

СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ СУЛЬFOCТАННАТОВ СИСТЕМЫ Pb — Sn — Sb — S В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В оловорудных месторождениях касситерит-сульфидной формации часто встречаются сульфостаннаты свинца: тиллит, франкеит, цилиндрит и иикаит (¹⁻⁴). Как правило, она ассоциируют с карбонатами, галенитом, буланжеритом, джемсонитом, касситеритом, сфалеритом; реже с пиритом, станнином, аргентитом и канфальдитом. Физико-химические условия их образования на качественной основе уже рассматривались (⁵). Количест-

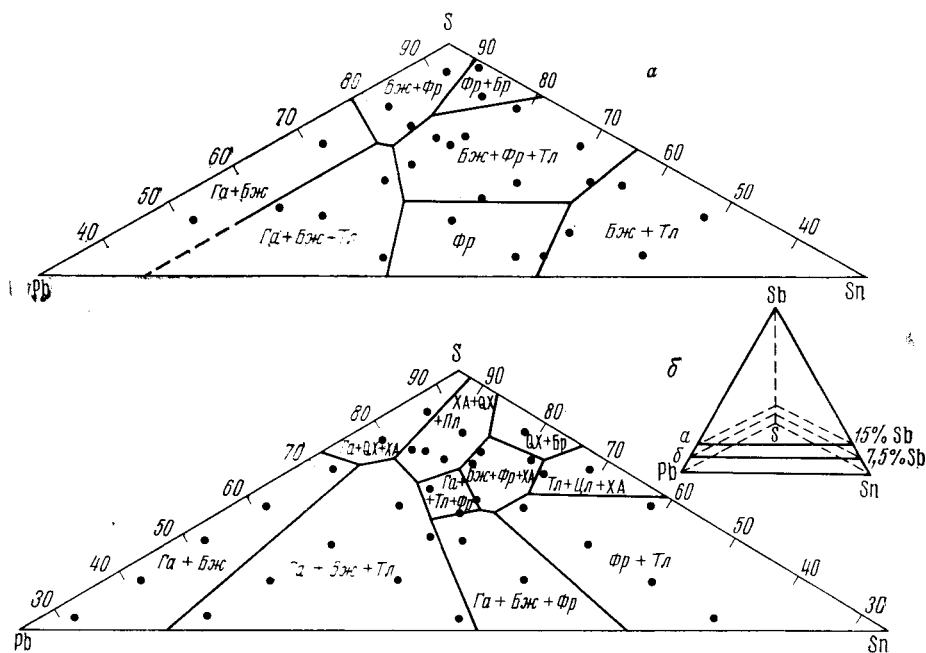


Рис. 1. Схема полей синтеза сульфостаннатов в системе Pb-Sn-Sb-S при 400° в 10% NH₄Cl. а - сечение тетраэдра системы при Sb 7,5 ат.%; б - то же при Sb 15 ат.%. Га - галенит, Бж - буланжерит, Тл - тиллит, Фр - франкеит, Бр - берндтит, Пл - «Sn-плюмозит», Цл - цинндрит. Во всех опытах дополнительной фазой является SnO₂.

Часть системы, наиболее интересная для геологии, и моновариантная реакция $\text{PbS} + \text{SnO}_2 + \text{буланжерит} = \text{франкеит}$ исследованы по методике^(6, 7) в титановых автоклавах и золотых ампулах при $T = 300 - 400^\circ \text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар. При синтезе использованы Pb, Sn, Sb, S марки о.ч. и растворы 10% NH_4Cl и 0,1 N HCl ; при исследовании реакции — синтетические PbS и буланжерит и SnO_2 (о.ч.), раствор с различной концентрацией HCl . Фугитивность серы и кислорода оценивалась методом сульфидно-кислород-

ных буферов (⁷). Вес пихты в автоклавах составлял 1 г, объем раствора 7—10 мл.

Диагностика фаз осуществлялась в отраженном свете под микроскопом МИН-9, рентгенометрически и на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 «Самеса». В закалочных растворах, равновесных с твердыми фазами, измерялась величина pH на приборе pH-340 и определялась концентрация Sn, Pb и Sb.

Для изотермы 400° опорные опыты представлены в виде диаграммы состав пихты — состав твердых фаз (⁸) для 10% NH₄Cl (рис. 1). Стабильными в системе являются тиллит, сульфосоли свинца, франкеит, инкаит, цилиндрит, «Sn-плюмозит», фазы QX(PbSnS₃) и ХА.

