

我国首次发现的锌-砷黝铜矿

雷蕴芬 林月英 张德全 余 静

(中国地质科学院矿床地质研究所)

主题词: 锌-砷黝铜矿; 变种; 硫酸矿物; 内蒙

提 要: 锌-砷黝铜矿产于内蒙的某一铅锌砂卡岩矿床中, 呈它形粒状集合体, 粒径0.2-0.5mm, 铅灰色, 硬度 $H_{VHN} = 339-388 \text{kg/mm}^2$ 。反射色呈灰蓝色微带绿色, 均质性。其成分经电子探针分析(平均值)为: S 25.94, As 10.70, Cu 39.67, Zn 7.36, Sb 9.81, Bi 5.81, Ag 0.18, Fe 0.37(%), 化学式为: $(\text{Cu}_{10.02}\text{Ag}_{0.02})_{10.04}(\text{Zn}_{1.81}\text{Fe}_{0.11})_{1.92}(\text{As}_{2.29}\text{Sb}_{1.29}\text{Bi}_{0.49})_{4.07}\text{S}_{13}$ 。X射线分析: 晶胞参数 $a = 10.322 \text{(\AA)}$, 粉末衍射强线是 2.98(\AA) , 1.82(\AA) , 1.56(\AA) 。

锌-砷黝铜矿是一种罕见的硫酸矿物, 是黝铜矿的一个变种。在苏联哈萨克斯坦产有砷黝铜矿^[1], 阿里帕赫产有富砷砷黝铜矿^[2]。

1. 地质产状及共生组合

锌-砷黝铜矿见于砂卡岩型铅锌矿床中。矿床位于内蒙东部大兴安岭南部隆起的甘珠尔庙-黄岗梁成矿带中, 主要出露地层为下二叠统黄岗梁组, 由砂岩、泥质板岩及大理岩组成。

砂卡岩矿体产于大理岩与凝灰熔岩和花岗闪长玢岩的接触带中。呈透镜状、脉状, 围岩蚀变有石榴石-透辉石砂卡岩化、透辉石-石榴石砂卡岩化等。

根据矿物空间分布的相互关系, 矿体的矿物成分可以划分为以下四个共生矿物组合:

(1) 方铅矿-硫铋铅矿组合。硫铋铅矿呈不规则似板状分布于方铅矿中, 两者呈共结结构。

(2) 黄铜矿-斑铜矿组合。斑铜矿呈它形粒状集合体分布于黄铜矿颗粒之间或颗粒边缘。

(3) 闪锌矿-黄铜矿组合。黄铜矿呈乳浊状分布于闪锌矿中。

(4) 锌-砷黝铜矿-黄铜矿组合, 锌-砷黝铜矿呈它形粒状集合体, 粒径大小为0.2-0.5mm, 与黄铜矿共生。

2. 矿物的物理性质和光学性质

锌-砷黝铜矿呈铅灰色, 金属光泽。锌-砷黝铜矿的硬度 $H_{VHN} = 339-388 \text{kg/mm}^2$ ^①。矿物易磨光, 性脆。

显微镜下反射色呈灰蓝色微带绿色, 内反射色为暗灰褐色, 均质, 反射率色散值见表1。表中还列出锌-砷黝铜矿的反射率色散值, 以便对比。

锌-砷黝铜矿的颜色指数见表2, 与测定的反射色是一致的。

3. 矿物的化学成分

锌-砷黝铜矿含量较少, 只能在反光镜下挑选矿物颗粒进行电子探针分析, 其分析结果

① 显微硬度是在莱茨自动显微硬度仪上测定的, 负荷100克。

表 1 锌-砷黝铜矿和砷黝铜矿的反射率色散值
Table 1 Reflectivity dispersion of Zn-tennantite and Zn-tetrahedrite

