

新变种矿物——含锗锡硫钒铜矿

杨时惠

朱小玲

(中国地质科学院成都地质矿产研究所)
成都 610082

(中国地质科学院矿床地质研究所)
北京 100037

王 益

(中国地质科学院成都地质矿产研究所, 成都 610082)

关键词: 含锗锡硫钒铜矿; 新变种; 四川

提 要: 含锗锡硫钒铜矿是硫钒铜矿的含锗锡变种。它产于四川省白玉县呷村银多金属矿床中, 反光显微镜下为淡柠檬黄色, 形态呈正方形、长方形及不规则状。粒度一般为0.01—0.1mm, 最大为0.3mm。显微硬度 $H_v = 137.8 \text{ kg/mm}^2$, 相当于 $H_M = 3.49$ 。反射率: 589nm 31.54%。主要化学成分为: Cu 52.29—54.71%, S 30.59—32.49%, V 5.70—6.50%, Ge 4.3—6%, Sn 2.43—3.56%, 还含微量Zn、Fe、As、Sb、Bi等。简化式为: $\text{Cu}_3(\text{V}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_4$ 。矿物为等轴晶系, $a_0 = 10.66 \text{ \AA}$, $V = 1211.36 \text{ \AA}^3$, 空间群为 $F\bar{4}3m$, $Z = 8$ 。

含锗锡硫钒铜矿产于四川省白玉县呷村银多金属矿床中, 矿石矿物组分复杂, 金属矿物有数十种, 主要有黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黝铜矿、黄铜矿、斑铜矿、车轮矿、硫锑铅矿、毒砂、辉银矿、硫铜银矿、含汞银金矿、自然金、硫钒铜矿、钛铁矿等。含锗锡硫钒铜矿常与硫钒铜矿一起产出。

一、物理及光学特性

含锗锡硫钒铜矿呈正方形、长方形自形晶(照片1)或呈不规则状、蠕虫状、乳滴状产于黝铜矿、方铅矿、闪锌矿等金属硫化物中, 或呈星散状分布于脉石矿物中。矿物粒度细小, 粒径一般为0.01—0.1mm, 最大可达0.3mm。双目镜下为黑褐色, 条痕为黑灰色, 金属光泽, 矿物硬度较低, 显微硬度值为 137.8 kg/mm^2 (5g负荷), 相当于摩氏硬度3.49。矿物性脆。

在反光显微镜下, 矿物为淡柠檬黄色, 和硫钒铜矿近似, 但没有硫钒铜矿所具有的橄榄绿色调, 均质, 无内反射, 反射率与黝铜矿接近。矿物反射率值和颜色指数见表1。

表1 含锗锡硫钒铜矿反射率值及颜色指数

Table 1. Reflectivity and color indices of Ge-, Sn-bearing sulvanite

波长 (nm)	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700
反射率 (%)	23.10	23.12	23.15	24.20	26.20	28.23	29.72	30.28	31.18	31.47	31.60	31.81	31.78	31.68	31.41	30.97
视觉 反射率	Rvis		30.63%					色度坐标		X Y	0.3456 0.3510					
主波长 (nm)	λ_d		575					反射色浓度		Pe	0.116					

实验条件: Opton显微光度计, SiC为标准, 物镜20×, 相对误差1%。

测试者: 地矿部成都地质矿产研究所 杨兆兰

二、矿物化学成分

矿物化学成分是用电子探针测定的, 分析结果见表2。

表2 含锗锡硫钒铜矿电子探针分析结果

Table 2. Electron microprobe analyses of Ge-, Sn-bearing sulvanite

化学 成分 (%)	编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	V	6.328	6.101	5.998	5.702	6.141	6.137	6.006	6.283	6.50	6.48	6.14	6.111
Zn	0.186	0.037	0.533	0.510	0.382	0.554	0.093	0.167	0.07	0.12	0.10	0.995	
Sn	3.133	2.659	2.582	3.655	3.063	2.959	3.363	3.049	2.47	2.43	2.45	3.489	
Ge	4.542	4.997	4.72	4.473	4.877	4.735	4.310	4.618	6.00	6.56	5.62	4.462	
S	32.491	31.394	30.894	31.195	31.472	32.112	31.876	32.273	31.10	31.65	30.59	32.19	
Cu	52.78	54.111	54.567	54.064	53.368	53.356	52.296	52.637	52.26	52.40	53.16	52.973	
Fe	0.04	0.309	0.127	0.061	0.194	0.034	0.104	0.166	0.03	0.02	0.06	0.031	
As	0.159	0.059	0.205		0.088	0.476	0.3	0.188	0.14		0.08		
Bi	0.026			0.132	0.013	0.047	0.073	0.013		0.11	0.69	0.126	
Sb	0.127			0.062	0.013	0.02	0.085			0.13		0.076	
总计	99.723	100.267	99.825	99.854	99.564	100.431	98.565	99.395	99.11	99.90	99.29	100.45	