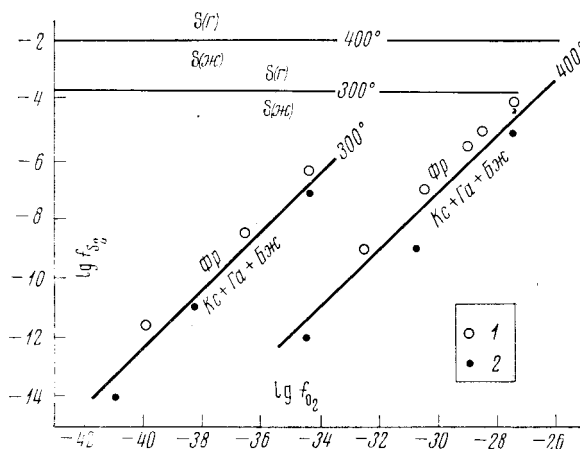


Рис. 2. Зависимость положения линии моновариантного равновесия галенит (Га) + буланжерит (Бж) + касситерит (Кс) = франкеит (Фр) от f_{S_2} и f_{O_2} при 300 и 400°. 1 — опыты с Фр; 2 — опыты с Га+Бж+Кс

ется на формулу PbSnS₃; рентгенографически она во многом сходна с оттеманитом. Вероятно, эта фаза является крайним членом твердого раствора PbSnS₃—Sn_{2-х}S₃ (¹⁰). Для фазы ХА характерно также

Состав синтезированных сульфостаннатов приведен в табл. 1.

Состав синтезированного франкеита отличается от теоретического Pb₅Sn₃Sb₂S₁₄, но находится в пределах колебаний, отмеченных для природных образцов, которые всегда содержат небольшое количество Fe. Рентгенограмма его (табл. 2) удовлетворительно совпадает с эталонной (⁹). Синтезированный цилиндрит также отличается от природных (³) более высоким содержанием Sb. Состав фазы QX хорошо пересчитывается

Таблица 1

Химический состав синтетических сульфостаннатов *

Соединение	№ обр.	Содержание компонентов, вес. %					Формула
		Pb	Sn	Sb	S	Σ	
Тиллит герценбергитовый	19	53,7	28,3	1,9	17,9	101,8	PbSn _{0,92} Sb _{0,06} S _{2,2}
Твердый раствор	126	24,66	50,69	1,54	18,50	95,38	Pb _{0,3} SnSb _{0,03} S _{1,35}
Франкеит	18	51,24	11,77	15,72	18,59	97,32	Pb _{3,8} Sn _{1,5} Sb ₂ S _{8,97}
	175	55,49	11,41	14,46	17,66	99,02	Pb _{4,52} Sn _{1,62} Sb ₂ S _{9,28}
	178	52,43	15,62	12,45	17,12	97,62	Pb _{4,96} Sn _{2,58} Sb ₂ S _{10,5}
	176	51,02	14,78	13,24	16,76	95,80	Pb _{4,5} Sn _{2,3} Sb ₂ S _{9,6}
Цилиндрит	94	34,83	21,53	17,67	21,09	95,12	Pb _{2,3} Sn _{2,5} Sb ₂ S ₉
	M-1 **	36,50	24,28	12,29	24,12	97,19	Pb _{3,5} Sn ₄ Sb ₂ S ₁₅
Фаза QX	36	48,66	24,97	2,37	22,31	98,32	PbSn _{0,9} Sb _{0,08} S _{2,98}
Фаза ХА	36	57,13	6,84	17,34	18,04	99,81	Pb _{4,79} SnSb _{2,47} S _{9,78}
	38	55,79	6,98	17,21	19,23	99,11	Pb _{4,58} SnSb _{2,39} S _{10,2}

* Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, диаметр зонда 1,5 мкм, угол выхода излучения 18°, аналитические линии SbL_α, PbL_α, SnL_α, SK_α; эталоны — металлы Sn, Sb, PbS (для Pb и S) и Sb₂O₃, SnS₂ (для S).

** Анализ Э. Маковицкого (³) из месторождения Попоно.

незначительное колебание состава, эмпирическая формула ее $Pb_{10}Sn_2Sb_5S_{20}$.

Полученный нами франкеит образует пластинчатые кристаллы длиной до 1,5 мм. В отраженном свете он имеет светло-серую окраску, отчетливое двуотражение на воздухе и цветные эффекты в голубовато-серых и желтовато-коричневых тонах. Величина R при 580 нм равна 37,1. Микротвердость вдавливания варьирует от 77 до 84 кг/мм² (средняя по 10 замерам 82 кг/мм²).

