

汞矿石中球粒状自然砷的发现

朱育群

(贵州省地质矿产局103地质队)

主题词: 自然砷; 汞矿; 热液; 贵州

提 要: 在贵州省铜仁万山地区汞矿的矿石中, 发现了极为少见的单质矿物——自然砷。

该地产出的自然砷有热液及次生成因两种。其热液成因者, 具有球粒状特殊形态。在矿石中, 与辉锑矿、辰砂等共生。本文主要介绍该种自然砷的矿物学特征、X射线衍射、红外光谱、化学组成及其共生组合等。

半金属元素砷, 在化学上作为亲硫元素, 以简单硫化物(雄黄或雌黄)的形式, 出现在汞矿石中, 作为辰砂的共生矿物组份, 是比较常见的。而砷以单质矿物的形式——自然砷产于汞矿石中, 在国内尚无报道。

1978年, 笔者在研究万山汞矿样品时, 曾发现该矿石氧化带中次生成因的自然砷。1985年, 在该区茶店扒山汞矿样品的研究工作中, 又发现了与辰砂共生、具球粒状结构的原生热液成因自然砷。这对进一步研究层控锑汞矿床的地球化学特征和矿物组合增添了新的资料。

一、地质概况

本区位于扬子准地台鄂黔台褶带的东缘, 新华夏系第三隆起带的南段。即雪峰古陆西部凹陷带的湘黔汞矿带中^[1]。区域构造线呈北北东向。

产出自然砷的茶店扒山汞矿, 处于万山矿区冷风洞-茶店北西西向矿带的西端。

区内出露地层主要为中下寒武系。属浅海相沉积。为韵律性较强, 具条带一条纹状构造, 以碳酸盐为主夹有泥质及砂质碎屑的陆棚、台地边缘斜坡相(和藻丘相)的沉积建造。

砷锑汞的矿化部位, 为下寒武系清虚洞组(ϵ_2^1)中下部的条带一条纹状含白云质泥晶灰岩。矿化受北北东向的白岩断裂(破碎带)及次级横向层间褶皱控制。

二、围岩蚀变及矿物共生组合

扒山汞矿的近矿围岩蚀变主要有: 硅化、黄铁矿化、重晶石化和方解石化等。它们与矿化作用关系密切, 并具有多阶段的特点。

硅化作用是矿床最重要的一种蚀变作用, 发育普遍且较强烈。表现为矿化围岩在构造作用影响下发生碎隙或破碎之后, 石英对原岩组份及其破碎砾的广泛交代。由于交代作用是在开放体系的条件下发生的, 加之原岩组构的影响, 次生之石英均成微细变晶晶粒。强烈处使围岩蚀变为次生石英岩。自然砷球粒就浸染散布在这种硅化体中(照片1)。同时于次生石英

晶粒间有星散状辰砂嵌布。由于在显微镜下可以见到自然砷球粒发育于相邻两硅化角砾碎块之上和嵌入原岩成岩期的玉髓球粒内的现象，而其球粒内部很少有包含次生石英的现象，更未见相互溶蚀交代作用。但却包含有方解石和他形晶粒状的辰砂。因而可以认为，硅化作用为热液汞矿化早阶段的蚀变作用。这与湘黔汞矿带其它汞矿床一样，其不同处在于所论述之自然砷也晶出于本阶段。继后发生重晶石化。该作用的特点是重晶石成脉状或以粗大晶粒组成不规则的斑块交代、穿插硅化蚀变岩，并包含自然砷球粒。同时有辰砂、辉锑矿晶出。该阶段生成的辰砂的特点是粒度比较粗大，多成中粗粒板状晶粒。它们分散于重晶石晶粒间，并可见二者相互包含的现象。故它们应为同阶段的产物。同时可见这种板状晶粒的辰砂散布于硅化围岩中并包含次生石英，以及从自然砷球粒的边部或其内部嵌断放射同心纹层，或包含砷球的现象（照片2）。因而重晶石化及板状晶粒辰砂为晚于硅化和自然砷的另一热液阶段的产物。由于辉锑矿在矿石中既穿插重晶石晶粒又为重晶石包含，并有包含穿切绕过砷球分布和与辰砂相伴充填于砷球同心层带的间隙处的现象，常与板状晶粒的辰砂具共结边界，亦当属本阶段的产物，但晶出时间在本阶段可能稍晚些（照片3）。晚阶段的蚀变作用为方解石化。主要表现为方解石沿裂隙充填成分枝细脉，穿切蚀变围岩和重晶石脉。偶尔也呈团块产出。本阶段晶出的辰砂多属微细粒，且为他形晶粒。与方解石共结组成脉石，有时沿自然砷球粒的外缘分布，形成周边结构。黄铁矿化是矿床中极为微弱的一种蚀变作用。半自形—他形细晶黄铁矿成分散星点或短小脉状分布，与次生石英具共结边界，并为中粗粒板状的辰砂所包含。因而，它实际上与硅化作用发生于同一阶段。

