

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

锡石溶解度和锡迁移形式的实验研究

刘玉山 陈淑卿

(中国地质科学院矿床地质研究所)

笔者用 RA-2A-1 型巴恩斯容量热液装置实验测定了锡石在 H_2O 、 NaCl 和 KF 溶液中的溶解度。实验结果显示,锡石在纯水和 NaCl 溶液中的溶解度是很低的,但锡石在 KF 溶液中的溶解度较高,且随 KF 的浓度增加和温度的升高而增大。在 400°C 时测得的溶解度达 4.43 mg/L ,超过了成矿溶液所需的最低金属浓度。

氟羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_2^{2-}$ 是 $\text{Sn}(\text{IV})$ 在高温氟化物溶液中存在的主要形式,因此也是锡在热液成矿过程中主要的迁移形式。氟在锡的成矿过程中起着重要作用。

绪 言

了解锡在成矿过程中的迁移形式和沉淀条件是研究锡矿床成因及分布规律的基础,因此也是当前锡矿床研究的基本课题。尽管对锡矿床地质已有相当详细的研究,但有关锡矿床成矿条件的定量资料还十分缺少,锡的赋存形式和沉淀条件的实验资料更是稀少,而且互相不一致,难以应用于解释成矿作用和机理^[1-3]。

五十年代早期,史密特等认为锡可能以锡酸盐的形式迁移^[4]。但后来查明,它只能存在于强碱性的溶液中。Клинцова 和 Барсуков 做了锡石在 $25-200^\circ\text{C}$ 的氟化物溶液中的溶解度实验,揭示出锡在溶液中可能以氟羟基络合物的形式迁移^[5,6]。但这个实验温度不高,又未指明压力,因此,用以解释锡矿床的形成条件是不充分的。

我们在实验中,除考虑了天然成矿溶液的性质采用 H_2O 、 NaCl 和 KF 溶液作溶解度实验的溶液外,还根据我国锡矿床中矿物包裹体测温资料,合理地选择了实验的温度和压力,即温度 $250-400^\circ\text{C}$,压力 $600 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。实验结果揭示了锡石在高温氟化物溶液中的溶解度显著增大,表明锡在热液中应主要以氟羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_2^{2-}$ 形式迁移。本文还以溶解度实验结果为基础探讨了锡在热液成矿过程中的迁移形式和成矿条件。

实验溶液中的锡含量由中国地质科学院岩矿测试技术研究所刘晓端和郑尧测定。李鹏九、林盛中、潘家华和张桂兰诸同志在实验和本文撰写过程中给予了多方帮助,在此一致致谢。

实 验 方 法

我们在常温和高温、高压条件下实验测定了锡石在纯水、氯化物溶液和氟化物溶液中的溶解度。锡石在高温、高压溶液中的溶解度实验是用美国 RA-2A-1 型的巴恩斯计量

热液反应系统完成的。已往的溶解度实验多使用不能取样的高压釜, 溶液样只能在淬火并打开高压釜后才能取出分析。这样得出的溶解度不能代表高温、高压条件下与矿物平衡的溶液的饱和浓度, 即不是给定温度和压力下的溶解度, 因之溶解度实验结果失真。巴恩斯热液实验装置的最大优点是能够在实验的温度、压力条件下从实验系统中取出溶液样品, 因之能够测量到实验温度、压力条件下的矿物真实溶解度。该实验装置的工作原理表示于图 1, 仪器的结构和操作程序可参阅巴恩斯的文章^[7,8]。

