

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

“异常闪锌矿”中一种铜铁硫 新出溶相矿物的研究

李九玲

汪苏

(中国地质科学院矿床地质研究所,北京) (中国科学院电镜实验室,北京)



在内蒙古大井锡石硫化物型铜银锡矿床的闪锌矿中发现了一种铜铁硫新出溶相矿物。作者研究了其光性、化学成分、晶体结构及出溶特征,提出了它作为闪锌矿中一种新的出溶相矿物的重要证据,并对其形成机理结合加热实验及已有的硫化物体系相平衡资料以及矿床地质特点进行了分析。

一、“异常闪锌矿”光性特征

闪锌矿是自然界多种类型矿床中较常见的矿石矿物,闪锌矿中的出溶结构也是极为寻常的。但是大井矿区产出一一种具有非常奇特的出溶结构,并表现出“非均质光性”的闪锌矿。笔者称这种含微粒新出溶相而显示非均质性的闪锌矿为“异常闪锌矿”。

“异常闪锌矿”外观黑色,有些晶面显黝黑色,粉末为黑色,无磁性。显微镜下观察光片,其反射色比普通闪锌矿略黄,反射色随物台转动而有变化,可见到几乎均匀分布的晕状出溶物。在正交偏光下,具明显非均质性,金黄—暗灰(带蓝紫色调),见聚片状、条纹状、格状或镶嵌地板式双晶结构(图版 I-1,2)。这种结构是通过出溶物聚集所表现出来的。除这种显微状细小出溶物之外,“异常闪锌矿”中还可见到黄铜矿出溶物,呈滴状或串珠状、细脉状,亦呈席状或雁行状分布,但它们明显与“非均质性”无关。

在高倍油浸物镜下仔细观察,可见黄铜黄色微小棒状出溶物极为细密地分布在闪锌矿中,并且大多数呈定向排列(图版 I-3)。当微小棒状出溶物平行于显微镜某一十字丝时全部显现,呈黄铜黄色,而在与其直交的方向,棒状物之黄铜黄色及其轮廓消失于基质中,基质呈蓝紫色。因此在显微照片上只能看到垂直分布的小棒,横向分布的小棒只有转动物台后才能拍摄到。当棒状出溶物排列方向交叉时,“异常闪锌矿”显示奇怪的混杂色。出溶物群体的定向排列表现出各种聚片、条纹、格状等结构,而这些结构往往与闪锌矿的双晶有关。在高倍油浸镜下,局部亦可见到类似形状的棒状或席状黄铜矿雏晶,但粒度比上述出溶物略大(图版 I-4—6),其反射色在各个方向上均为黄铜黄色,显微照片中同时可观察到垂直及横向分布的纺锤状物。在中倍镜下观察时,亦不具上述非均质性。

与“异常闪锌矿”共生的矿物主要是黄铜矿,这种黄铜矿往往能观察到相转变双晶(指

从高温立方晶系转变为低温的四方晶系时形成的双晶),而且在黄铜矿中经常出现闪锌矿的星状出溶物。当星状出溶物较大或者聚集时,亦可观察到由晕状微细出溶物引起的“非均质光性”(图版 I-7, 8)。其它伴生矿物尚有方铅矿,银锑黝铜矿、铁闪锌矿、黄铁矿及毒砂等。

表 1 内蒙古大井“异常闪锌矿”及铁闪锌矿的化学成分
Table 1 Chemical composition of “abnormal sphalerite”
and Fe-bearing sphalerite, Dajing, China

	电子探针分析 (wt%)							化学分析 (wt%)		
	“异常闪锌矿”(含铜铁硫出溶相矿物的闪锌矿)						铁闪锌矿	“异常闪锌矿”		铁闪锌矿
S	34.04	33.74	34.88	31.33	31.62	31.78	33.02	31.99	32.51	32.62
Zn	52.60	54.17	54.65	53.75	54.62	54.28	54.47	50.52	45.87	45.78
Fe	6.88	6.11	6.80	7.02	6.94	6.70	13.28	6.45	7.93	12.64
Cu	6.57	5.49	7.11	7.32	7.09	7.07	0.08	5.78	6.88	0.47
Pb			0.00					2.70		
Ag	0.12	0.00	0.00					18.7	308.5	54.8
Sn	0.21	0.11	0.16					196.2	141.7	214.7
As			0.11							
Sb			0.63					362.9		
Bi			0.00							
Ge	0.00	0.00								
Cd	0.62	0.37						2836		
Au	0.00	0.03	0.00							
Co								14.3		
Ni								16.9		
Cr								122.1		
Ti								10.9		
V								30.5		
Ca								851.0		
Mg								151.6		
Ba								10.3		
Mn								69.6		
Al								432.6		
总量	101.04 [△]	100.02 [△]	104.34	99.42	100.27	99.83	100.85	97.95	93.23	91.54