综上所述，扒山汞矿金属矿物的生成具有多阶段的特点。按照蚀变—成矿作用的先后和相互之间溶蚀交代及穿插关系，该矿床的共生矿物晶出顺序如表1、从表中可以看出，共生矿物可大致分为4个组合：〈一〉石英—自然砷—辰砂—黄铁矿（白铁矿）组合；〈二〉重晶石—辰砂—辉锑矿组合；〈三〉方解石—辰砂组合；〈四〉砷华—褐铁矿组合。

矿石具有角砾状构造，脉状构造，浸染状构造，球粒浸染状构造（照片1）等。

自然砷在矿石中呈大小不等的球粒状，部分如微细之莓状群体相聚。显微镜下观察，球粒内部自然砷成羽纤状作向心散射分布，组成放射状构造（照片4），或以显微板片状，粒状组成放射

表1 矿物晶出顺序表

Table 1 Paragenetic sequence of minerals

矿化期 矿化阶段 矿物	热液期			表生期
	I	II	III	
石英				
黄铁矿				
白铁矿				
辰砂				
自然砷				
辉锑矿				
重晶石				
沥青				
方解石				
砷华				
褐铁矿				
主要围岩蚀变	硅化 黄铁矿化	重晶石化	方解石化	

同心纹层构造。不少肉眼所见之球粒，系由若干细小球颗集聚而成。在正交偏光镜下，显示花瓣状或镶木图案状结构，显然是由于晚阶段热力作用促使其重结晶聚合而形成的。在球粒状自然砷的内部，有时可见同心环状或放射状裂纹。偶而可在球粒近中心部位，有不规则他形晶粒状辰砂或辉锑矿充填。反映了自然砷球粒具有变胶状结构的特征。

产于本区另一矿床的次生自然砷，具有与上述球粒状自然砷显著不同的特征。它成树枝状、网脉状以及不规则粒状交代雄黄，同时可见少量雌黄与自然砷相伴。其伴生的矿物为：雄黄、辰砂、雌黄、方解石、石英、黄铁矿等。

三、物性及光性特征

自然砷在手标本上呈灰黑色之球粒状。条痕锡白色。其锡白色之新鲜断面置空气中，逐渐失去金属光泽，又转变为灰黑色。变化速度随气温及光照强度之不同在数小时至一个昼夜之间。球颗呈浑圆状。粒度不等，大如豆粒(5mm±)，小若莓状体(0.01—0.15mm)，一般为1—3mm。球颗以锤击之，可如包心菜状层层剥落，并微具蒜臭。用Γ、Γ、波罗霍罗娃，C、И、列别捷娃微量矿物比重测定法，测得自然砷的密度 D_m 为5.61克/立方厘米(三次平均值)。根据X光衍射测定的晶胞参数($a_0 = 3.761 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.628 \text{ \AA}$)，用计算法⁽²⁾求得自然砷的密度 D_c 为5.74克/立方厘米。自然砷的显微硬度测定值列于表2。次生成因者的维