Т а б л и ц а 2

Рентгенограммы сульфостаннатов

Фаза QX *		Фаза ХА **		Франкеит *	
<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
2	5,40	100	3,86	1	3,87
2	4,51	60	3,49	4	3,51
10	4,12	15	3,34	1	3,13
5	3,70	65	3,09	1	2,97
1	3,40	50	2,80	10	2,87
7	3,12	90	2,72	1	2,59
1	2,92	40	2,58	1	2,29
8	2,80	20	2,30	5	2,06
3	2,71	20	2,11	1	1,998
8	2,65	15	1,98	1	1,908
7	2,46	20	1,956		
1	2,34	10	1,900		
8	2,25	15	1,884		
1	2,18	10	1,824		
1	2,12	25	1,807		
2	2,08	10	1,784		
2	2,06	10	1,762		
1	2,03	20	1,723		
9	1,934	10	1,704		
2	1,901				
2	1,881				

* УРС-55, Fe-излучение без фильтра, $v=35$ кв, $I=16$ ма. Анализы №-18 и 178.

** ДРОН-1, Cu-излучение, Ni-фильтр, анализ № 36.

Для синтетического цилиндрита характерна ярко выраженная анизотропия и цветные эффекты в голубовато-коричневых тонах. Величина R при 580 нм равна 41,0. Фаза QX ($PbSnS_3$) образует игольчатые кристаллы размером до 2 мм. В отраженном свете она голубовато-серая, сильно анизотропная в воздухе, двуотражение отчетливое. Величина $R_{\max}$ при 580 нм составляет 31,8. Микротвердость вдавливания варьирует в пределах 99–148 кг/мм².

Фаза ХА характеризуется октаэдрическим габитусом кристаллов. В отраженном свете белая, изотропная. Микротвердость вдавливания изменяется от 157,1 до 272,4 кг/мм² (среднее из 10 замеров 216 кг/мм²). Величина R при 580 нм равна 40,3.

Исследование моновариантной реакции

буланжерит + галенит + касситерит = франкеит (1)

показало, что франкеит устойчив в кислых условиях, увеличение суммарной концентрации серы в растворах сдвигает равновесие в сторону большей щелочности.

Наши результаты хорошо согласуются с данными ⁽⁶⁾ по разложению тиллита на PbS и SnO₂. Рассматриваемые равновесия сильно зависят также от режима O₂ и S₂. На рис. 2 показана линия равновесия реакции (1), полученная экспериментально при помощи кислородно-сульфидных буферов с постоянной величиной рН (раствор 1 N HCl). Термодинамические расчеты показывают, что снижение температуры сдвигает рассматриваемое равновесие в область меньших значений f_{S_2} и f_{O_2} .

Проведенные эксперименты не подтверждают существовавшее ранее мнение ⁽⁵⁻¹¹⁾ о щелочном характере растворов, отлагавших сульфостанна-ты свинца.

Авторы благодарят А. Р. Тимирбаева и Т. Л. Евстигнееву за рентгенограммы.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
17 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. П. Поляков, Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 18, 1959. ² W. C. Kelly, F. S. Turneare, Econ. Geol., v. 65, № 6 (1970). ³ A. S. Radtke, R. Scheiner, Econ. Geol., v. 65, № 2 (1970). ⁴ E. Macovicky, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., H. 6 (1974). ⁵ Б. Л. Флеров, Геол. рудн. месторожд., № 1 (1969). ⁶ И. Я. Некрасов, А. П. Рядчиков, Очерки физико-химической петрологии, т. 5, М., 1975. ⁷ И. Я. Некрасов, Н. С. Горбачев, Тез. IX Всесоюзн. совещ. по эксп. и тех. минерал., Иркутск, 1973. ⁸ Р. А. Некрасова, И. Я. Некрасов, Тр. Международн. геол. конгр., 24-я сессия, Минералогия, «Наука», 1972. ⁹ X-ray Diffraction Data Cards, Am. Soc. Testing. Mater., Philadelphia, 1972. ¹⁰ M. Stempok, G. H. Moh, Vestnik Ustredniho ustavu geologickeho, v. 44, 1969. ¹¹ В. В. Иванов, Минералого-геохимические черты и индигенность оловорудных месторождений Якутии, М., 1964.