

一种超显微自然铅与自然锡的混合物的研究

刘成龙 王兆周

(辽宁省地质实验研究中心)

作者于1980年在残坡积自然砂样鉴定中发现一种矿物,经追索找到了母岩,并于1983年采集了岩体人工重砂样品,获取了供分析测试用的矿样。经研究确认,该矿物并非以单一相存在,而是一种在自然界十分少见的自然铅、自然锡二相超显微混合物。

一、产状与共生矿物

矿物产于辽西绥中王家店南沟,赋存于黑灰色火山凝灰熔岩中,该凝灰熔岩成直径约5米的筒状岩体出露于大面积白垩系粗面岩中。该矿物含量甚微,在岩石中成晶屑。其共生矿物组合除大量长石、石英、磁铁矿、赤铁矿、绿帘石外,还有较多的自然金属矿物——自然铜、自然锌、自然铅、自然金,金属硫化矿物——黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿、方铅矿、闪锌矿及锆石、磷灰石等。

二、物理性质和光学性质

矿物呈黑灰色,表面往往具有兰紫斑点的锖色,成微晶集合体存在,通常成板片状和长条状,极少成不规则颗粒状(照片1)。集合体颗粒大小为0.05~0.35毫米,多为0.1~0.2毫米。矿物呈金属光泽。条痕黑灰色。强展性,延性稍差,断口锯齿状。摩氏硬度1.5(介于滑石和自然锡之间,近于自然铅)。不透明。无磁性。

在反光镜下,反射色为淡黄白色,无多色性和内反射。矿物极难磨光,多擦痕。据作者测定反射率为65%(误差5%±)。正交镜下显弱非均性。

三、化学成分

经能谱和探针快速扫描分析,矿物由Pb、Sn组成。矿物颗粒的Pb、Sn元素X面分布像见照片2、3、4。通过探针点测定获得几种不同Pb、Sn比例结果,对于不同颗粒,甚至同一颗粒不同点区,其Pb、Sn含量比例也相差甚大(表1)。

从点测定结果及元素X面分布像可看出Pb、Sn两元素分布的不均匀性,这表明Pb、Sn两元素并未组成单一的新相。而同一测点既含Pb又含Sn,造成Pb、Sn叠加这一现象则足以说明Pb、Sn两元素单体质点的大小是超显微的,在电子探针下仍不能分辨。

对矿物进行了化学酸溶解性试验,颗粒速溶于HNO₃,而在冷稀HCl中则溶解十分缓慢,这显然是由于在稀HCl中Sn溶、而Pb不溶之故。颗粒中的Sn由于HCl的逐步渗透而被选择性溶解,从而造成颗粒解体速度十分缓慢。据此可间接证实Pb、Sn成微晶两相状态存在。

四、X射线分析

表1 矿物化学成分(探针点测定结果)

Tab. 1 Chemical content of mineral (results of probe point determination)

测点	含量(重量%)		总和(%)	比率(%)	
	Pb	Sn		Pb	Sn
1	28.25	63.08	91.33	30.9	69.1
2	42.17	49.89	92.06	45.8	54.2
3	61.64	36.40	98.04	62.9	37.1
4	7.48	88.51	95.99	7.8	92.2
5	3.5	95.7	99.2	3.5	96.5
6	10.1	88.1	98.2	10.3	89.7
7	93.2	0.6	93.8	99.4	0.6
8	91.3	1.3	92.6	98.6	1.4

注:表中1—4为取自岩石中的矿物颗粒,由沈阳金属研究所徐乐英测定,5—8为取自坡积物中的矿物颗粒,由二机部北京三所张宜测定。

单颗粒在双圆相机下经X射线衍射分析认为矿物属微晶集合体,所获取的德拜图谱表明为自然铅、自然锡图谱的叠加(表2)。

表2 矿物X光粉晶分析数据

Tab. 2 Data of X-ray powder and crystal analysis

超显微 Pb、Sn混合物*		自然锡	自然铅	超显微 Pb、Sn混合物		自然锡	自然铅
I	d α	d α	d α	I	d α	d α	d α
1	(3.23)	3.19 β		1	1.4547	1.453	
1	(3.05)	3.06 β		1	1.4381	1.438	1.426
10	2.92	2.902		2	1.3147		
10	2.84		2.857	2	1.3021	1.302	
5	2.77	2.772		4	1.2145	1.202	
8	2.48		2.467	3	1.1389		1.135
3	2.084			3	1.1138		
4	2.040	2.053		3	1.1018	1.095	1.107
7	1.990	2.011		2	1.0490	1.040	
6	1.771		1.746	2	1.0325	1.032	
2	1.680	1.652		3	1.0138		1.012
9	1.5011		1.490	2	0.9877	0.9825	
1	1.4754	1.478					

* Cu靶照像

透射电镜分析表明,在同一片上测若千个点,Sn量均为100%,Pb量也近似纯Pb。根据Pb的电子衍射图(照片5)经计算获得面间距值为2.876, 2.468, 1.754, 1.492,与自然铅的d α 值相符合,据此也可证明Pb以单质超显微质点存在。