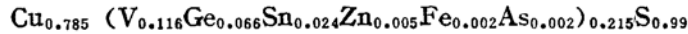
实验条件: JXA-733型电子探针测得, Cu, Ge, Sn, V, Fe, Bi, Sb的标准是纯金属, S为硫化物, 电压20kV, 电流 2×10^{-8} A。

从电子探针分析结果推算出表2中12个样品的化学式分别为:

1. $\text{Cu}_{0.831}(\text{V}_{0.12}\text{Ge}_{0.063}\text{Sn}_{0.026}\text{As}_{0.002}\text{Zn}_{0.002}\text{Sb}_{0.001}\text{Fe}_{0.001})_{0.215}\text{S}_{1.0}$
2. $\text{Cu}_{0.86}(\text{V}_{0.12}\text{Ge}_{0.07}\text{Sn}_{0.02}\text{Fe}_{0.01})_{0.22}\text{S}_{0.98}$
3. $\text{Cu}_{0.859}(\text{V}_{0.118}\text{Ge}_{0.068}\text{Sn}_{0.022}\text{As}_{0.008}\text{Zn}_{0.008}\text{Fe}_{0.002})_{0.221}\text{S}_{0.964}$

4. $\text{Cu}_{0.851}(\text{V}_{0.112}\text{Ge}_{0.062}\text{Sn}_{0.031}\text{Zn}_{0.008}\text{Fe}_{0.002})_{0.215}\text{S}_{0.981}$
5. $\text{Cu}_{0.84}(\text{V}_{0.121}\text{Ge}_{0.067}\text{Sn}_{0.026}\text{Zn}_{0.006}\text{Fe}_{0.004}\text{As}_{0.001})_{0.225}\text{S}_{0.982}$
6. $\text{Cu}_{0.84}(\text{V}_{0.127}\text{Ge}_{0.065}\text{Sn}_{0.025}\text{Zn}_{0.009}\text{As}_{0.006}\text{Fe}_{0.001})_{0.227}\text{S}_{1.004}$
7. $\text{Cu}_{0.79}(\text{V}_{0.114}\text{Ge}_{0.057}\text{Sn}_{0.027}\text{Sb}_{0.007}\text{As}_{0.007}\text{Fe}_{0.002}\text{Zn}_{0.001})_{0.212}\text{S}_{0.99}$
8. $\text{Cu}_{0.828}(\text{V}_{0.123}\text{Ge}_{0.064}\text{Sn}_{0.026}\text{As}_{0.003}\text{Zn}_{0.003}\text{Fe}_{0.003})_{0.222}\text{S}_{1.009}$
9. $\text{Cu}_{0.77}(\text{V}_{0.123}\text{Ge}_{0.08}\text{Sn}_{0.02}\text{As}_{0.002}\text{Zn}_{0.001})_{0.226}\text{S}_{0.97}$
10. $\text{Cu}_{0.825}(\text{V}_{0.127}\text{Ge}_{0.09}\text{Sn}_{0.02}\text{Zn}_{0.002}\text{Bi}_{0.001}\text{Sb}_{0.001})_{0.26}\text{S}_{0.989}$
11. $\text{Cu}_{0.788}(\text{V}_{0.113}\text{Ge}_{0.073}\text{Sn}_{0.019}\text{Bi}_{0.003}\text{Zn}_{0.001}\text{Fe}_{0.001})_{0.21}\text{S}_{0.956}$
12. $\text{Cu}_{0.834}(\text{V}_{0.12}\text{Ge}_{0.062}\text{Sn}_{0.023}\text{Zn}_{0.015}\text{Fe}_{0.001}\text{Bi}_{0.001}\text{Sb}_{0.001})_{0.229}\text{S}_{1.006}$

含锗、锡硫钒铜矿实验式为:



简化式: $\text{Cu}_3(\text{V}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_4$

从表 2 中可以看出: 矿物的主要成分为 Cu、S、V、Ge、Sn, 含极少量 Zn、As、Sb、Bi、Fe。其中 Ge 与 Sn 具有相关性, Ge 高 Sn 低, V 较稳定。对矿物特征性的面扫描表明: Ge、Sn、V 在矿物中呈均匀的同态分布(照片 2, 3, 4, 5), 说明它们属于同一矿物相。