注:粗线以下分析结果以 ppm 表示,电子探针分析由余静分析,△ 者由李树岩、胡享生分析,化学分析由耿朝玉完成。

二、“异常闪锌矿”化学组分

“异常闪锌矿”的电子探针分析及化学分析结果见表 1。其成分以锌和硫为主，含铁 6.11—7.93wt% 含铜 5.49—7.32wt%，其中铁与铜之重量百分比近于 1:1。两种分析结果基本一致，说明“异常闪锌矿”成分几乎是均匀的。但是“异常闪锌矿”中的出溶相矿物粒子在闪锌矿中呈细密分布；以至电子探针分析也不能将其从闪锌矿中分出。依分析型透射电镜分析得知，闪锌矿中这种出溶物为一种铜铁硫化物，成分接近于 CuFeS_2 ，但透射电镜不能作出精确的成分测定。目前只能得到闪锌矿与其中微细出溶相矿物的总体成分，考虑到电子探针分析可以很好地排除黄铜矿出溶物的干扰，以探针分析为准，平均含 Zn 53.59wt%，硫：32.62wt%，铁：6.68wt%，铜：6.72wt%。

三、“异常闪锌矿”结构特征

“异常闪锌矿”的 X 射线粉晶衍射图显示出它由闪锌矿和另一个亦具闪锌矿导出结构

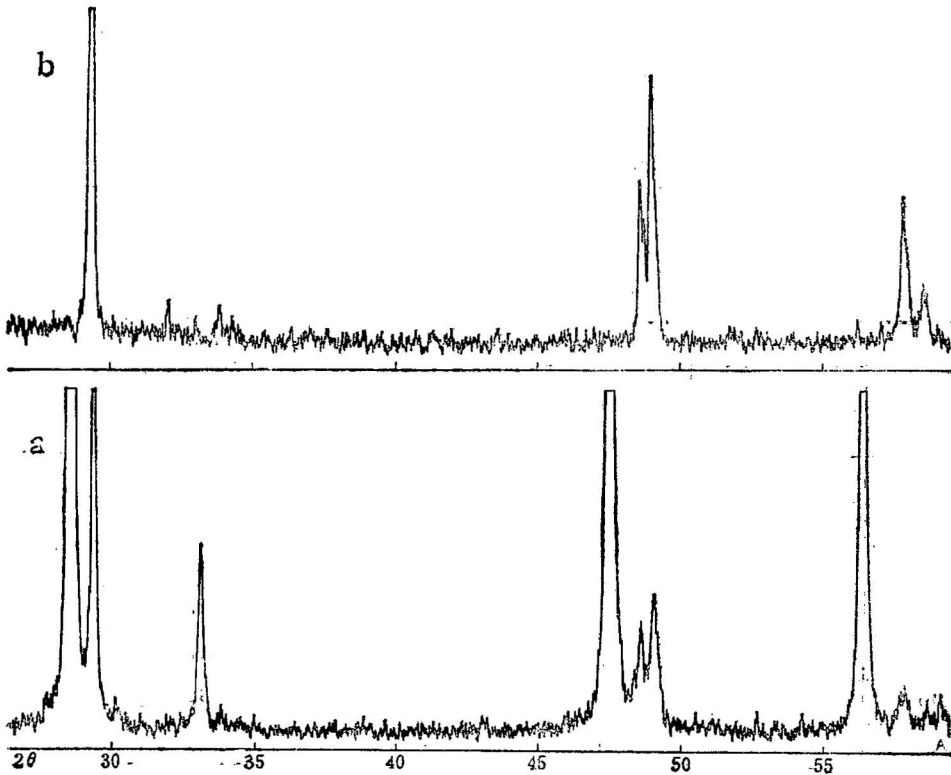


图 1 大井“异常闪锌矿”与黄铜矿的 X 射线粉晶图 ($\text{CuK}\alpha$)

