterite. It is quite likely that stannite is formed by reaction between cassiterite and Fe-Cu sulfides. Nevertheless, few data are available concerning hydrothermal experiments of stannite. Hydrothermal experiments were carried out by the author to ascertain the possibility and the conditions for the formation of stannite by the reaction $\text{SnO}_2(\text{Cs}) + 2\text{CuFeS}_2(\text{Cpy}) + 2\text{H}_2\text{S} = \text{CuFeSnS}_4(\text{St}) + \text{FeS}_2(\text{Py}) + 2\text{H}_2\text{O}$. Experimental work was conducted in high pressure Tuttle Vessels under the condition of 300°C , $600 \times 10^5 \text{ pa}$ and $\text{pH} = 1-8$, with synthetic cassiterite and chalcopyrite as starting material and H_2S -bearing NaCl-HCl or NaF-HF solutions as reaction media. Starting material and solution were both welded in gold capsules, and heating period ranged from 4 to 9 weeks. Experimental products including newly-formed minerals were investigated by X-ray powder diffraction method.

Results obtained from more than 20 runs are as follows: 1) Stannite (or stannoidite) and pyrite are formed by reaction between cassiterite and chalcopyrite in H_2S -bearing solutions under desired conditions. 2) Stannite-forming reaction is controlled by temperature and activities of sulfur species in solutions, which, in turn, are related to pH , $f\text{O}_2$ and $f\text{S}_2$ and $f\text{S}_2$. $\text{Cs} + \text{Cpy}$ assemblage is stable in alkaline condition. Stannoidite is formed in extremely acid solution, while $\text{St} + \text{Py}$ assemblage is formed and remains stable in weak acid and neutral solutions, which are normal for hydrothermal process of sulfides. 3) Cs and Cpy might coexist under the condition of 300°C , $600 \times 10^5 \text{ pa}$ and $\text{pH} = 5-8$, which is quite typical for cassiterite sulfide type deposits.

It is obvious from this study that in cassiterite sulfide type deposits, stannite is formed by reaction between cassiterite and chalcopyrite, mineralization of sulfides must be later than that of cassiterite.