三、矿物的 X 射线衍射分析

由于含锗、锡硫钒铜矿颗粒细小, 且往往与其它硫化矿物连生, 笔者先在反光显微镜下鉴定, 再经电子探针检查确认后, 用钢针挑出了 $0.22 \times 0.1\text{mm}$ 的样品颗粒进行 X 射线衍射分析, 得到了清晰的 X 射线粉末花样。由于样品为粒状, 底片上的衍射线不完全是连续的, 对测量数据的准确性有一定影响, 经过用游标尺细心的多次测量, 并用比长仪对若干强线

表 3 含锗锡硫钒铜矿 X 射线粉末衍射数据

Table 3. X-ray powder diffraction analyses of Ge-, Sn-bearing sulvanite

No	hkl	I/I_1	d 测定	d 计算	No	i	I/I_1	d 测定	d 计算
1	222	100	3.06	3.08	9	800	20	1.33	1.33
2	400	20	2.67	2.67	10	653	10	1.27	1.27
3	430,500	10	2.14	2.17	11	832	20	1.217	1.215
4	400	90	1.89	1.88	12	844	40	1.086	1.086
5	531	10	1.80	1.80	13	666; 10,2,2	20	1.026	1.026
6	611	10	1.72	1.73	14	11,2,2; 881	10	0.9388	0.9386
7	622	80	1.61	1.61	15	10,6,2	20	0.9012	0.9009
8	722	10	1.41	1.41	16	12,4,0	30	0.8432	0.8427

实验条件: 直径为 57.3mm 的 Debye—Sherrer 粉末照相机, Cu 靶, Ni 滤波, 管电压 45kV, 管电流 40mA, 曝光 12 小时。

进行了检查, 所测得的 d 值基本上可靠, 与计算值符合较好。测得的含锗锡硫钒铜矿的粉末数据如表3。据此求得晶胞参数 $a_0=10.66\text{Å}$, $V=1211.36\text{Å}^3$, 空间群为 $P\bar{4}3m$, $Z=8$ 。

四、讨 论

含Ge、Sn、V的硫化铜矿物, 曾见于西南非洲楚梅布 Pb-Zn-Cu矿床、扎伊尔的普南斯里波得铜矿床以及美国的彼特铜矿床^[1]。以楚梅布矿床含Ge、Sn、V硫化铜矿物最多, 有锗硫钒铜矿、含钒硫锗铜矿A、含钒硫锗铜矿B、硫锗铜矿、硫锗铁铜矿等^[2,3]。在彼特铜矿床产有锡-等轴硫砷铜矿。

从呷村矿区含锗锡硫钒铜矿的研究表明, 它与以上矿物在成分上是有差异的(见表4)。呷村矿区含锗锡硫钒铜矿与楚梅布矿区的含锗硫钒铜矿相似, 主要成分都是S、Cu、V、Ge。但有两点不同, 一是前者含Sn高达2.94%, 后者不含; 二是前者V与Ge、Sn的总含量相当于硫钒铜矿的钒含量, 而后者Ge与Cu的含量相当于硫钒铜矿的Cu含量。

表4 含锗锡硫钒铜矿与类似矿物化学成分对比

Table 4. Comparison in chemical composition between Ge-, Sn-bearing sulvanite and its analogues

矿物名称 分析元素	硫钒铜矿	含锗锡 硫钒铜矿	含锗硫 钒铜矿	硫钒铜矿	含钒硫锗 铜矿A	含钒硫锗 铜矿B	锡-等轴 硫砷铜矿	硫锗铜矿	硫锗铁 铜矿
V	13.71	6.105	14.6	13.78	2.9	2.0	2.28		
Zn	0.46	0.36						4.25	
Sn		2.94					6.71		
Ge		5.00	4.6		7.2	11.0		10.96	6.00
S	34.75	31.6	36.1	34.68	31.6	34.6	30.65	31.61	31.28
Cu	50.66	53.214	45.8	51.54	50.9	48.1	47.99	41.57	43.81
Fe		0.098			3.2	5.5	1.09	8.39	12.08
Pb								1.03	
As		0.14			4.9		9.54		4.72
Sb		0.043					0.19		
Bi	0.1	0.103							
Te							1.26		
Ga								1.99	0.55
总计	99.68	99.603	101.1	100.00	100.7	101.2	99.71	99.80	99.50
产地	中国呷村	中国呷村	西南非洲 楚梅布	西南非洲 楚梅布	西南非洲 楚梅布	西南非洲 楚梅布	美国蒙大 拿彼特	西南非洲 楚梅布	西南非洲 楚梅布
文献	本文	本文	[3]	[3]	[3]	[3]	[2]	[2]	[2]