Fig. 1 X-ray powder patterns of “abnormal sphalerite” and chalcopyrite.
a—“异常闪锌矿”即新铜铁硫出溶相矿物+闪锌矿含微量黄铜矿； b—黄铜矿

的黄铜矿型相组成,在挑选单矿物时很难排除其中所含的少量黄铜矿出溶物,因而图中也有少量黄铜矿(图 1)。这个具闪锌矿导出结构的新出溶相的粉晶图与黄铜矿非常接近,但在 48° 至 50° (2θ) 之间尚有一定差别。与硫铁铜矿 (Talnakhite), 褐硫铜铁矿 (Mooihoekite) 及斜方硫铁铜矿 (Haycockite) 的 X 射线资料^[1-3],亦进行了对比,均有差别。对比“异常闪锌矿”和“闪锌矿+黄铜矿”的差热分析试样的粉晶图也可发现此出溶相与黄铜矿加热之后的变化有明显差别(图 2,3)。

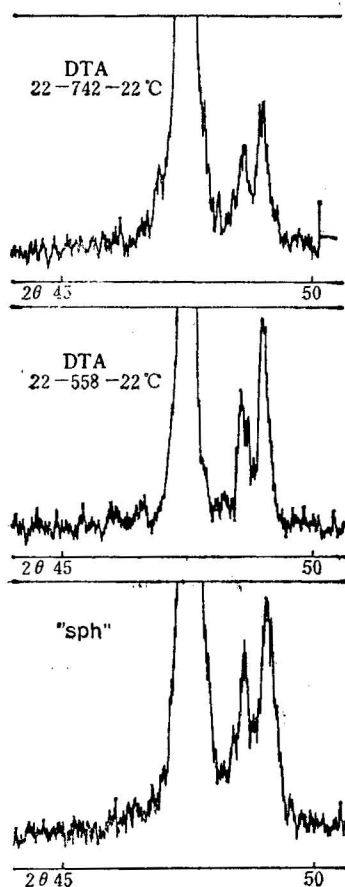


图 2 “异常闪锌矿” (“sph”) 差热分析前后 X-射线粉晶图片断对比

Fig. 2 X-ray powder pattern of “abnormal sphalerite”

从电子显微镜 $34000\times$ 的图象可以看出,闪锌矿中出溶物的形貌,可以与高倍油浸下的观察互相对照,出溶物呈棒状,出溶片晶宽度小于 $0.15\mu\text{m}$, 其长度为宽度的 4—5 倍(图版 II-1)。根据电子衍射花样分析,其主体是闪锌矿,有(111)结合面双晶发育,晶胞参数 $a = 0.538\text{nm}$, 闪锌矿

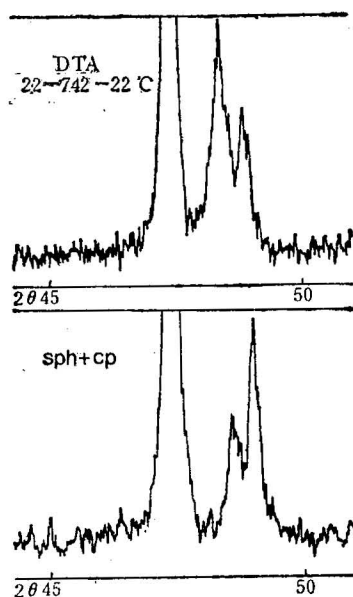


图 3 大井铁闪锌矿+黄铜矿 (sph + cp) 2:1 混合样品差热分析前后的粉晶图片断对比

Fig. 3 X-ray powder patterns of Mixture of Fe-bearing sphalerite and chalcopyrite from Dajing in 2:1 ratio

的衍射花样——倒易格子结点分布见图版 II-2, 3。闪锌矿中的棒状出溶片晶,其成分为: FeCuS_2 , 当取向为 $[110]$ 时,出溶物的某一结晶方向上晶胞参数为 1.076nm , 恰恰等于闪锌矿晶胞参数 0.538nm 的两倍。锌离子位置由铁和铜有序取代。衍射花样证明,取向 $[110]$ 时,这种出溶片晶与闪锌矿呈完全共格出溶关系(图版 II-4,5)。可以推断,此出溶物和闪锌矿曾是一个相,当外界条件改变后,才从闪锌矿中出溶,并推断,双晶结构是在