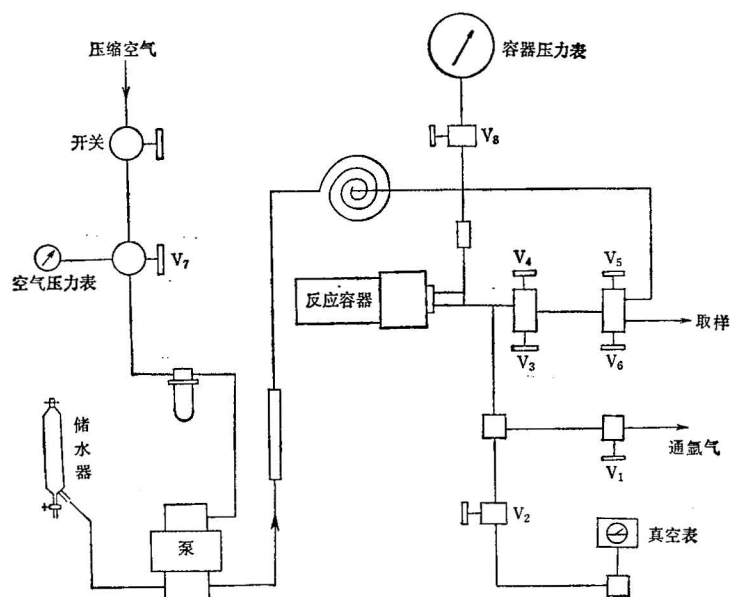


图 1 巴恩斯容量热液体系流程图

Fig. 1 The flow diagram of Barnes volumetric hydrothermal system

溶解度实验所用的初始试料, 常温时是分析纯的 SnO_2 化学试剂, 它在实验前和实验后经 X 光衍射分析均为锡石。高温、高压下的实验, 使用了粒度为 1mm 左右的天然锡石。实验前锡石用盐酸浸洗以除去杂质。锡石经 X 光分析证明不含其它矿物相。实验结束取溶液样时, 在取样管中装置的多层不锈钢丝网能对高温、高压下的溶液进行彻底过滤, 杜绝固相物质混入液体样品中。

实验温度由仪器的控温仪自动控制, 并由校正过的 PY8-3 数字直读温度计测定。常温实验中恒温器的温度控制可达 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。高温、高压实验中, 由于电压波动对炉温的影响, 实验温度相对于给定值的误差为 $2-3^\circ\text{C}$ 。实验的压力由 Heise 精密压力计指示, 在每个实验的 5—7 昼夜里, 由于温度的波动而引起的压力变动一般为 $20 \times 10^5 \text{Pa} - 30 \times 10^5 \text{Pa}$, 占总压力的 4—5%。溶解达到平衡所需的时间, 常温下是根据时间试验确定的。试验表明 25°C 时锡石溶解反应一个月可达平衡。实际上 25°C 的溶解度实验均做了两个月。高温、高压下实验所需的时间是根据 Клинова 等人的资料确定的。他们的实验得出 200°C 时需 7 昼夜达到平衡。我们的实验 300°C 以下保持 7 昼夜, 350°C 和 400°C 的实验持续 5 昼夜。因此可以说, 我们采用的实验时间对溶解反应达到平衡是足够了。

实验后取出的溶液样品中的锡含量是由中国地质科学院岩矿测试研究所用催化极谱法和原子吸收光谱测定的。由于锡石的溶解度很低,溶液中锡含量的分析一直是锡石溶解度实验的关键问题。这两种方法分析灵敏度达 1 ppb,是目前最灵敏的锡的分析方法。尽管如此,它们仍难于测出常温下锡石的溶解度。因此,多数情况下是将取出的实验溶液进行蒸发、浓缩。此外,实验溶液中的氯和氟对催化极谱分析有干扰,测定前对实验溶液中的氯和氟分别采取萃取或加硫酸驱赶等办法排除干扰。经上述处理,溶液中锡含量的分析灵敏度可达 0.001mg/L。对锡含量在检出线上线下的分析误差为 0.00nmg/L,对高含量样品的分析误差为 <50%。

实验结果及讨论

笔者在 25℃, 101325Pa 及 250—400℃, 600 × 10⁵Pa 条件下分别测定了锡石在纯水、NaCl 水溶液和 KF 水溶液中的溶解度。现将测定结果及对结果的讨论分述如下。

锡石在水中的溶解度

锡石在纯水中的溶解度很低,从常温直到 400℃ 高温条件下都是如此(表 1)。实验后水中的含锡量常常在现代催化极谱分析的灵敏度以下,即小于 1 μg/L。表 1 列出的溶解度数据是经浓集后测定的。

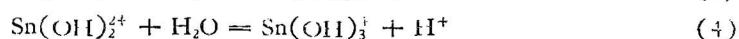
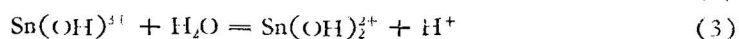
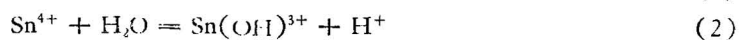
表 1 锡石在水中的溶解度实验结果

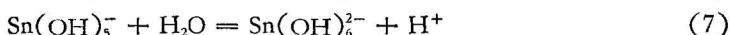
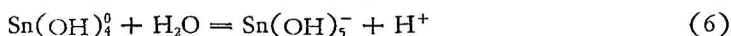
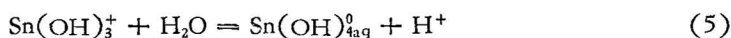
Table 1 Experimental results of solubility of cassiterite in water