五、结论及成因讨论

1. X射线粉晶分析数据、电子探针点测定元素分布的不均匀性、透射电镜分析均表明,所研究的矿物并未构成新相,而是由自然铅、自然锡二相密切组合的混合物。

2. 组成这种混合物的单相质点粒度由于放大倍率的限制, 在光学显微镜下, 甚至在电子探针下也无法分辨。是一种在自然界中少见的超显微Pb、Sn混合物。

3. 铅、锡混合物的成因探讨。铅、锡两元素有相似的结晶化学性质, 在地球化学上有共同迁移的特性^[1], 这就为Pb、Sn两元素的类质同象替代、固溶体的形成, 在自然界相互结合提供了可能性。

高温下Sn表现以亲铁性为主, 除形成自然锡外, 还可与Pd、Pt、Cu、Pb、Au等几种元素形成固溶体或互化物, 而Pb、Sn两元素结晶化学性质的相似性使之更倾向于形成铅锡固溶体*。温度是影响元素类质同象的一种极重要的物理化学条件, 温度增高, 使离子活动性增强, 可提高类质同象的可混性, 促进类质同象, 造成晶体的无序状态; 相反, 降温则导致固溶体分解, 使离子活动性减弱, 即由无序状态转变为有序状态, 使一个无序构造分解为二个有序构造^[1]。固溶体热力学指明, 矿物固溶体存在一个临界温度, 临界温度下固溶体发生离溶, 离析成两种不同的相^[2]。因此, 在高温下形成的铅锡固溶体随着温度的下降, 当达到临界温度时, 由于固溶体的离溶而会分解为自然锡和自然铅两个相。

根据铅锡金属相图(图1)分析, 在低硫逸度和低氧逸度、高温低压条件下生成的铅锡固溶体, 当温度降低到共结点温度——183℃时, 在低压条件下由于温度的继续缓慢下降, 固溶体发生了离溶, 从而形成了超显微的铅、锡二相混合矿物。

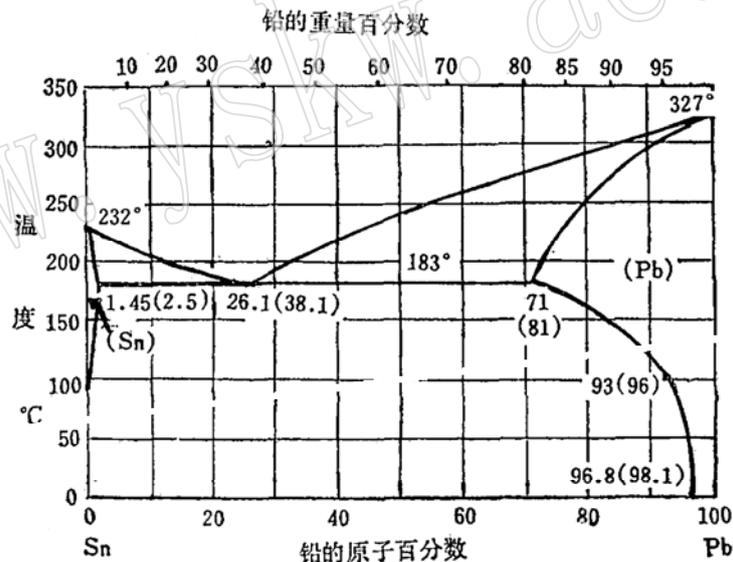


图1 铅锡金属相图

Fig. 1 Phase figure of lead-tin metal

5. 天然超显微铅、锡混合矿物的发现, 不仅丰富了铅、锡矿物的产出形态, 而且为研究本区Pb、Sn演化规律提供了信息, 这对于深入研究Pb、Sn元素的地球化学行为, 以及对本区内岩浆演化特点的研究都是很有意义的。

在工作中得到了彭志忠教授、肖序刚教授和高新国高级工程师的指导, 在样品采集中得到项海廷、杨锦山等同志的协助, 值此一并致谢!

* 李志鹤, 锡的矿物学和地球化学, 《国外地质资料》, 1983年1期, 昆明工学院地质情报室印。

参 考 文 献

- [1] 南京大学地质系编, 1979, 地球化学, 科学出版社。
[2] S. K. 萨克斯纳, 1979, 造岩矿物固溶体热力学, 地质出版社。
[3] JGDDS, International centre for diffraction data, 1982。
[4] H. Borochers and Kaiser Z. 1958, *Metallic constitution of binary alloys first supplement* 49. 95-101.

The Research on A Mixture of Ultramicro Native Lead and Tin

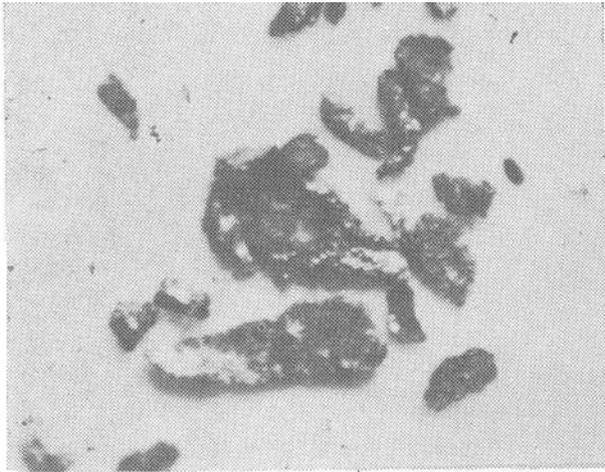
Liu Chenglong Wang Zhaozhou.