此矿物出溶之后形成的。这种出溶片晶与黄铜矿显然不同，黄铜矿亦具闪锌矿的导出结构，但黄铜矿在 a 和 c 轴方向上其晶胞参数均不是闪锌矿的整数倍。黄铜矿与闪锌矿之间是非共格出溶。

四、新出溶相的热稳定性

为研究此出溶相矿物的热稳定性，对“异常闪锌矿”的颗粒及粉末分别进行了 200℃, 350℃, 590℃, 645℃ 加热(淬火)实验以及高温差热分析(至 742℃), 为进行对比, 同时亦用本区产出的铁闪锌矿(化学成分见表 1)和黄铜矿之混合样(重量比 2:1)进行了差热分析。

在矿相显微镜下观察矿物颗粒加热实验产物的光片, 发现在 350℃ 实验后, “异常闪锌矿”中的出溶物仍然稳定(图版 II-6), “异常闪锌矿”仍保留其异常的非均质性。在 590℃ 的实验后, 有少部分被破坏(图版 II-7)。在 645℃ 的实验后, “异常闪锌矿”中的出溶相接近于完全消失(仍有 <5% 保留细微出溶结构), 形成普通闪锌矿(均质, 带内反射)以及在反射色及形态上均与黄铜矿出溶物类似的一种粗粒产物(图版 II-8), 并析出少量

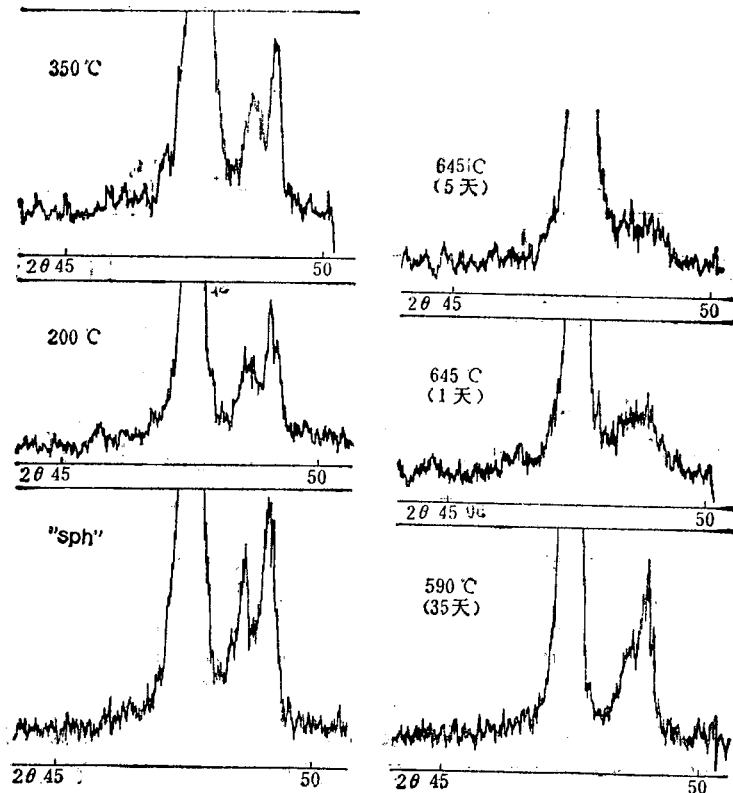


图 4 “异常闪锌矿” (“sph”) 在 200℃、350℃、590℃、645℃ 加热实验前后的 X 射线粉晶图片断对比。

Fig. 4 Powder patterns of “abnormal sphalerite” from Dajing unheated and heated at 200℃, 350℃, 590℃ and 645℃.

