

## 含锡自然铜研究

徐泽仙

张润吉

刘振云

盛兴土

(河南省地矿局岩石矿物测试中心)

(湖南省地矿局中心实验室)

**主题词:** 含锡自然铜; 自然铜; 河南省

**提 要:** 本文对发现于河南毛堂金矿田氧化矿石中的含锡自然铜进行了矿物学研究。该矿物属等轴晶系,  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ,  $a_0 = 3.655 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ 。化学成分中Cu 90.38(wt)%, Sn 9.38(wt)%, 分子式 $\text{Cu}_{18}\text{Sn}_6$ 。

含锡自然铜相当于 $\text{Cu}_{18}\text{Sn}_6$ 合金中的 $\alpha$ 相, 在自然界属首次发现。

1983年以来, 我们在河南省淅川县毛堂金矿物质组成研究中, 发现了含锡自然铜。

为了避免样品的人为污染, 我们将制光片的剩余标本(约5公斤)全部粉碎后未经铜筛直接淘洗。获得天然的含锡自然铜8颗。

自然界含锡铜成分的矿物, 发现极少, 国外于1965年在加里曼丹金铂矿床的精矿中发现的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 及 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , 作为资料不全的矿物提出<sup>[1]</sup>

本文讨论的含锡自然铜在自然界属首次发现, 它虽不是新矿物, 但仍具有重要的矿物学研究价值。

## 一、地质产状及共生矿物

河南省淅川县毛堂金矿为一花岗斑岩型金矿床。所处大地构造位置属于秦岭东西复杂构造带的南支。区内断裂发育，岩浆岩分布广泛。金、铜、锡矿化与燕山期爆发角砾岩和花岗斑岩有关<sup>①</sup>。含锡自然铜产于风化的含金角砾花岗斑岩中。

与含锡自然铜共生的矿物有高岭石，褐铁矿，自然铬。伴生矿物有黄铁矿、自然锡、自然金、自然锌、长石、石英等。

## 二、物理性质及镜下特征

在扫描电镜下，放大300倍，可见到含锡自然铜表面不平坦（照片1），放大10000倍，可见到含锡自然铜呈粒状集合体（照片2）。

在实体显微镜下，含锡自然铜集合体呈片状，它形粒状，集合体粒径大小为0.06—0.15毫米，新鲜面古铜色，氧化后褐黑色，金属光泽。无磁性，具延展性，硬度低。用MPV-2型自动显微硬度计测得硬度为184—189kg/mm<sup>2</sup>，相当于摩氏硬度3.8。计算理论比重9.04。

反光显微镜下，在原岩光片中可见到含锡自然铜呈弯月形（照片4）嵌布在花岗斑岩中的裂隙壁上；呈它形粒状、卷丝状嵌布在高岭石间；呈针柱状，它形粒状嵌布在高岭石孔洞中。在人工重砂光片中，还可见到含锡自然铜呈脉状穿插在褐铁矿中；此外还见到自然铬呈细脉状穿插在含锡自然铜和褐铁矿之间（照片3）。含锡自然铜反射色为带淡红的黄色，易氧化为红色、紫色，正交偏光镜下为均质。

我们选择了三颗纯净的含锡自然铜进行了反射率测量，每颗测二次，平均值如表1。反射率测量用MPV-2型显微光度计，以SiC及WTiC做标样，用国际矿相学会（COM）公布的WC值为标准进行比较。由于矿物小，硬度又低，矿物表面易产生擦痕，故反射率测量有一定的误差。

表1 含锡自然铜反射率值

Table 1 Reflectivity of stanniferous native copper

测号 反射率 (%)	1	2	3	平均
	R	R	R	
470	36.15	33.50	33.65	33.43
546	48.05	46.15	46.15	46.78
589	60.05	57.90	58.35	58.77
650	66.25	64.60	64.80	65.21

注：表内数据由长沙矿冶研究院喻曾发同志分析提供。

① 河南省淅川县毛堂铜金矿普查报告第五章物化探异常验证。1984年4月，河南省地质矿产局第四地质调查队。

### 三、矿物化学成分

由于矿物量少,因此含锡自然铜的成分由电子探针分析获得。首先我们用EDAX 9100/60能谱仪进行元素定性分析,摄取了含锡自然铜能谱图1及与含锡自然铜连体自然铬能谱图2(与照片3自然铬对应)。