矿 物	$R(\%)$ / $\lambda(\text{nm})$		405	436	480	526	546	589	644	656
锌-砷黝铜矿	31.10	30.98	30.80	30.71	30.50	29.62	29.38	29.33		
砷黝铜矿 ⁽³⁾	31.40	30.50	29.70	30.40	30.40	29.60	—	28.60		

注：其反射率标准是SiC，测定相对误差为1—2%。

表 2 锌-砷黝铜矿和砷黝铜矿的颜色指数
Table 2 Color indices of Zn-tennantite and Zn-tetrahedrite

矿 物	视觉反射率 $R_{vis}(\%)$	色 度 座 标		主 波 长 $\lambda_d(\text{nm})$	饱 和 度 (纯度) P_e
		X	Y		
锌-砷黝铜矿	30.16	0.32884	0.33193	488	0.01625
砷黝铜矿	30.60	0.32650	0.33860	503	0.0213

列于表3，其化学成分变化见图1。从表中可以看出As、Zn、Bi含量较高，但在显微镜下没有见到As、Zn、Bi的矿物包体或机械混入物。从As、Zn、Bi和Sb的元素分布图（见照片1—6）中可以看出，它们均匀分布于黝铜矿中。此外，矿物中还含有少量Ag。其化学式为： $(\text{Cu}_{10.02}\text{Ag}_{0.03})_{10.05}(\text{Zn}_{1.81}\text{Fe}_{0.11})_{1.92}(\text{As}_{2.27}\text{Sb}_{1.27}\text{Bi}_{0.48})_{4.02}\text{S}_{13}$ ，与理论化学式 $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Zn}, \text{Fe})_2(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13}$ 相近。该矿物的铜和锑的含量高于苏联哈萨克斯坦的锌砷黝铜矿（见表3），同时表中还列出了砷黝铜矿的成分，以便对比。

4. 矿物X射线粉晶数据

锌-砷黝铜矿X射线粉晶数据列于表4。根据锌-砷黝铜矿与砷黝铜矿族矿物的粉晶谱线的对比（见表4），由于锌-砷黝铜矿具有特征谱线2.98(Å)、1.82(Å)、1.56(Å)等强线，故属于砷黝铜矿族。但与砷黝铜矿、砷黝铜矿、砷黝铜矿又有差异。

由表4可以看出，锌-砷黝铜矿的 a_0 值为10.322Å，比砷黝铜矿的 a_0 值(10.443Å)小，比砷黝铜矿的 a_0 值(10.186)大，介于二者之间。这可能是由于矿物中的 Zn^{2+} 离子半径

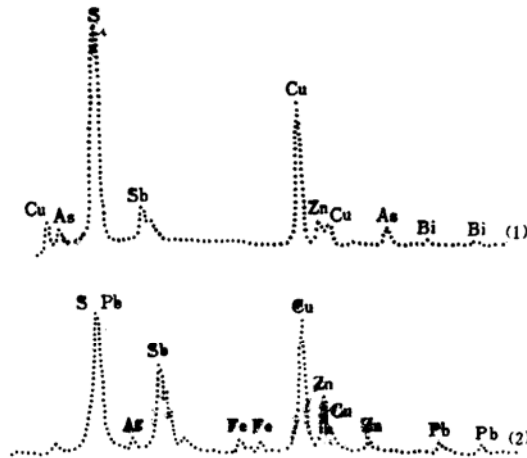


图 1 锌-砷黝铜矿 (1) 和砷黝铜矿 (2) 的能谱图⁽³⁾

Fig.1. Energy spectra of Zn-tennantite and Zn-tetrahedrite

表3 铋-磷铜矿和铋-磷铜矿的电子探针分析
Table 3 Electron microprobe analyses of Zn-tennantite and Zn-tetrahedrite