Abstract

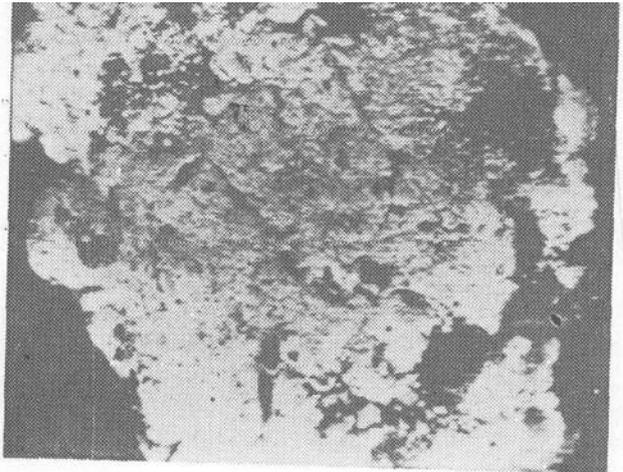
In 1983, we found a mixture of ultramicro native lead and native tin in volcanic tuff in the west of Liaoning province. The mineral looks black-grey with many blue and purple points on it. In general, the mixture minerals present tabula and strip mode. It shows metallic luster. Moss scale of hardness is 1.5. Under the microscope, it appears weak heteropic. The reflective power is about 65%.

Under a double-axle Camera, the single-grain minerals are considered microlitic aggregate by analyzing with X-ray diffraction. The obtained debye patterns are the fold of native lead and native tin. Studing the minerals with energy spectrum and rapid electron probe scan proves that the minerals are composed of Pb and Sn. Pb Sn elements do not well-distributed. The determination results of different grains and same grains in different point region by electron probe show that the content ratios are quite different. The analysis with a transmission lens (probe) proves that when some points are determined on one scale, the content of Sn is 100%, the content Of Pb is approximately 100%.

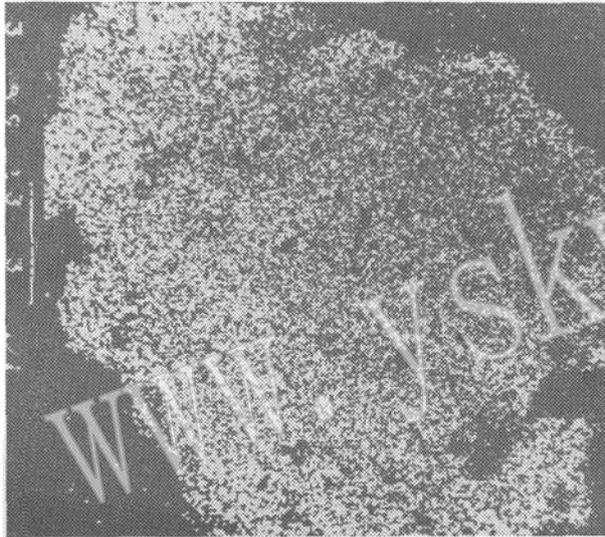
Based on all above, the researched minerals still do not form a new phase. They are only ultramicro mixtures of native lead and native tin. The formation of the mixture is due to the exsolution of lead-tin solid solution. The exsolution proceeds when the high temperature of lead-tin solid solution drops to 183°C.



1



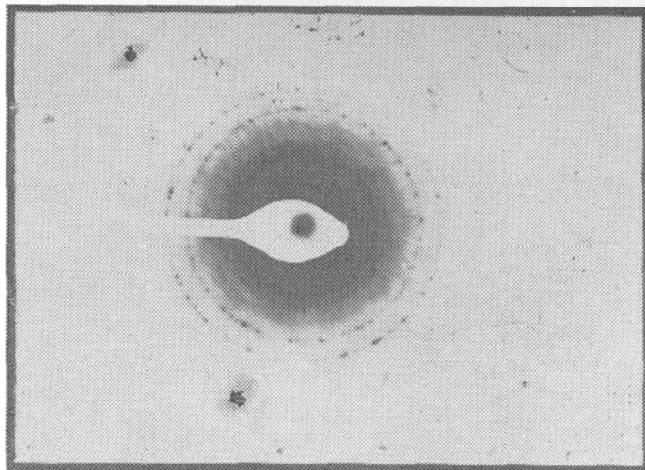
2



3



4



5

图 版 说 明

- 照片1. 铅、锡混合矿物的颗粒形态。×40
 照片2. 矿物的电子图像。×270。
 照片3. 矿物的Pb元素X面分布像。×270
 照片4. 矿物的Sn元素X面分布像。×270
 照片5. 矿物在透射电镜下Pb的电子衍射图。