

赣南大吉山钨矿床中自然砷的 发现及其研究

曹东彝

(冶金部天津地质研究院)

自然砷是比较稀少的矿物,纯净的自然砷更为罕见。它属于三方晶系,为复三方偏三角面体对称型: L^33L^23PC 。通常呈致密凝胶体状,常含有Sb、Fe、Ni、S和Ag等混入物。去年,笔者在对赣南大吉山钨矿床有关专题研究的分析测试中,经电子探针分析首次发现该矿床中有自然砷存在,它不仅粒度粗大,而且纯度极高。鉴于国内有关自然砷的研究报导甚少,而且本次自然砷的发现对研究该矿床的地球化学条件和提高本矿床钨精矿的质量有着一定的现实意义,因此,笔者对该矿物做了较为深入的研究。

一 自然砷的地质产状

自然砷产于江西大吉山钨矿床含钨石英脉内的碳酸盐岩脉中,碳酸盐岩脉主要由方解石所组成。该矿床位于华南加里东地槽褶皱带,湘南、粤中海西—印支拗陷区的次级隆起之东南边缘^①。它具有多阶段成矿的特点。成矿演化过程和脉动的构造条件造成矿床明显地分为四个成矿阶段,即:硅酸盐阶段—氧化物阶段—硫化物阶段—碳酸盐阶段。矿化阶段与间歇性裂隙活动密切配合,因而形成了晚期矿物的矿脉重叠复合于早期脉体之中,构成复合脉^[1]。含自然砷的大吉山黑钨矿的碳酸盐岩脉就是充填在氧化物阶段的石英—黑钨矿脉中,是矿化最晚期的产物。

二 自然砷的物理性质

本次发现的自然砷呈致密块状,粒度大,所采集的标本中最大的粒度为1.5cm左右。新鲜断面呈强金属光泽,锡白色。易氧化,在空气中逐渐变暗呈古铜色。性脆,断口为细粒状。硬度 $VHN_{20g} = 132.5 \text{ kg/mm}^2$ (相当于摩氏硬度3.4)。比重为5.4。

反光镜下自然砷晶粒之间紧密镶嵌,反射色为略带黄的灰白色(照片1)。具有平行{0001}的解理,非均质性明显。自然砷的反射率测定是在西德产Orthoplan显微装置MPV—1型光度计上测定的。表1列出了不同波段的反射率色散值。

在扫描电镜下观察自然砷的新鲜断口呈层状,为板状晶形(照片2)。

三、自然砷的化学成分特征

自然砷的化学成分采用日本电子公司JCSA—733型电子探针测定。波谱仪的分光晶体分别为TAP、PET和LiF。砷的标准样品为砷化镓,硫选用黄铁矿作标样,其它元素均用其相应纯金属标样。定量分析的修正计算采用联机ZAF方法。全部数据经PDP—11/04电子计

* 参加部分研究工作的还有马凤俊和赵彤同志。

① 冶金部天津地质研究院, 1984年, 南岭地区典型钨矿床矿石物质成分及综合利用前景的研究报告。

表1 自然砷的反射率色散值

Table 1 Data of reflectivities of native arsenic

波长 (nm)	470	480	546	654
反射率(R%)	50.4	48.2	47.8	45.2

测定者: 本院地质实验室 杨玉春 罗湘凤

表2 自然砷的电子探针分析结果

Table 2 Electronmicroprobe analysis of native arsenic

成分 点号	As	Al	Fe	Sb	Ni	Ag	S	Cd	总量
1	98.62	0.09		0.08	0.01	0.40	0.01	0.03	99.24
2	98.99	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.12	99.21
3	99.25	0.02	0.02		0.01	0.01	0.04	0.02	99.37
4	99.74	0.03	0.01	0.04		0.07		0.01	99.90
5	100.12	0.01		0.01			0.01		100.15
6	98.33	0.02	0.01			0.03		0.01	98.40
7	99.61	0.01	0.01	0.05	0.01		0.01	0.04	99.74
8	99.38	0.03	0.02	0.07		0.01	0.02	0.09	99.62
平均值	99.26	0.03	0.01	0.03	0.01	0.07	0.02	0.04	99.45