样品号	S	As	Cu	Zn	Sb	Bi	Pb	Ag	Fe	总计	计 算 分 子 式
1—1	26.08	10.77	39.80	7.36	10.03	5.45	0.08	0.11	0.34	100.02	$(Cu_{9.99}As_{6.01})_{10}(Zn_{1.80}F_{0.10})_{1.96}(As_{2.28}Sb_{1.31}Bi_{0.42})_{4.01}S_{13}$
1—2	25.74	10.51	39.39	7.42	10.57	5.61	0.08	0.11	0.36	99.79	$(Cu_{10.01}Ag_{0.02})_{10.03}(Zn_{1.84}Fe_{0.10})_{1.94}(As_{2.28}Sb_{1.38}Bi_{0.44})_{4.03}S_{13}$
2—1	25.91	10.50	39.76	7.20	10.17	5.33	0.00	0.21	0.41	99.49	$(Cu_{10.03}Ag_{0.03})_{10.06}(Zn_{1.765}Fe_{0.12})_{1.89}(As_{2.25}Sb_{1.34}Bi_{0.42})_{4.01}S_{13}$
2—2	25.85	10.33	39.50	7.72	9.32	6.77	0.06	0.22	0.34	100.11	$(Cu_{10.01}Ag_{0.03})_{10.04}(Zn_{1.98}Fe_{0.10})_{2.02}(As_{2.21}Sb_{1.23}Bi_{0.33})_{3.96}S_{13}$
3—1	26.04	10.64	39.60	7.37	9.65	6.14	0.00	0.20	0.40	100.04	$(Cu_{9.96}Ag_{0.03})_{9.99}(Zn_{1.80}Fe_{0.12})_{1.92}(As_{2.27}Sb_{1.27}Bi_{0.47})_{4.01}S_{13}$
3—2	25.48	10.61	39.30	7.50	9.86	6.27	0.08	0.12	0.38	99.60	$(Cu_{9.97}Ag_{0.02})_{9.99}(Zn_{1.82}Fe_{0.11})_{1.96}(As_{2.28}Sb_{1.30}Bi_{0.48})_{4.06}S_{13}$
4—1	26.02	10.80	39.94	7.28	9.67	5.79	0.06	0.24	0.36	100.16	$(Cu_{10.04}Ag_{0.03})_{10.07}(Zn_{1.78}Fe_{0.10})_{1.88}(As_{2.31}Sb_{1.26}Bi_{0.44})_{4.01}S_{13}$
4—2	26.44	11.29	39.81	7.22	9.47	5.27	0.00	0.21	0.43	100.14	$(Cu_{9.86}Ag_{0.03})_{9.89}(Zn_{1.74}Fe_{0.12})_{1.86}(As_{2.37}Sb_{1.22}Bi_{0.40})_{3.99}S_{13}$
5—1	26.02	10.86	40.03	7.21	9.54	5.67	0.00	0.21	0.33	99.87	$(Cu_{10.03}Ag_{0.03})_{10.08}(Zn_{1.78}Fe_{0.10})_{1.86}(As_{2.31}Sb_{1.25}Bi_{0.43})_{3.9}S_{13}$
9*	27.71	15.98	42.76	6.28	5.20	—	—	—	2.07	100.00	$Cu_{10.10}(Zn_{1.44}Fe_{0.56})_{2.00}(As_{3.20}Sb_{0.70})_{3.90}S_{13}$
14*	25.52	—	34.27	8.613	27.081	—	1.745	2.026	1.27	100.53	$(Cu_{8.78}Zn_{2.5}Fe_{0.33}Ag_{0.31})_{11.02}Sb_{3.61}S_{13}$

注：化学成分是在JXA-733型电子探针仪上测定的，测试者：余静。
* 9—苏联哈萨克斯坦铋磷铜矿⁽¹⁾；14—中国浙江省天台浙南铋磷铜矿⁽²⁾。

表 4 锌-砷铜矿与砷铜矿族矿物的X射线粉晶数据对比
Table 4 X-ray powder data of Zn-tennantite and minerals of tetrahedrite family