表 2 自然砷维克硬度表

Table 2 Microhardness of native arsenic (H_V)

矿物	仪器 负荷	上海71型 显微硬度计				蔡司MHP160 显微硬度计	
		10g	测次	100g	测次	100g	测次
球粒状自然砷		120	31	118	3	115	3
次生 自然砷		137	5	125	6		

表 3 自然砷反射率数值

Table 3 Reflectance data of native arsenic

矿物 λ, nm	自然砷(球粒状)					自然砷 (次生)
	476	546	589	650	544	
R _g	46.5	45.8	45.6	45.5	45.7	44.6
R ₄₅					44.9	
R _{p'}	44.5	43.8	43.4	43.4	43.5	
备注	MPV-II 显微光度计 云南地矿局测试中心 贾红				莱次显微光度计 笔者	

克硬度略高于热液球粒状自然砷，这可能与其生成条件有关。

反光显微镜下，自然砷的新鲜抛光面的反射色呈亮白色。在空气中3—4小时后逐渐晦暗，以至全然灰黑。反射率数值列于表3。由矿物反射光学的理论得知，某矿物的主反射率数值、轴性、光性符号以及所属晶系可以通过测定和统计主反射率的方法求得。按照E、N、卡梅伦和И、H、维亚利索夫法⁽³⁾，笔者用

表4 自然砷X射线粉晶衍射数据
Table 4 X-ray powder diffraction data of native arsenic

自然砷 (氧化带)		自然砷(球粒状)					自然砷			砷 华		
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
1	3.65	1	4.20	32	6.383		3	6.45		4	(7.05)	111β
3	3.50	1	3.98	15	3.536		2	(3.90)	003β	9	6.40	111
5	3.05	1	3.86	32	3.517	030	6	3.53	003	2	5.75	
10	2.76	2	3.50	4	3.353		2	3.22		2	4.86	
3	2.26	2	3.35	4	3.34		4	(3.06)	012β	2	3.91	220
1	2.06	1	3.15	23	3.201		10	2.77	012	4	(3.53)	222β
7	2.04	3	3.05	3	3.105		3	(2.26)	104β	10	3.22	222
7	1.875	10	2.77	3	2.862		1	(2.07)	110β	3	(3.07)	400β
4	1.763	2	2.25	3	2.855		8	2.05	104	2	2.87	
1	1.712	5	2.05	100	2.767	012	1	(1.955)	006β	6	2.77	400
3	1.654	1	1.95	10	2.538		8	1.883	110	8	2.54	331
6	1.550	5	1.88	4	2.527		4	1.770	006	2	(2.36)	511β
1	1.408	1	1.82	2	2.255		1	(1.718)	202β	4	2.27	422
3	1.380	4	1.76	2	2.131		3	1.660	113	2	(2.16)	440β
2	1.361	1	1.71	12	2.051		5	1.558	202	4	2.13	511
4	1.280	2	1.65	17	2.045	104	1	(1.422)	116β	7	1.96	440
6	1.196	4	1.55	4	1.954		3	1.388	024	3	1.880	531
1	1.170	3	1.38	13	1.879		2	1.369	107	4	1.849	600
3	1.114	3	1.362	14	1.875	110	1	(1.324)	122β	2	(1.763)	444β
2	1.103	1	1.32	6	1.765	006	4	1.288	116	3	(1.715)	711β
3	1.084	4	1.285	3	1.666		1	(1.223)	027β	7	1.671	622
3	1.063	1	1.216	3	1.658	113		1.201	122	3	1.601	444
1	1.033	4	1.195	1	1.596		1	1.175	009	7	1.555	711
5	0.995	1	1.172	6	1.554	202	4	1.117	214	2	1.496	
		3	1.116	1	1.439		2	1.108	027	2	1.481	642
		3	1.086	2	1.386		4	1.087	300	5	1.445	731
		3	1.063	3	1.384		3	1.064	125	1	1.388	800
		2	1.039	2	1.365		2	1.040	303	5	1.355	733
		4	0.995	1	1.351		4	0.995	119			
邓致容 ^①		林来曾 ^②			杨 林 ^③		《矿物X射线粉晶鉴定手册》					
贵州地质局 实验室												