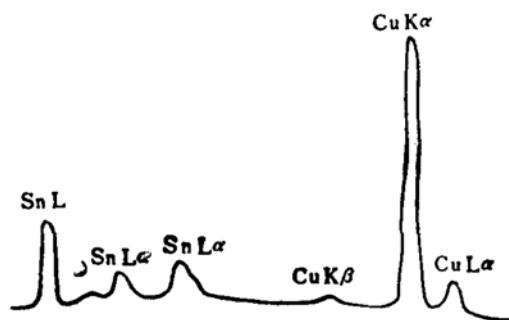


图1 含锡自然铜能谱图

Fig. 1 Energy spectrum of stanniferous native copper

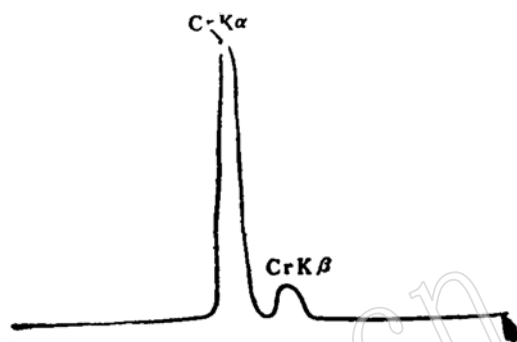


图2 与含锡自然铜连体自然铬能谱图

Fig. 2 Energy spectrum of crystal stock of native chromium and stanniferous native copper

表2 含锡自然铜电子探针成分分析

Table 2 Electron microprobe analysis of stanniferous native copper

测号	元素(重量%)			原子数		原子(%)	
	Cu	Sn	总计	Cu	Sn	Cu	Sn
1	91.03	8.95	99.98	1.433	0.075	95.03	4.97
2	91.17	8.80	99.97	1.435	0.074	95.10	4.90
3	90.94	9.01	99.95	1.431	0.076	94.96	5.04
4	88.40	11.60	100.00	1.391	0.098	93.42	6.58
5	91.36	8.55	99.91	1.438	0.072	95.23	4.77
6	88.702	10.391	99.093	1.396	0.088	94.07	5.93
7	89.033	10.128	99.161	1.401	0.085	94.28	5.72
8	89.778	9.648	99.426	1.413	0.081	94.58	5.42
9	91.061	9.229	100.29	1.433	0.078	94.84	5.16
10	91.838	7.780	99.618	1.445	0.066	95.63	4.37
11	90.902	9.068	99.97	1.431	0.076	94.96	5.04
平均	90.383	9.378	99.761	1.422	0.079	94.74	5.26

注:实验条件:电压20kV,吸收电流0.01—0.15 $\mu$ A X射线出射角52.5°,以纯金属Cu及Sn做标样,测量结果经ZAF程序校正。

在对含锡自然铜进行定性分析之后,我们对11颗含锡自然铜进行了电子探针成分分析,实验在日本岛津EMX-S<sub>7</sub>电子探针上进行,分析结果见表2。

电子探针分析结果表明:含锡自然铜成分较纯,经电子能谱及电子探针定性检查,含极微量铁和锌。铜锡成分含量变化较小且均匀分布(照片5、6),说明属同一矿物相。根据矿

物平均成分，计算矿物化学式为 $Cu_{1.422}Sn_{0.079}$ 简化为 $Cu_{18}Sn_0$ 。

### 四、矿物X射线分析

用作X射线分析的样品，均用EDAX 9100/60或PV 9100/60 能谱仪进行定性及无标样检查，然后选择纯净的含锡自然铜进行粉晶照相获得X射线德拜图，实验在苏制УРС-50ИМ型X光机上进行，德拜图上各衍射线都比较清晰（见表3、照片7）。用可变比例尺法进行指

表3 含锡自然铜X射线粉晶数据  
Table 3 X-ray powder data of stanniferous native copper

$d_{(实测值)} (\text{Å})$	$d_{(计算值)} (\text{Å})$	$l$	$hkl$
2.08	2.1068	10	111
1.82	1.8235	7	002
1.292	1.2932	5	022
1.103	1.1022	5	113
1.05	1.051	2	222
0.910	0.915	2	004
0.8415	0.8399	4	133
0.8201	0.8186	4	024