实验号 NO.	实验溶液 (Solution)	实验条件			锡石溶解度 (S)		
		温度(℃)	压力 (10 ⁵ Pa)	时间(days)	mg/L	mol/L	logS
Sn-1	H ₂ O	25	1	120	0.00003	2.54 × 10 ⁻¹⁰	-9.59
Sn-33	H ₂ O	60	1	30	0.0004	3.37 × 10 ⁻⁹	-8.47
Sn-41	H ₂ O	200	600	7	0.0005	4.18 × 10 ⁻⁹	-8.38
Sn-42	H ₂ O	250	600	7	0.0008	6.74 × 10 ⁻⁹	-8.17
Sn-43	H ₂ O	300	600	7	0.0009	7.58 × 10 ⁻⁹	-8.12
Sn-44	H ₂ O	350	600	5	0.0007	5.90 × 10 ⁻⁹	-8.23

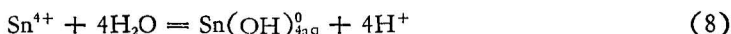
前人在这方面的实验资料很少,且出入很大。如 Клишцова 等得出的 200℃ 水中的溶解度为 0.968mg/L,而 Дадзе 在相同温度下测出的为 0.0685mg/L^[9]。后来的实验和热力学计算表明,这些数据显然是过高了。

锡石溶解于水,依据水的酸碱度不同,可以形成各种锡的羟基络合物。锡石溶解于水,就是锡石与水分子和离子作用形成锡离子并分步形成各种羟基络合物的过程,这些过程可用下列一些反应式来描述:





拉曼光谱分析和实验资料均表明,锡在中性水中主要以 $\text{Sn}(\text{OH})_{4aq}^0$ 中性络合物分子的形式存在。因此,锡在中性水中的溶解反应可由下式表示((2)至(5)式相加),



根据 B. A. Назаренко 对 (8) 式建立的 25℃ 时的平衡常数, $\log K = -0.86$, 选用合理的 Sn^{4+} 的热力学值,可以计算出不同 pH 值的水中的 $\text{Sn}(\text{OH})_{4aq}^0$ 平衡浓度^[10]。pH = 7 时, $\log [\text{Sn}(\text{OH})_4^0] = -9.2$, 相当于中性水中锡的浓度为 0.07 $\mu\text{g/L}$ 。这与我们实验测定的锡石在纯水中的溶解度值是非常相近的。

因此可以说,锡石在水中的溶解度是非常低的,锡在中性水中的主要存在形式是 $\text{Sn}(\text{OH})_{4aq}^0$

锡石在 NaCl 水溶液中的溶解度

在 60℃, 101325Pa 和 250—350℃, 600 × 10⁵ Pa 条件下进行的锡石在不同浓度 NaCl 水溶液中的溶解度的实验结果表明,锡石在氯化物水溶液中的溶解度也是十分低的。实验后氯化物溶液中的锡的浓度常常低于分析的灵敏度,或在灵敏度上下(表 2)。从

表 2 锡石在 NaCl 水溶液中的溶解度实验结果

Table 2 Experimental results of solubility of cassiterite in NaCl solutions

实验号 NO.	溶液浓度 (mol, NaCl)	实验条件			锡石溶解度 (S)		
		温度(℃)	压力(10 ⁵ Pa)	时间(days)	mg/L	mol/L	logS
Sn-32	0.01	60	1	30	<0.0004	<3.37×10 ⁻⁹	<-8.47
Sn-33	0.1	60	1	30	<0.0004	<3.37×10 ⁻⁹	<-8.47
Sn-34	0.5	60	1	30	<0.0004	<3.37×10 ⁻⁹	<-8.47
Sn-35	1	60	1	30	0.0012	10.1×10 ⁻⁹	-8.00
Sn-51	0.1	250	600	7	0.0026	2.19×10 ⁻⁸	-7.66
Sn-52	0.1	350	600	7	0.0018	1.51×10 ⁻⁸	-7.82
Sn-69	0.316	250	600	7	0.0003	2.53×10 ⁻⁹	-8.60
Sn-70	0.316	350	600	5	0.0009	7.58×10 ⁻⁹	-8.12
Sn-58	1	250	600	7	0.0010	8.42×10 ⁻⁹	-8.07
Sn-57	1	300	600	7	0.0011	9.27×10 ⁻⁹	-8.33
Sn-59	1	350	600	5	0.0009	7.58×10 ⁻⁹	-8.12

实验结果可以得出,锡石在常温和高温、高压下的氯化钠水溶液中的溶解度大致与相应温度下纯水中的溶解度相同,溶解度与 NaCl 浓度无关。同一温度,不同 NaCl 浓度之溶液中溶解度的差别看来属实验或分析的误差(图 2)。