硫珠。这种变化在矿物粉末加热实验产物粉晶图上亦可看出,在 200℃,350℃ 实验后,粉晶图基本上与实验前相同,在 590℃ 实验后,发生变化,并在 645℃ 实验后出现明显的变化(图 4)。

在“异常闪锌矿”的差热分析曲线上,从 570℃ 左右开始显示出一个弱吸热效应,此效应延续至 600℃ 以上。结合加热实验结果可说明此出溶相稳定上限约为 570℃。在 600℃ 以上完全转变为一高温铜铁硫相,这可以从 645℃ 加热实验的淬火产物的粉晶图看出(图 4)。而差热分析样品加热至 742℃ 之后再缓慢冷却至室温,则得到不同的产物(图 2)。对本区铁闪锌矿和黄铜矿的混合样品进行的差热分析表明,黄铜矿在 545℃ 左右显示一比较明显的吸热效应,此样品加热至 742℃,然后缓慢冷却至室温之产物与同样条件下“异常闪锌矿”之产物有很大的差别(图 2、3)。

五、“异常闪锌矿”及新出溶相矿物形成机制探讨

根据以上特征,对“异常闪锌矿”及其中的新出溶相矿物的形成机理作以下分析:

1. 由 Cu-Fe-S 体系实验研究得知,Cu-Fe-S 体系中央部分在高温下有一扩展的固溶体区,称中间固溶体相(iss),具有闪锌矿型晶胞^[4,5]。实验证明,当温度降低时,中间固溶体范围缩小,逐渐从中分离出数种铜铁硫化物矿物,已知有黄铜矿、方黄铜矿、硫铜铁矿、褐硫铜铁矿、斜方硫铁铜矿等^[1,6]。本区带有转换双晶的高温黄铜矿以及“异常闪锌矿”中的新出溶相铜铁硫矿物均是与中间固溶体相有关的矿物。

2. 矿相学经验以及闪锌矿-黄铜矿体系实验说明,带有转换双晶的黄铜矿及黄铜矿中的闪锌矿星状出溶体是在温度较高条件下形成的,高温黄铜矿(即中间固溶体 iss 的一员)与黄铜矿的相转变温度在干体系中为 547℃,在与闪锌矿共存情况下温度下降至 500℃^[7]。“异常闪锌矿”(作为闪锌矿和新出溶相的总体)与带有转换双晶的高温黄铜矿及其中闪锌矿星状出溶体共存,而且其本身往往就是此种星状体的聚集。这说明“异常闪锌矿”是在高温下(大于 500℃)与中间固溶体相经过出溶作用形成的。在其形成时,“异常闪锌矿”还处于均匀状态,此时其中的出溶相矿物尚未形成。当然在自然界,由于压力及其它杂质的影响,其形成温度不能直接与干体系实验结果相对比。

透射电镜研究已进一步说明“异常闪锌矿”中细密分布的宽度 $< 0.15\mu$, 在一结晶学方向上与闪锌矿为共格出溶关系的出溶片晶与主体矿物曾经是一个相,即含铜高的闪锌矿。

根据 Cu-Fe-Zn-S 体系实验资料^[8], L.B. Wiggins 对 800—500℃ 实验中闪锌矿和与其共生的中间固溶体相、斑铜矿及磁黄铁矿中 Cu、Fe、Zn、S 进行了探针分析。闪锌矿中含铜多少决定于共存相的种类、硫的逸度及温度。但无论如何,在 800℃ 实验产物中得到了含铜量最高(5.91 wt%)的闪锌矿。在 700℃ 实验中,闪锌矿含铜最高 2.77%, 600℃ 时是 1.28%, 而 500℃ 是 1.99%, 低于 500℃, 铜在闪锌矿中含量更低。这些资料证明,在高温下,闪锌矿才可能含较多的铜。本区含铜平均达 6.72% 的“异常闪锌矿”只能在较高温度下生成和存在,同时共存相的种类以及硫的逸度亦是重要条件。

3. 本区所发现的新铜铁硫矿物从高铜闪锌矿中出溶产出具有以下特点。一般自然界

常见的情况是温度降低后,从闪锌矿固溶体(含少量铜)中有少量黄铜矿非共格出溶,往往呈乳滴状或串珠状分布。而本文所研究的新出溶相与闪锌矿之间在一结晶方向上保持共格出溶关系,而且具有如此微细而均匀的出溶状态,说明其形成在高铜闪锌矿从均匀至不均匀态的初期。但是,此出溶相又是极为稳定的,在 645°C 加热 5 天后才被破坏。有趣的是,此出溶相在另一垂直方向上与黄铜矿类似,而且在局部亦观察到它发生变化,粒度加大而形成与其形态相似的黄铜矿雏晶的现象。另外,在加热实验后亦观察到,因此出溶物分解而有硫珠析出。根据这些特点分析,此出溶相可以看作是在高硫分压条件下所形成的一种稳定出溶矿物,其形成温度高于闪锌矿中低温黄铜矿出溶物的形成温度。其形成条件除必须经历高温阶段外,环境极为富铜以及高硫逸度是很重要的条件。当然,随环境条件的变化,主要是硫逸度的变化,此出溶相矿物亦可以变化为黄铜矿。