测试条件: 加速电压25KV; 探针电流 2×10^{-8} A

计算机处理后直接打印出测定结果。同一矿物颗粒随机测定8个点, 其结果见表2。

表3将本矿床的自然砷同其它自然砷的化学成分做了对比。从表中可看出本矿区的自然砷是相当纯的。

该自然砷也经过了EDAX—9100型能谱仪的化学成分分析。在所摄取的自然砷能谱图

表3 自然砷成分对比资料

Table 3 Comparison of the composition data of native arsenic

含量(%) 资料来源	成分	As	S	Fe	Ni	Ag	Sb	Al	Cd	$\Sigma =$
本文表2		99.26	0.02	0.01	0.01	0.07	0.03	0.03	0.04	99.45
加拿大产自然砷 ⁽²⁾		98.14	0.16	—	—	—	1.65	—	—	99.95
捷克斯洛伐克产自然砷 ⁽²⁾		90.91	—	2.07	4.64	—	1.56	—	—	99.18

(照片3)中只显示有砷的 $K\alpha$ 线、 $K\beta$ 线和 $L\alpha$ 线、 $L\beta$ 线, 未见其它元素的谱线。

四、自然砷的X射线分析

自然砷的X射线分析是在日本理学机电株式会社产的D/MAX—3型X射线衍射仪上测定的(图1)。其主要特征峰值(\AA)为: 2.7724(10)、3.5314(7)、2.0532(5)、1.8807(4)、1.5564(4)。这与A.S.T.M卡片上的纯砷粉末衍射线条相符(表4)。

根据衍射谱线计算出该自然砷的晶胞常数 $a_0 = 3.7606 \text{\AA}$, $c_0 = 10.5646 \text{\AA}$ 。“矿物X射线粉晶鉴定手册”中自然砷的晶胞常数 $a_0 = 3.765 \text{\AA}$, $c_0 = 10.580 \text{\AA}$ ⁽³⁾。

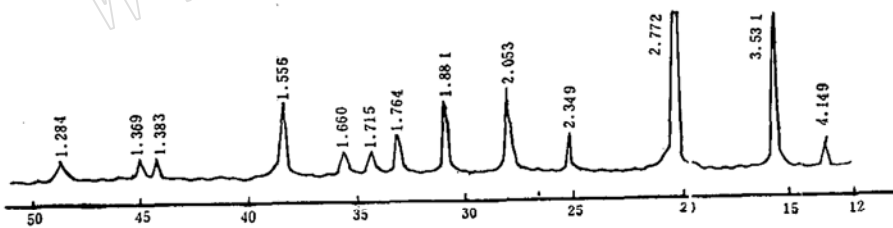
表 4 砷的X射线衍射资料
Table 4 Data of X-ray diffraction of arsenic

自然砷 (本文)		自然砷 ⁽³⁾		砷 (A. S. T. M卡5—063)		
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I/I ₁	hkl
4.149	2					
3.531	7	3.53	6	3.52	26	003
2.772	10	2.77	10	2.771	100	102
2.349	2					
2.053	5	2.05	8	2.050	24	014
1.881	4	1.883	8	1.879	26	110
1.764	3	1.770	4	1.768	10	105
1.715	2					
1.660	2	1.660	3	1.658	6	113
1.556	4	1.558	5	1.556	11	022
1.383	1	1.388	3	1.386	6	204
1.369	1	1.369	2	1.367	4	017
1.284	1	1.288	4	1.284	5	116

本文自然砷衍射图谱采用Fe靶,由地矿部天津地质矿产研究所侯势同志完成。
A. S. T. M卡上的纯砷粉末摄谱采用Cu靶。

五、自然砷的红外光谱分析

鉴于在辽宁地质局实验室所编辑的矿物红外光谱卡片中未查到自然砷的红外吸收光谱谱线图,故对赣南大吉山钨矿床中的自然砷又进行了红外吸收光谱分析。样品制备采用KBr压片法,谱线图在SPECORD—75IR型仪器上记录。图2为本样品的红外吸收光谱谱线图。从图中可见在波数4000—500cm⁻¹范围内无明显的吸收现象,仅在3450cm⁻¹以及1640cm⁻¹处有



Fe 2θ

图 1 自然砷的X射线衍射谱线
Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of native arsenic

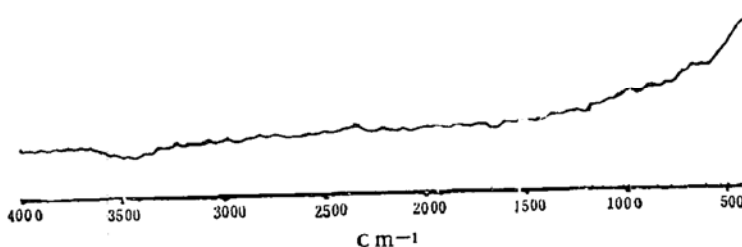


图 2 自然砷的红外吸收光谱图
Fig. 2 Diagram of the infrared spectrum of native arsenic
分析者: 天津地质矿产研究所