测试条件：① 铁靶、电压35kV、电流9.5mA、曝光3h、照相机直径57.3mm。

② 铁靶、电压35kV、电流15mA、曝光1.5h、照相机直径57.3mm。

③ Dmax-III B衍射仪、铜靶、电压40kV、电流20mA。

MPV光电倍增管测定了所研究的两种自然砷的反射率。测定数值表明其高反射率值近似全等(45.5, 45.9, 46, 45.9, 45.1), 说明R_g为R_o。而低反射率值随矿物不同颗粒截面而变化, 说明它是Re'(Rp')。该矿物R_o>Re, 为一轴晶负光性。在确定了主反射率方向之后, 观察到的自然砷反射多色性为: R_o亮白带黄, Re白色带灰。非均性: 显著一强。偏光色: 灰黄、灰, 无内反射, 磨光易, 无擦痕。抗磨硬度: 辰砂>自然砷>辉锑矿。

四、X射线粉晶衍射

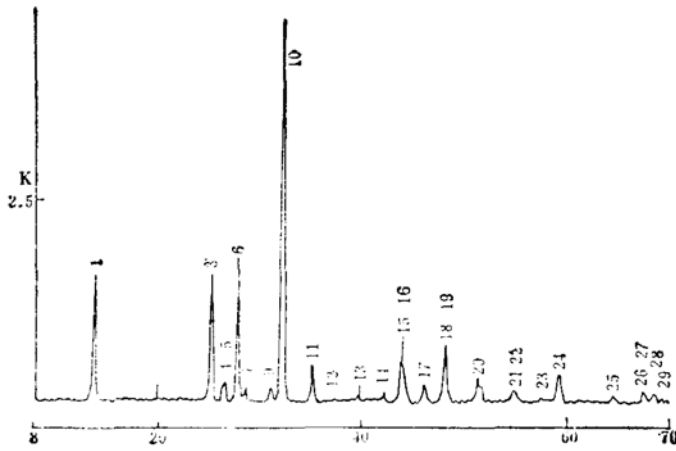


图 1 自然砷X射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffractograms of native arsenic
测试条件: Dmax-III B衍射仪、铜靶、电压40kV、电流20mA。

本区自然砷的 X粉晶衍射数据表4。其数据表明球粒状自然砷有轻度氧化,产生少量砷华(As₂O₃)^[4]。经 Dmax-III BX 射线衍射仪对球粒状自然砷测定,本自然砷为三方晶系。 $a_0 = b_0 = 3.761 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.628 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。图1为其X射线衍射图。示出强衍射峰的 d 值分别为: 3.517 \AA (003), 2.767 \AA (012), 2.045 \AA (104), 1.875 \AA (110), 1.765 \AA (006), 1.554 \AA (202)等。此外,在 3.201 \AA 和 2.538 \AA 处显示了砷华的强衍射峰值。

五、化学成分

本区球粒状自然砷经电子探针分析,其化学组份列于表5。结果表明矿物中Sb的含量很低,不存在砷锑互化物(砷锑矿),更不存在砷的硫化物^[2]。同时以记录仪对 Au、Ag 专门面谱,未能检出。其电子探针成分图(照片5)和砷的X射线面分布图也说明本区球粒状自然砷是相当纯净的单质矿物。

表 5 自然砷化学成分

Table 5 Chemical composition of native arsenic

产地 \ 元素	As	Sb	Hg	S	Au	Ag	Fe	Ni	不溶物
铜仁茶店	98.21	0.35	0.37	0.30	<ppb	<ppb			
	97.99	0.56	0.88	0.40	<ppb	<ppb			
	98.69	0.35	0.51	0.23	<ppb	<ppb			
	99.77	0.03	0.11	0.09	<ppb	<ppb			
	99.03	0.14	0.39	0.25	<ppb	<ppb			
加拿大*	98.14	1.65		0.16			—	—	0.15
捷克斯洛伐克*	90.91	1.56		—			2.07	4.64	0.55