根据以上分析可以看出,本区新出溶相矿物的形成过程经历了两次出溶作用,第一次是形成高温黄铜矿 (iss) 和高铜闪锌矿的出溶作用,第二次是此高铜闪锌矿中析出新铜铁硫相的出溶作用。

4. 大井矿区具备此新铜铁硫出溶矿物形成的地质条件。矿区出露地层简单,只发育上二叠统林西组以粉砂岩为主的碎屑沉积岩夹泥灰岩,矿区内无侵入体出露,仅有脉岩发育(矿区北侧 20km 之外有花岗岩体出露)。矿体呈脉状,受构造裂隙控制,矿脉长度 300—500m,延深一般大于 200m,厚度约 0.2—0.6m,矿体和围岩界限清楚^{1),2)}。矿石以致密块状硫化物矿石为主,矿石中铜的品位高。虽然矿石矿物成分比较复杂,除高温矿物共生组合外,还有低温矿物组合,但多数仍叠加在原地的高温组合之上。曾有人提出矿床为硫化物矿浆成因,作者亦推测大井矿床可能是与海底火山活动有关的硫化物矿浆成因。总之,可以认为矿区热液中金属和硫极为富集,浓度很大,而且在高温矿液贯入岩层之后,温度下降,具有相对封闭的地质环境。这些与此新铜铁硫出溶矿物得以形成的条件是相符的。

作者感谢地质科学院科技处和华北地台项目为本工作提供了资金,感谢内蒙古第三地质队,大井铜矿和华北有色勘探公司燕郊普查大队在野外工作中的协作,感谢王顺理、赫崇蔚等同志的帮助,感谢张桂兰同志的密切合作。本工作得到黎诺、芦纪仁同志的鼓励和指导,特别承蒙西德海德堡大学王乃鼎博士提出修改意见,并为本文撰写英文摘要,承南京大学钱汉东同志协助拍摄照片。在此一并深表谢意。

参 考 文 献

- [1] Cabri, L. J., 1973, New Data on phase Relations in the Cu-Fe-S System. *Econ. Geol.*, Vol. 68, pp. 443—454.
- [2] Hall, S. R. and Gabe, E. J., 1972, The crystal structure of talnakhite $Cu_{18}Fe_{14}S_{32}$. *Am. Mineral.* Vol. 57, pp. 368—380.
- [3] Cabri, L. J., 1967, A new copper-iron Sulfide. *Econ. Geol.*, Vol. 62, pp. 910—925.
- [4] Merwin, H. E. and Lombard, R. H., 1937, The system Cu-Fe-S. *Econ. Geol.*, Vol. 32, pp. 203—284.
- [5] Yund, R. A. and Kullerud, G., 1966, Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *Jour. Petro.*, Vol. 7, pp. 454—488.

1) 黄世乾等,1986,大井式锡、银、铜矿床及其找矿意义。地质参考资料,第 1 期。

2) 李国华,1986,内蒙林西大井锡多金属矿田控矿因素及找矿方向初步探讨。地质参考资料,第 2 期。

- [6] Sugaki, A., Shima, H., Kitakaze, A. and Harada, H., 1975, Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350°C and 300°C. *Econ. Geol.*, Vol. 70, pp. 806—823.
- [7] Moh, G. H., 1975, Tin-containing mineral system: (Part II) Phase relations and mineral assemblages in the Cu-Fe-Zn-Sn-S system. *Chemie der Erde*, Vol. 34, pp. 1—61.
- [8] Wiggins, L. B. and Craig, J. R., 1980, Reconnaissance of the Cu-Fe-Zn-S system: Sphalerite phase Relationships, *Econ. Geol.*, Vol. 75, pp. 742—751.