有资料报道,拉曼光谱在 $\text{SnO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 体系中测得出 $\text{Sn}(\text{OH})_4^0, \text{SnCl}_4^0, \text{SnCl}_6^{2-}$ 等络合物。锡石在氯化物溶液中的溶解和络合作用可表示为,



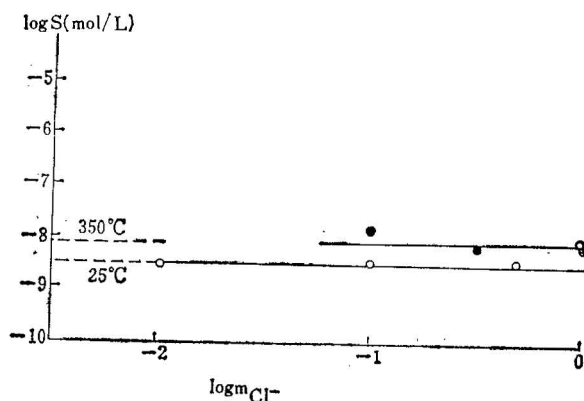


图 2 锡石在 NaCl 溶液中的溶解度与 NaCl 浓度的关系

○ 为 25°C 时的溶解度；● 为 350°C 时的溶解度；----- 为水中的溶解度

Fig. 2 Relation between the solubility of cassiterite and the concentrations of NaCl in aqueous solution



根据 Stirrup 和 Hampson 给出的上两式的平衡常数^[11], 标准条件下

$$\log K_{(9)} = -1.75, \log K_{(10)} = 5.79,$$

得出

$$\log [\text{SnCl}_{4(aq)}^0] = -10.16 - 4\text{pH} + 4\log [\text{Cl}^-],$$

$$\log [\text{SnCl}_6^{2-}] = -4.37 - 4\text{pH} + 6\log [\text{Cl}^-]$$

由此看出溶液中氯化物络合物的浓度取决于溶液的酸碱度和氯的活度。 SnCl_4^0 和 SnCl_6^{2-} 只有在极酸性的 HCl 溶液中才占优势, 而在近中性的 NaCl 溶液中它们的含量是极微的。如溶液的 $\text{pH} = 6$ 及氯活度为 1 时, 溶液中的氯化物络合物的含量为

$$\log [\text{SnCl}_4^0] = -34.16, \log [\text{SnCl}_6^{2-}] = -28.37,$$

与水中的 $\text{Sn}(\text{OH})_{4(aq)}^0$ 相比, 小得可以忽略不计。

这样, 我们可以说, $\text{Sn}(\text{IV})$ 在常温近中性的 NaCl 溶液中的存在形式主要是羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_{4(aq)}^0$, 锡的氯化物络合物是微不足道的。我们的实验结果还表明, 高温下的情况也基本如此。这也就解释了为什么锡石在氯化钠溶液中的溶解度与在纯水中的溶解度很接近。

锡石在 KF 水溶液中的溶解度

锡石在浓度 0.01—1 mol/L 的 KF 溶液中的溶解度已在常温 (25°C) 和 250—400°C 及 $600 \times 10^5 \text{Pa}$ 的温度和压力条件下进行了实验测定, 结果见表 3 及图 3。从实验结果看出, 锡石在氟化物溶液中的溶解度较之在纯水和氯化物溶液中的溶解度有了显著的提高。此外还看出, 氟化物中的锡石溶解度随溶液氟化钾的浓度增大而增高。如在 300°C 和 $600 \times 10^5 \text{Pa}$ 条件下, 0.01 mol/L 溶液中的溶解度为 $3 \mu\text{g/L}$ 左右, 是水中溶解度的三倍。当氟

化钾的浓度增至 0.3mol/L 时，则氟化钾溶液中的溶解度提高到 150 μ g/L,是水中溶解度的 100 余倍。而且,当溶液中氟化钾浓度一定时,锡石溶解度还随温度的升高而增高。已经测定出 1mol/L 和 400 $^{\circ}$ C 的溶液含锡高达 4430 μ g/L。