注:由中科院贵阳地化所王明再测定。

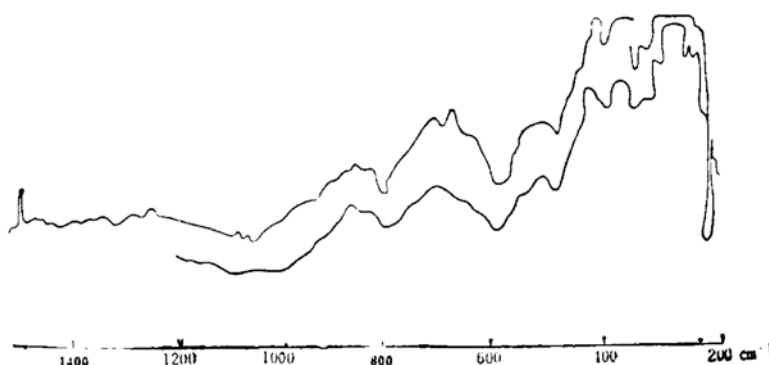
* 王濮等《系统矿物学》,上册, p.192。

六、红外吸收光谱

以PE683型红外分光光度计, KBr压片法研究了本矿物的红外吸收图谱(图2)。从红外

吸收曲线上可以看出：自然砷的主要吸收谱带波数为800, 590和475 cm^{-1} 等。

图2 自然砷红外光谱图
Fig. 2 Infrared spectra
of native arsenic



七、几点认识

1. 湘黔汞矿带中的茶店扒山汞矿同其它汞矿床一样，具有显著的层控特点和热液改造作用。其成因类型属于沉积-改造层控矿床。矿石中的自然砷与辰砂、辉锑矿共生，产于因构造作用而发生碎裂、角砾化，并受热液硅化的蚀变岩中。根据对矿石共生矿物相互关系的研究，球粒状自然砷是本矿床矿化热液改造早阶段的产物。部分球粒在后阶段矿化过程中发生聚合重结晶作用，使不少球粒成为复合球体。

2. 根据本区自然砷的球状体外形以及变胶状等组构特征，说明含矿溶液在运移至矿化部位时，由于开放系统温压等条件的显著改变，使成矿溶液经历了自然砷沉淀的胶体阶段。这与铜风汞矿带一些矿床中早阶段闪锌矿（具变胶状条带状构造）的生成，有相似之处。从而，为研究汞矿的矿化过程提供了新的资料。

贵州冶金一队同志，103地质大队陈宏祺同志采集和提供了矿石样品，特此表示感谢。

参 考 文 献

- (1) 涂光炽等，1984，中国层控矿床地球化学。第一卷，科学出版社，pp.189—218。
- (2) 王濮等，1982，系统矿物学，上册，地质出版社，p.93, pp.192—193。
- (3) 叶大年、从柏林，1981，岩矿实验室工作方法。第一版，地质出版社，p.96—100。
- (4) 中国科学院贵阳地球化学研究所，1978，矿物X射线粉晶鉴定手册，科学出版社，p.7, p.77。

The Discovery of Spherulitic Native Arsenic in Mercury Ore

Zhu Yuqun

(No. 103 Geological Party, Bureau of Geology and Mineral Resources of Guizhou Province)

Key words: native arsenic; mercury ore; hydrothermal fluids; Guizhou

Abstract

There had been no previous papers reporting the occurrence of arsenic in mercury ore in the form of simple mineral-native arsenic in China. In 1985, however, the author discovered spherulitic native arsenic of hydrothermal ori-

gin in the Bashan mercury deposit of Chadian area, Guizhou province, which is within the Hunan-Guizhou mercury ore belt.