注：照相条件：相机直径 $\phi = 57.3\text{mm}$ ，电压 = 35kV，电流 = 15mA，入射光栏 = 1.5mm，曝光时间 = 14小时，铜靶，镍滤波， $CuK\alpha = 1.5418 \text{Å}$ 。

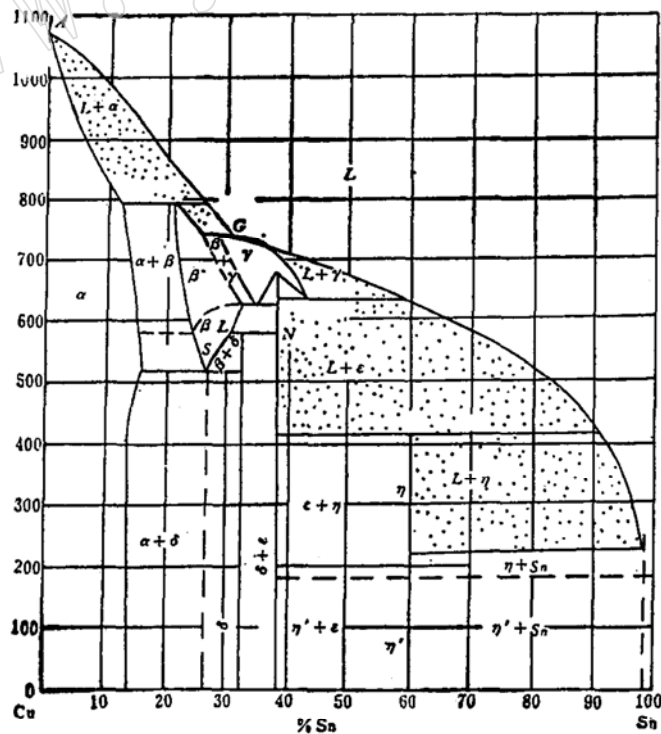


图3 铜-锡状态图<sup>(2)</sup>  
Fig. 3 State diagram of copper-tin

标化, 而后又经分析法验证为等轴晶系, 空间群为  $O_h^5-Fm\bar{3}m$ , 单位晶胞分子数  $Z=4$ ,  $a_0=3.655 \text{ \AA}$ 。

## 五、讨 论

1. Cu-Sn系列矿物主要是人工合成, 据铜锡合金相平衡图<sup>[2]</sup>可知, 含锡自然铜属 $\alpha$ 相。参考人工合成Cu-Sn系列矿物 $\alpha$ 相的饱和条件<sup>[3]</sup>: 锡原子占9.3%化合物中价电子数与原子数之比为1.28, 而含锡自然铜( $\text{Cu}_{18}\text{Sn}$ )中的锡原子占5.26%, 价电子数与原子数之比为.16, 以上数据说明, 含锡自然铜靠近人工合成Cu-Sn系列矿物中的 $\alpha$ 饱和相。

2. 含锡自然铜产于风化的含金角砾花岗斑岩中, 它与高岭石、褐铁矿密切共生, 并且多嵌布于高岭石间或其孔洞壁上, 还呈细脉状嵌布在褐铁矿中。因此, 推测含锡自然铜是地表次生形成。

3. 含锡自然铜结构特征及结晶学参数类似自然铜, 但其矿物成分中含锡, 地质产状与

表 4 含锡自然铜与自然铜对比

Table 4 Contrast between stanniferous native copper and native copper

矿物名称	含锡自然铜	自然铜
化学式	$\text{Cu}_{18}\text{Sn}$	Cu
成分(重量%)	Cu 90.383, Sn 9.378 Zn 0—1.06, Fe 0—1.32	原生自然铜含少量、微量 的银、金、汞、铋、锑、砷、锆、铁
主要粉晶数据 及强度	2.1068(10), 1.8235(7), 1.2932(5), 1.1022(5)	2.085(9), 1.806(8), 1.276(10), 1.0877(9)
结晶学参数	等轴晶系 $O_h^5-Fm\bar{3}m$ $a_0 = 3.655 \text{ \AA}$	等轴晶系 $O_h^5-Fm\bar{3}m$ $a_0 = 3.61 \text{ \AA}$
单位晶胞分子数	4	4
反射色	带淡红的黄色	玫瑰色、铜红色
反射率 (%)	470 (nm) 34.43 546 (nm) 46.78 589 (nm) 58.77 650 (nm) 65.21	470 (nm) 38 546 (nm) 43 590 (nm) 68 650 (nm) 78
显微硬度 $H.V. (\text{kg}/\text{mm}^2)$	97—186	48—143
比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	9.04 (计算值)	8.94 (计算值)
地质产状及共生矿物	产于风化的含金角砾花岗斑岩中。与高岭石、褐铁矿、铜蓝、自然铬共生。	内生、外生、表生均产出。内生自然铜产于基性喷出岩中。与自然银、辉银矿、斑铜矿、绿帘石、方解石、葡萄石、硅硼钙石、绿泥石共生。
资料来源	本 文	文献[1]p.390, [4]p.175, [5]p.12