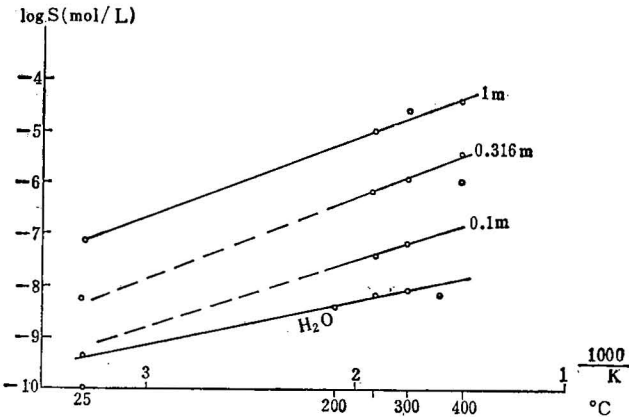


图 3 锡石在 KF 水溶液中的溶解度 (S) 及其与温度和溶液浓度的关系
Fig. 3 The solubility of cassiterite related to temperatures and concentrations in KF aqueous solution

表 3 锡石在 KF 水溶液中的溶解度实验结果

Table 3 Experimental results of solubility of cassiterite in KF solutions

实验号 NO.	溶液浓度 (mol,KF)	实验条件			锡石溶解度 (S)		
		温度($^{\circ}$ C)	压力(10^5 Pa)	时间(days)	mg/L	mol/L	logS
Sn-19	0.01	25	1	120	<0.0007	5.90×10^{-9}	-8.23
Sn-71	0.01	250	600	7	0.0082(?)	6.90×10^{-8}	-7.16
Sn-72	0.01	300	600	7	0.0036	3.03×10^{-8}	-7.52
Sn-73	0.01	350	600	5	0.0130	1.10×10^{-7}	-6.96
Sn-2	0.1	25	1	120	<0.0009	7.63×10^{-9}	-8.12
Sn-75	0.1	250	600	7	<0.0047	3.96×10^{-8}	-7.40
Sn-76	0.1	300	600	7	0.0085	7.16×10^{-8}	-7.15
Sn-78	0.1	400	600	5	0.1650	1.39×10^{-6}	-5.86
Sn-30	0.5	25	1	120	0.0041	3.45×10^{-8}	-7.46
Sn-79	0.316	250	600	7	0.0750	6.36×10^{-7}	-6.20
Sn-80	0.316	300	600	7	0.1500	1.27×10^{-6}	-5.90
Sn-82	0.316	400	600	5	0.5000	4.24×10^{-6}	-5.37
Sn-44	1	25	1	120	0.0095	8.00×10^{-8}	-7.10
Sn-83	1	250	600	5	0.8700	7.37×10^{-6}	-5.13
Sn-84	1	300	600	5	2.0800	1.76×10^{-5}	-4.75
Sn-86	1	400	600	5	4.4300	3.75×10^{-5}	-4.43

从矿物的溶解理论得知,矿物的溶解度值除取决于温度、压力条件外,还取决于溶质和溶剂间是否有络合作用。锡石在氟化钾溶液中的溶解度比在水中的溶解度显著增高的事实表明, Sn^{4+} 和 F^- 在溶液中形成了稳定的络合物,而且这种(或这些)络合物的稳定性

在高温下也是很大的。

通过对一定温度和压力下的锡石溶解度值与溶液 KF 浓度和酸碱度之间的关系分析计算,我们可以确定 Sn^{4+} 与 F^- 和 H_2O 形成的络合物的形式。在 $\text{SnO}_2\text{-KF-H}_2\text{O}$ 体系中,可能形成的锡的络合物不外乎是羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_n^{4-n}$, 氟化物络合物 SnF_n^{4-n} 和氟羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_n\text{F}_m^-$ 。热力学计算及络合物化学推论均能说明,锡的氟化物络合物只在 $\text{SnO}_2\text{-HF}$ 体系之较酸性环境中才稳定,因此在我们的中偏碱性的 KF 水溶液中它们是极次要的。这样,在我们的 $\text{SnO}_2\text{-KF-H}_2\text{O}$ 实验体系中,表示锡石的溶解及锡的络合作用的化学反应式可用下面的通式概括之:



上式的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{[\text{Sn}(\text{OH})_{x+4}\text{F}_y^{(x+y)-}][\text{H}^+]^x}{[\text{F}^-]^y}$$

锡在溶液中的含量是很低的,因此可用锡的总浓度(亦即锡石的溶解度 S)代表各种锡的络合物的活度和,即:

$$\sum m_{sn} = \sum_{x=0}^x \sum_{y=0}^y [\text{Sn}(\text{OH})_{x+4}\text{F}_y^{(x+y)-}]$$

$$\therefore \log \sum m_{sn} = \log K + y \log [\text{F}^-] + \text{XpH}$$

对上式微分得,

$$\left(\frac{\partial \log m_{sn}}{\partial \text{pH}} \right)_{T, [\text{F}^-]} = \text{X} \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial \log m_{sn}}{\partial \log [\text{F}^-]} \right)_{T, \text{pH}} = y \quad (13)$$