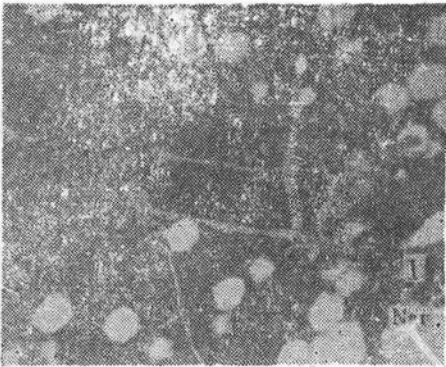
The native arsenic occurs in strongly silicified dolomitic limestone of Lower Cambrian Qingxudong Formation (ϵ_1^3) and is associated with cinnabar and stibnite. The ore deposit displays obvious stratabound and hydrothermal transformation characteristics, and the near-ore wall rock alterations consist mainly of silicification, baritization, calcitization and pyritization. The native arsenic crystallized and precipitated at the early hydrothermal silicification stage.

The native arsenic takes the greyish black spherulitic form, like pisolites for the larger ones and strawberry balls for the smaller ones. The tin-colored fresh fractures are liable to become dark in the air. The measured density of native arsenic $D_m = 5.61$; $H_{V100g} = 115$, $H_{V10g} = 120$; $Ro(Rg) = 45.7(544nm)$.

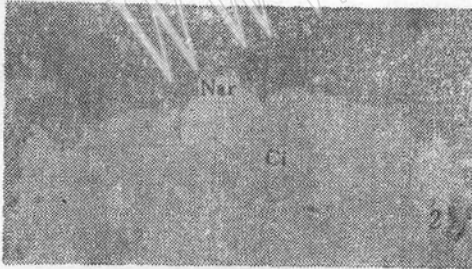
By using Dmax-III B diffractometer, it is determined that the native arsenic is of trigonal system, with $a_0 = b_0 = 3.761 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.628 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. The d values of strong diffraction peaks include 3.517 \AA (003), 2.767 \AA (012), 2.045 \AA (104), 1.875 \AA (110), 1.765 \AA (006) and 1.554 \AA (202), and the main infrared absorption spectral bands have wave number $800, 590, 475 \text{ cm}^{-1}$ etc.

The electron microprobe analysis shows its chemical composition to be As = 97.99—99.77, Sb = 0.03—0.56, Hg = 0.11—0.88 and S = 0.09—0.40, suggesting that the spherulitic native arsenic is a pretty pure simple mineral.

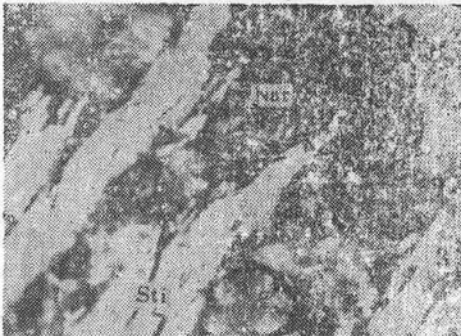
朱育群：汞矿石中球粒状自然砷的发现



照片1. 自然砷 (Nar) 呈球粒浸染状构造 $\times 1.7$



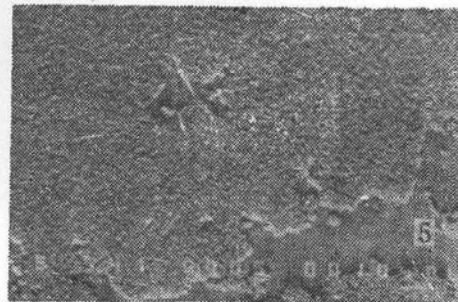
照片2. 板状晶辰砂 (Ci) 中包含砷球 (Nar) 单偏光 $\times 145$



照片3. 辉锑矿 (Sti) 生成晚于砷球 (Nar) 正交 $\times 100$



照片4. 自然砷球粒的向心放射状结构 正交 $\times 12.5$



照片5. 砷球的电子探针成分图 $\times 540$