共生矿物与自然铜有较大的区别(表4)。此外,笔者还首次在自然界发现,自然铬产于风化的花岗斑岩中。因此含锡自然铜的发现与研究丰富了矿物学的内容。

由于含锡自然铜量少且呈细粒状集合体产出,对于锡在含锡自然铜晶体结构中的位置,尚待今后获得该矿物单晶后,进一步工作证实。

本文承郭宗山教授,彭志忠教授,程希翱,胡安国等高级工程师,以及姚国伟、占哲明、喻曾发、钟本国、李承佑、任喜新等工程师帮助,在此一并致以感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 中国地质科学院地质矿产所, 1978, 金属矿物显微镜鉴定, p. 390, pp. 645—646, 地质出版社。
- [2] 古里亚耶夫著, 石霖译, 1958, 金属学, p. 278, 机械工业出版社。
- [3] R. C. 埃文思著, 胡玉才等译, 1983, 结晶化学导论, p. 319, 人民教育出版社。
- [4] 王焜、潘兆枢、翁玲宝等, 1982, 系统矿物学(上册), p. 175, 地质出版社。
- [5] Berry, L. G., Thompson, R. M., 1962. X-ray powder data for ore minerals. The Peacock Atlas, p. 12, New York.

## A Study on Stanniferous Native Copper

Xu Zexian and Zhang Runji

(Center of Rock and Mineral Analysis, Bureau of Geology and Mineral Resources  
of Henan Province, Zhengzhou)

Liu Zhenyun and Sheng Xingtu

(Central Laboratory of Bureau of Geology and Mineral Resources  
of Hunan Province, Changsha)

**Key words:** stanniferous native copper; native copper; Henan Province

### Abstract

Stanniferous native copper was discovered in 1983 in some oxidized ores of the Maotang gold field in Xichuan, Henan Province. It occurs in brecciated gold-bearing granite porphyry as fine-grained aggregates 0.06—0.15mm in size with kaolinite, limonite and native chromium as associated minerals and feldspar, quartz, pyrite and native gold as accompanying minerals. It is bronze in color and metallic in lustre. It has microhardness of 184—189kg/mm<sup>2</sup> and specific gravity 9.04 (calc.). Under reflected light, it assumes reddish yellow colour, reflectance values being 33.43 (470nm), 46.78(546nm), 58.77(589nm) and 65.21 (650nm).

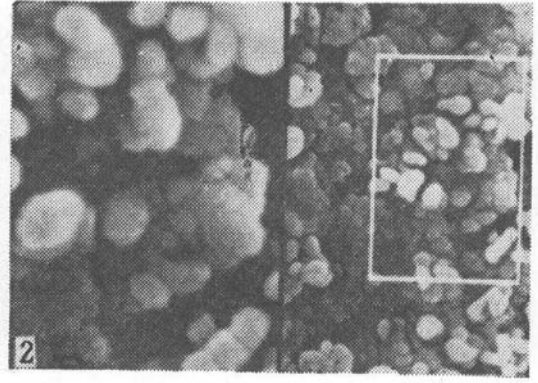
The stronger lines in X-ray diffraction are 2.1608 (10), 1.8235(7), 1.2932 (5) and 1.1022 (5), showing this mineral to be isometric with space group  $O_h^3-Fm\bar{3}m$  and unit cell  $a_0=3.655 \text{ \AA}$  and  $Z=4$ .

The chemical composition as determined by electron microprobe analysis is 93.38% Cu and 9.38% Sn, giving a chemical formula of  $Cu_{16}Sn$ .