(12)(13)式表明,锡石的溶解度与温度、溶液中 F^- 的活度及 pH 有关,因为这些参数决定了锡的络合作用及溶液中形成的络合物的形式。将一定温度及氟活度下的溶解度对数及溶液 pH 作图,可求出配位体 (OH) 的数目,将一定温度和一定 pH 下的溶解度对数对溶液氟活度对数作图,可求出配位体 F^- 的数目。两种配位体数目之和就是锡在络合物中的配位数。

我们的常温下的溶解度实验结果及 Климова 200°C 时的溶解度实验资料均说明,在 $\text{SnO}_2\text{-KF-H}_2\text{O}$ 及 $\text{SnO}_2\text{-NaF-H}_2\text{O}$ 体系中,溶液 pH 值在一定范围的变化(pH 4—10)对锡石溶解度没什么影响,这说明 $\text{X} = 0$ 。这样(11)式可简化为:

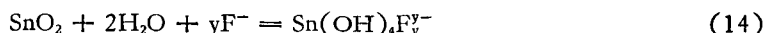
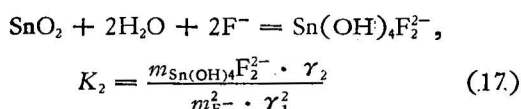
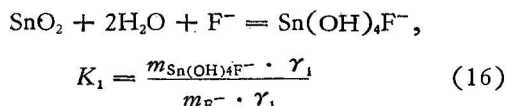
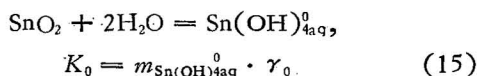


图 4 是在一定温度条件下锡石的溶解度与溶液氟浓度的对数关系。由图我们可以断定,在 25°C 稀 KF 溶液中锡的络合物形式为 $\text{Sn}(\text{OH})_4\text{aq}$, 浓 KF 溶液中占优势的络合物为 $\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}^-$ 。而在高温时,在具一定 KF 浓度的中偏弱碱性溶液中,氟羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_2^{2-}$ 成了锡的主要存在形式。

如果有各氟羟基络合物的热力学数据,我们可以计算出各种络合物在不同温度不同浓度溶液中的存在量。只是直到现在尚无这方面的热力学数据。不过,我们可以利用锡石在同一温度不同浓度溶液中的溶解度资料,利用热力学分析的方法,计算出 Sn(IV) 的

主要络合物在不同浓度的氟化钾溶液中的分配, 从而定量地了解锡在成矿热液中的迁移形式和沉淀条件。

(14) 中 γ 为 0, 1 和 2 时, 则有



γ_0 , γ_1 和 γ_2 分别为零价、一价和二价离子的活度系数。一般可取 $\gamma_0 = 1$, $\gamma_2 = \gamma_1^2$, γ_1 可由 Debye-Huckel 方程求出。

上述三种络合物为 SnO_2 -KF- H_2O 体系中的主要络合物, 它们浓度的总和可以近似地代表锡石的溶解度。于是,

$$S = m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4\text{aq}}^0} + m_{\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}^-} + m_{\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_2^{2-}} \\ = K_0 + K_1 m_{\text{F}^-} + \frac{K_2 m_{\text{F}^-}^2}{\gamma_1^2} \quad (18)$$

K_0 可从锡石在水中的溶解度按(15)式求出, 则

$$\frac{S - K_0}{m_{\text{F}^-}} = \phi_1 = K_1 + \frac{K_2 m_{\text{F}^-}}{\gamma_1^2} \quad (19)$$

把在一定温度条件下的各种浓度溶液中的溶解度值代入(19)式可以得出一系列 ϕ_1 值, 作 m_{F^-} 与 ϕ_1 的关系曲线, $m_{\text{F}^-} \rightarrow 0$ 时的 ϕ_1 即为该温度下的 K_1 , K_1 求出后进而可计算出 K_2

$$\frac{(\phi_1 - K_1)\gamma_1^2}{m_{\text{F}^-}} = K_2 \quad (20)$$

有了 K_0 , K_1 和 K_2 值即可计算出 $\text{Sn}(\text{IV})$ 的主要络合物在各种温度、各种浓度 KF 溶液中的数量, 它们之间的比例, 亦即络合物在一定温度下按溶液 F^- 浓度的分配(图 5)。