表 5 含锗锡硫钒铜矿及其类似矿物的X射线粉末衍射数据
Table 5. X-ray powder diffraction data of Ge-, Sn-bearing sylvanite
and its analogues

含锗锡硫钒铜矿 $\text{Cu}_3(\text{V}, \text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_4$		锡-等轴硫砷铜矿 ^① $\text{Cu}_3(\text{As}, \text{Sn}, \text{V})\text{S}_4$		等轴硫钒铜矿 ^②	
$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1	$d(\text{\AA})$	I/I_1
				5.4	100
		4.35	10		
3.06	100	3.07	100	3.12	50
2.67	20	2.65	20	2.70	20
				2.40	40
2.14	10				
1.89	90	1.881	60	1.910	30
1.80	10			1.804	30
1.72	10				
1.61	80	1.600	40	1.634	30
				1.501	20
1.41	10				
1.33	20	1.324	20	1.349	30
				1.308	20
1.27	10				
1.217	20	1.222	30	1.236	20
		1.183	10	1.177	10
1.086	40	1.085	30	1.101	40
1.026	20	1.024	20	1.037	20
				1.002	20
				0.953	20
0.9388	10	0.940	10	0.940	10
0.9012	20	0.898	10	0.911	10
				0.853	20
0.8432	30	0.841	10	0.843	10
$a_0 = 10.66 \text{\AA}$		$a_0 = 10.62 \text{\AA}$		$a_0 = 5.391 \text{\AA}$	

①资料来源: JCPDS卡片9-10 (略去了强度为10以下的线条)

②资料来源: JCPDS卡片11-104 (略去了强度为10以下的线条)

与楚梅布矿区的含锗硫钒铜矿B相比,呷村矿区的含锡而不含铁,钒的含量高,而锗的含量低。

呷村矿区的含锗锡硫钒铜矿X射线粉末衍射数据与锡-等轴硫砷铜矿极为相似,与等轴硫钒铜矿有明显的区别,它没有等轴硫钒铜矿所具有的 d 值为 5.4 \AA 的强衍射谱线,见表5。

呷村矿区含锗锡硫钒铜矿的X射线粉末谱线与硫钒铜矿虽然有明显区别,成分也有差异,但颇似富Ge、Sn的硫钒铜矿变种。因此,这里暂定为含锗、锡硫钒铜矿。

呷村矿区的含锗锡硫钒铜矿与楚梅布、彼特等矿区的含钒硫锗铜矿、锡硫砷铜矿等有一个共同特点,即元素成对出现,可以互相替换。在楚梅布矿区已形成各种含V、Sn、Ge、As、Sb的硫化铜矿物,因此推测在呷村矿区还可以找到一些含Ge、Sn、As、Sb、V的硫化铜矿物。

郭宗山研究员在工作中给予热忱帮助和指导,并对本文进行了审阅,刘宝瑁、刘俨燃、岳树勤、余光明等研究员、颜仰基、潘桂棠等副研究员对此工作也给予了支持和帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 〔1〕 王 濮、潘兆槽、翁玲宝, 1982, 系统矿物学。地质出版社。
 〔2〕 Murdoch, J., 1953, *Am. Min.*, vol. 38, 794—801.
 〔3〕 Geier, B. H. etc. 1970, *Mineral Deposita*, vol. 5, no. 1 29—40.

A New Mineral Variety——Ge-, Sn-bearing Sulvanite

Yang Shihui

(Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, CAGS Chengdu 61082)

Zhu Xiaoling

(Institute of Mineral Deposit, CAGS Beijing 1000037)

Wang Yi

(Chengdu Institute of Geology and Mineral Resources, CAGS Chengdu 610082)

Key words: Ge-, Sn-bearing sulvanite; new variety; Sichuan

Abstract

Ge-, Sn-bearing sulvanite, a variety of sulvanite, occurs in the Gacun Ag-bearing polymetallic ore deposit, Sichuan Province. It is normally square, rectangular or irregular in form and light lemon yellow in color; its grain sizes are commonly 0.01–0.1 mm with the greatest being 0.3 mm. Microhardness 137.8 kg/mm^2 , equivalent to 3.49 on Mohs hardness scale; reflectance 31.54% (589 nm). The main chemical components are Cu 52.29–54.71%, S 30.59–32.49%, V 5.70–6.50%, Ge 4.3–6% and Sn 2.43–3.65%, with trace amounts of Zn, Fe, As, Sb and Bi, giving a simplified formula of $\text{Cu}_3(\text{V, Ge, Sn})\text{S}_4$. The mineral is of cubic system, $a_0 = 10.66 \text{ \AA}$, $V = 1211.36 \text{ \AA}^3$, with space group $P\bar{4}3m$.