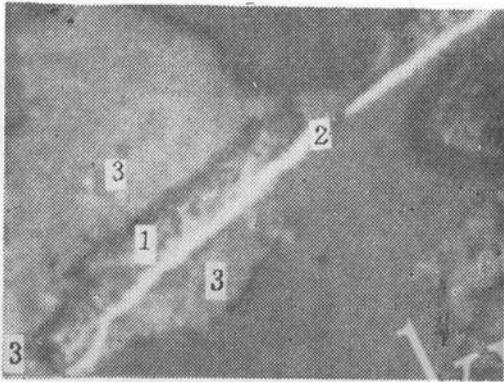
Stanniferous native copper, equal to  $\alpha$ -phase of Cu-Sn alloy, is discovered for the first time in nature.



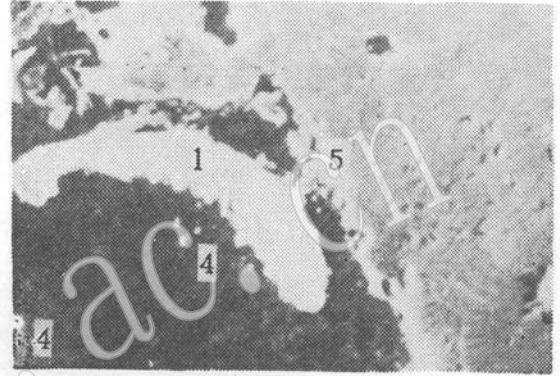
照片 1. 片状含锡自然铜二次电子图像  
× 300



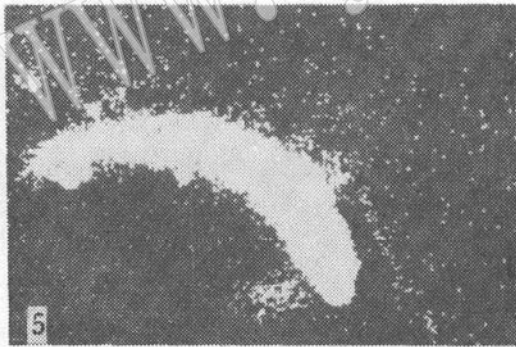
照片 2. 含锡自然铜粒状集合体二次电子图像  
× 10000



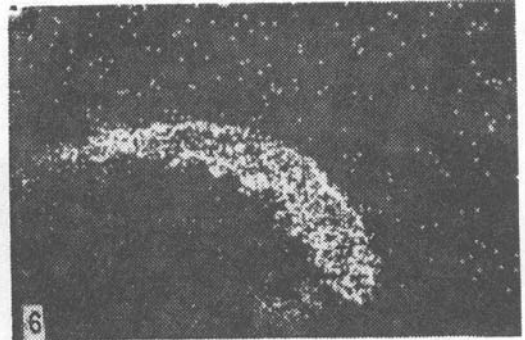
照片 3. 自然铬(2—亮白)呈细脉状嵌布在含锡自然铜(1)与褐铁矿(3)之间。砂光片(反光)  
× 1200



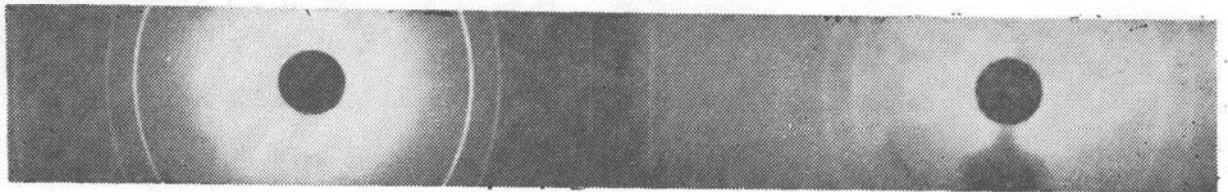
照片 4. 含锡自然铜(1)嵌布在含金角砾花岗岩斑岩中的高岭石(5)裂隙(4)壁上。背散射电子(成分)图像  
× 650



照片 5. 含锡自然铜中Cu的X射线面分布图像  
× 650



照片 6. 含锡自然铜中Sn的X射线面分布图像  
× 650



照片 7. 含锡自然铜X射线德拜图