微弱的吸收。

六 讨论

从大吉山钨矿以往的资料来看,以自然元素形式存在的矿物只有自然铋和自然铅^[4]。砷的赋存状态过去一直认为是在毒砂和黄铁矿中。砷既是有益元素,又是影响着钨矿质量的杂质元素,因此,重新认识砷的赋存状态对有益组分的综合回收和提高本矿床钨精矿的质量有着一定的现实意义。

本矿区碳酸盐期的矿化作用主要是在中温过渡到低温条件下形成的,通常以萤石—方解石脉体的出现而标志整个内生矿化作用的结束。自然砷的出现,也说明了成矿作用处于晚期阶段,它作为成矿晚期的标志矿物,标志着矿化结束,转入表生作用。由于自然砷是在贫硅、贫硫、贫铁及低温还原环境中形成的,因此,碳酸盐岩脉的围岩介质和封闭铁氧的构造是自然砷生成的两个先决条件。因此,它对研究矿床的地球化学条件也有着一定的指示意义。

自然砷的研究工作是在我院高级工程师孙未君的指导下进行的,并由他提供了分析测试的样品。分析测试中还得到北京矿冶研究总院尹有祥、天津地质矿产研究所侯隽的大力协助,在此表示衷心地感谢。

参 考 文 献

- [1] 朱焱龄、李崇佑、林运淮, 1984. 江西南部脉钨矿床主要矿化特征. 钨矿地质讨论会论文集, 第339页—350页, 地质出版社。
- [2] 王灏、潘兆枢等编著, 1982. 系统矿物学(上册), 第192页, 地质出版社。
- [3] 矿物X射线粉晶鉴定手册编著组, 1978. 矿物X射线粉晶鉴定手册, 第7页, 科学出版社。
- [4] 朱焱龄等, 1981. 赣南钨矿地质, 第196页、366页, 江西人民出版社。

The Discovery of Native Arsenic in Dajishan Tungsten Deposits in Southern Jianxi Province, China

Cao Dongyi

Abstract

Native arsenic is known as a rather rare mineral. The native arsenic under study, appearing in compact massive form, was found in the carbonate veinlets within tungsten-bearing quartz veins.

The chemical composition obtained from electron microprobe analysis is 99.26%As, 0.02%S, 0.01%Fe, 0.01%Ni, 0.07%Ag, 0.03%Sb, 0.03%Al, 0.04%Cd, totalling 99.45%.

That the native arsenic is liable to oxidize is shown by the fact that the tin-white colour of a fresh fracture with metallic luster may gradually change

to dark-grey when exposed in air. SEM observation shows the native arsenic appear in the form of tabular crystals.

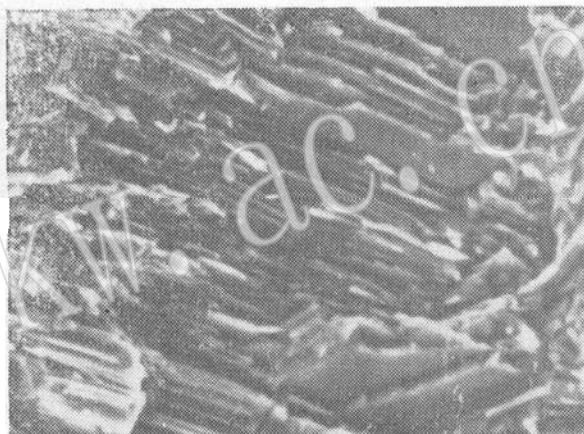
The reflectivities (λ , R) are: 470nm, 50.4; 480nm, 48.2; 546nm, 47.8; 654 nm, 45.7, $VHN_{20g} = 132.5 \text{ kg/mm}^2$.

The strongest lines in X-ray analysis are: 2.772(10), 3.531(7), 2.053(5), 1.881(4), 1.556(4).

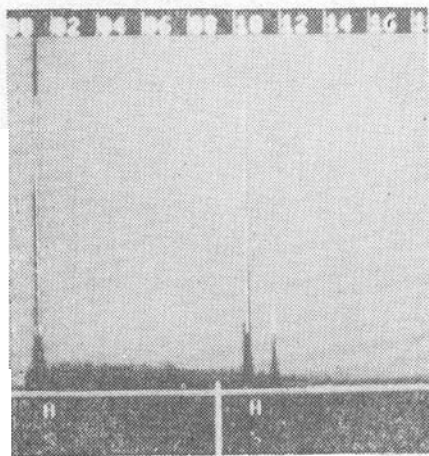
www.yskw.ac.cn



照片1 自然砷 $\times 128$ 光片 深灰色为方解石



照片2 自然砷断口的二次电子像 $\times 1490$



照片3 自然砷的能谱像