INVESTIGATION OF A NEW EXSOLVED Cu-Fe-S PHASE IN “ABNORMAL SPHALERITE”

Li Jiuling

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

Wang Su

(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Chinese Academy of Sciences, Beijing)

Abstract

The present article describes an abnormal sphalerite from the Dajing cassiterite-sulfide type Cu-Ag-Sn deposit, Inner Mongolia, China. This unusual sphalerite displays in contrast to normal sphalerite a very pronounced pleochroism and anisotropism as a result of fine exsolved particles of a coherent, hitherto unknown Cu-Fe-S phase. Under high magnification (1250 X), the short prismatic crystals of the exsolved phase are arranged parallel or subparallel to a certain crystallographic direction of the sphalerite matrix. In one direction these minute grains ($0 < 150$ nm) look similar to the coexisting chalcopyrite but in the perpendicular direction the exsolved phase appears to be merged in the matrix material and can not be distinguished from the sphalerite matrix. Microprobe and wet chemical analysis of the sphalerite involving both the matrix and the exsolved material yielded a constant composition containing 53.59% Zn, 6.72% Cu, 6.68% Fe and 32.62% sulfur (wt%). Analysis of the electron microscope gave for the exsolved phase a composition close to that of CuFeS_2 . Diffraction pattern of the chalcopyrite-free sphalerite obtained from the transmission electron microscope indicates a lattice parameter (1.076 nm) of the exsolved phase twice as large as the parameter of the basic sphalerite cell (0.538 nm). In this direction the structures of the exsolvate and the matrix are coherent. Heating experiments of the hand-picked sphalerite conducted in the temperature interval 200—700°C indicate a sluggish rehomogenization to a preexistent high temperature primary phase. Heating at 645°C for 5 days yielded as reequilibration product a normal sphalerite in coexistence with some chalcopyrite-like phase and trace of segregated sulfur. As a stable phase this exsolved Cu-Fe-S mineral in the “abnormal sphalerite” is thus assumed to be formed under high sulfur fugacity conditions.

图 版 说 明

图 版 I

1. “异常闪锌矿” (“sph”), 产地: 中国大井(下同), 反射光, 单偏光, 115 \times , 空气。
2. “异常闪锌矿” (“sph”), 反射光, 不完全正交偏光, 115 \times , 空气。
3. “异常闪锌矿” (“sph”), 反射光, 单偏光, 232 \times , 油浸。
4. “异常闪锌矿” (“sph”), 反射光, 不完全正交偏光, 232 \times , 油浸。
5. “异常闪锌矿”中呈小棒状出溶相矿物在闪锌矿双晶中近平行定向排列及少量黄铜矿, 反射光、单偏光, 1152 \times , 油浸。
6. “异常闪锌矿”中呈细密分布的小棒状出溶相矿物及黄铜矿雏晶, 反射光, 1152 \times , 油浸。
7. 具转换双晶的高温黄铜矿 (cp) 及其中的“异常闪锌矿” (“sph”) 星状出溶物及其聚集, 灰色矿物为银铋铜矿, 反射光, 184 \times , 单偏光、油浸。
8. 同7, 不完全正交偏光。

图 版 II

1. 透射电镜下“异常闪锌矿”形貌, 可清楚看到宽度 $<150\text{nm}$ (0.15μ) 的出溶片晶, 34000 \times 。
2. 取向[110], 闪锌矿选区的电子衍射花样。
3. 取向[110], 带有[111]双晶的闪锌矿选区的电子衍射花样。
4. 取向[110], 闪锌矿+新铜铁硫出溶相矿物选区电子衍射花样。
5. 取向[110], 带有双晶的闪锌矿+新铜铁硫出溶相矿物选区的电子衍射花样。
6. 350 $^{\circ}\text{C}$ 加热实验之后的“异常闪锌矿” (“sph”), 295 \times , 不完全正交偏光, 油浸。
7. 590 $^{\circ}\text{C}$ 加热实验之后的“异常闪锌矿” (“sph”), 反射光, 295 \times , 油浸。
8. 645 $^{\circ}\text{C}$ 加热实验后的“异常闪锌矿”为正常闪锌矿 (sph) + 类似黄铜矿出溶物粗粒 (cp-like), 反射光, 295 \times ; 油浸。

作 者 简 介

李九玲, 女, 1941年生。1964年毕业于北京地质学院地球化学专业。从事实验岩石、矿物、地球化学研究, 现任中国地质科学院矿床地质研究所副研究员。