从通过热力学计算得出的锡的络合物分配图同样可以看出, 在纯水和 KF 稀溶液中, 锡主要以羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_{4\text{aq}}^0$ 的形式存在, 并且溶液中锡的含量是极低的。在高温的 KF 溶液中, 锡的氟羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_2^{2-}$ 占优势, 锡以此种形式在溶液中可以达到较高的浓度。

锡在热液过程中的迁移形式和沉淀条件

从锡石溶解度实验结果的分析看出, 纯水和氯化物溶液能够溶解和保持在溶液中的锡是十分微量的, 远远达不到成矿溶液所需的金属最低浓度。另一方面, 锡石在氟化钾

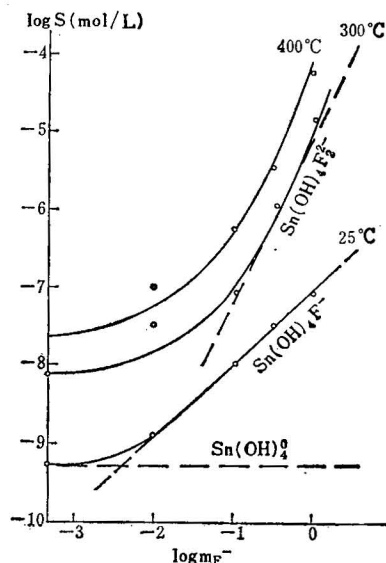


图 4 在 25°, 300° 和 400°C 条件下锡石溶解度与溶液氟浓度的关系及锡的存在形式

Fig. 4 Relation between the solubility of cassiterite and F concentrations in aqueous as well as species of tin at 25°C, 300°C and 400°C

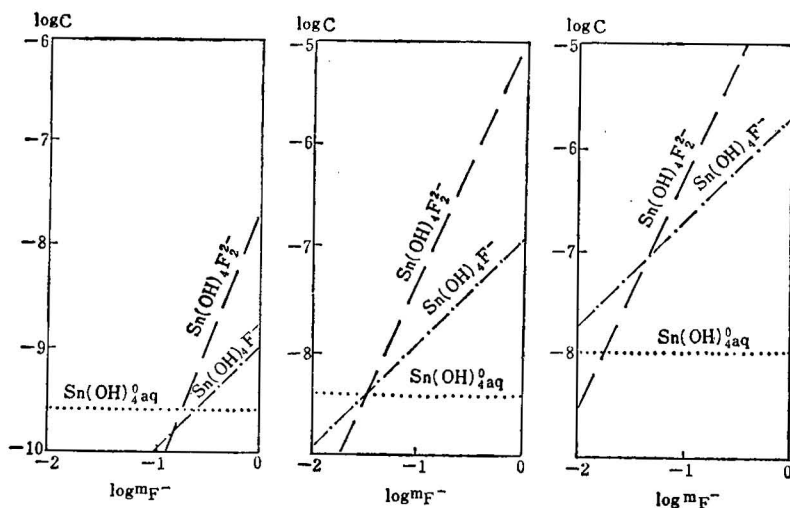


图5 在 25°C, 200°C 和 400°C 时 Sn(IV) 的络合物在 KF 溶液中的分配

Fig. 5 Partition of aqueous Species of Sn(IV) in KF Solution at 25°C, 200°C and 400°C

溶液中的溶解度却相当大。如果把 $n \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ 当作目前公认的热液锡矿床成矿溶液所需的最低锡浓度, 那么, 350°C 以上的氟化物溶液能够溶解的锡达到了这个浓度。因此, 我们可以作出结论, 以氟化物为主要成分的热液能够成为锡矿的成矿溶液。我们这一从实验得出的结论与我国华南锡矿床天然成矿溶液的研究结果是十分一致的。华南几个主要锡矿床中矿物流体包裹体成分分析表明, 成矿流体是富氟的, 或者是以氟化物和氯化物为主的。这样, 我们有充分理由认为, 华南锡矿的成矿溶液是一种中碱性的以氟化物为主要成分的高温电解质溶液。

锡石在氟化物溶液中的溶解度高, 是由于 Sn^{4+} 与溶液中的 F^- 及 H_2O 形成了稳定的络合物。锡在氟化物溶液中可能的存在形式虽然有各种羟基络合物、氟化物络合物及氟羟基络合物, 但溶解度实验及对实验结果的热力学分析表明, 在 300°C 以上近中性的高温氟化物溶液中占优势的络合物只有一种, 即 $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{F}^-$ 。因此推断, 锡在热液成矿过程中主要是以锡的氟羟基络合物 $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{F}^-$ 的形式进行搬运和迁移的。控制氟羟基络合物稳定性的参数——温度、氟浓度和溶液 pH 值, 是决定锡的溶解和沉淀的主要因素。350°C 以上的高温和氟浓度较高的中偏碱性溶液是锡迁移的有利条件, 温度下降和成矿溶液的稀释 (如成矿溶液与表生水混合和与围岩作用) 则导致溶液中络合物分解和锡石沉淀。

我们的实验研究表明, 氟在锡矿床的热液成矿过程中无疑起着重要的作用。事实上, 在许多锡矿区内, 锡的矿化和富集常常与氟矿物的发育休戚相关。因此, 氟应当成为锡矿化的地球化学指示剂。

锡矿床的成矿作用是多样的和复杂的。我们的实验研究是初步的。二价锡和硫对锡的富集成矿和矿石的矿物组合可能有重要作用; 硼在成矿过程中的行为尚了解很少, 这些均有待今后进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Бурого, А.И. 1972, О Физико-химических условиях образования некоторых соединений олова при стандартных и повышенных температурах. Геол. и Геоф. №7. стр. 60—73,
- [2] Барсуков, В.Л., 1974, Основные черты геохимии олова. Изд. Наука. стр. 121—150.
- [3] Барсуков, В.Л., Дурасова, Н. А.; 1966, Металлоносность и металлогеническая специализация интрузивных пород районов сульфидно-касситеритовых месторождений. Геохимия, №2. стр. 168—180.
- [4] Смит, Ф. Г., 1950, Перенос и отложение несulfидных жильных минералов. В сб. "Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии." Изд. ИЛ. стр. 163—202.
- [5] Клиникова, А. П. и Барсуков, В. Л., 1973, Растворимость касситерита в воде и водных растворах NaOH при повышенных температурах. Геохимия, №5. стр. 701—709.
- [6] Клиникова, А. П., Барсуков, В. Л. и Шемякина, Т. П., 1975, Экспериментальное определение констант устойчивости гидроксофторидных комплексов четырехвалентного олова. Геохимия, №4. стр. 556—565.
- [7] Barnes, H. L., 1963, Ore solution chemistry, 1, Experimental determinations of mineral solubilities. Econ. Geol. Vol. 58, No. 7. pp. 1054—1060.
- [8] Barnes, H. L., 1979, Solubilities of ore minerals, in Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Barnes, H. L. ed. Wiley-Interscience. pp. 404—460.
- [9] Дадзе, Т. П., Сорокин, В. И. и Некрасов, И. Я., 1981, Растворимость касситерита в воде, водных растворах HCl, HCl-KCl и HNO₃ при 200—400°C и давлениях 1013 МПа. Геохимия, №10. стр. 1482—1493.
- [10] Назаренко, В. А., Антонович, В. П. и Невская, Е. М., 1971, Спектрофотометрическое определение констант гидролиза ионов олова. Ж. Неорг. Химия, Том. 16. стр. 1844—1847.
- [11] Stirrup, B. N. & Hampson, N. A., 1977, Electrochemical reactions of tin. Surface Techn. Vol. 5, pp. 429—462.

AN EXPERIMENTAL STUDY ON CASSITERITE SOLUBILITY AND TIN TRANSPORT DURING MINERALIZATION

Liu Yushan and Chen Shuqing

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

Abstract

In order to examine the possible modes of tin transport and deposition during hydrothermal mineralization, cassiterite solubility was determined experimentally in pure water, NaCl and KF solutions, at room temperature and temperatures up to 400°C at 600×10^5 Pa. The solubility experiments were carried out in the Barnes Volumetric Hydrothermal System model RA-2A-1.

Results obtained revealed that the solubility of cassiterite in water and chloride solutions was very low, about 0.001 mg/L (8.4×10^{-8} mol/L) or less, at temperature ranging from 25 to 400°C. But the solubility in fluoride solutions was considerably higher, and it increased with KF concentration and the rise in temperature of solutions. A maximum solubility of 4.430 mg/L (about 1×10^{-5} mol/L), which has exceeded the minimum concentration of tin of ore-forming solutions, was found at 1 mol/L KF solution and at 400°C. Fluoride solutions at high temperature may thus serve as an ore-forming solution for tin deposits.

High solubility of cassiterite in fluoride solutions was due to the formation of complex compounds from Sn^{4+} and F^- in solutions. Thermodynamical analysis of solubility data illustrates that the hydroxofluoride complex $\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_2^{2-}$ is the dominant species in fluoride solutions at high temperature, and therefore, is the main form for tin transport.

The experimental results were well consistent with data obtained from fluid inclusion analysis for minerals of tin deposit in South China. Both show the important role of fluorine in the process of tin mineralization.