锌 砷 铜 矿 ⁽³⁾			锌-砷铜矿 (本文)			砷 铜 矿 (JCPDS 11-107)			砷 铜 矿 ⁽¹⁾ (JCPDS 11-102)		
<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>
5.14	1	002				5.20	5	002			
4.18	2	112							4.15	10	112
3.63	3	022	3.66	10	022	3.63	10	022	3.60	5	022
									3.23	5	013
2.99	10	222	2.98	100	222	3.00	100	222	2.94	100	222
2.77	3	123	2.75	20	123	2.78	5	123	2.71	100	123
2.59	4	004	2.59	30	004	2.61	20	004	2.55	30	004
2.45	3	003, 114	2.40	20	003, 114	2.46	10	003, 114	2.40	20	114, 003
2.31	2	024				2.33	5	024			
2.21	2	233							2.17	5	233
			2.19	10	332						
						2.12	10	224	2.07	5	224
2.03	7	015, 134	2.01	30	015	2.04	10	015, 134	1.99	20	015, 134
1.89	3	123, 125				1.89	10	125	1.85	20	125
1.84	9	044	1.82	100	044	1.83	60	004	1.80	60	004
1.78	2	035, 334	1.78	20	334	1.78	5	035, 334	1.74	5	035, 334
1.72	3	006, 244				1.72	5	006, 244	1.69	5	006, 244
1.68	4	116, 225	1.68	10	116	1.68	10	116, 255	1.65	20	116, 225
1.64	2	026				1.64	5	026	1.60	5	026
									1.56	5	145
1.56	8	226	1.56	20	226	1.56	30	226	1.53	50	226
$a_0=10.382(\text{Å})$			$a_0=10.322(\text{Å})$			$a_0=10.443(\text{Å})$			$a_0=10.186(\text{Å})$		

实验条件: 德拜粉末照相机, 直径57.3mm, Cu靶, 电压45kV, 电流4.5mA, 曝光时间12小时。
测试者: 林月英

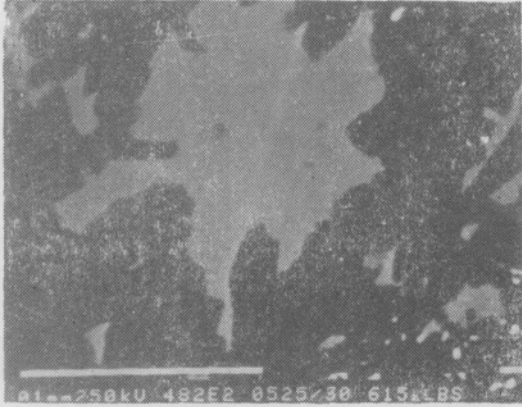
(0.74 Å)比Cu²⁺离子半径(0.72 Å)略大、影响晶胞参数之故。

在野外工作期间, 承蒙内蒙第三地质队二分队李承贵, 罗太阳等同志大力协助, 在此表示感谢。

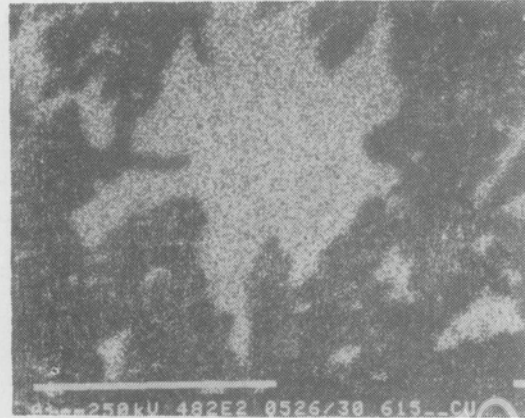
参 考 文 献

- (1) Чухров. Ф. В. и др., 1960. Минералы(справочник) том I, издательство Академии Наук СССР.
- (2) Бемехин. А. Г. 1950. Минералогия, Издательство геологической литературы Москва.
- (3) 陈克樵等, 1985, 砷铜矿新变种——锌砷铜矿的初步研究. 电子显微镜学报, 第4卷, 第1期, 第51—58页。

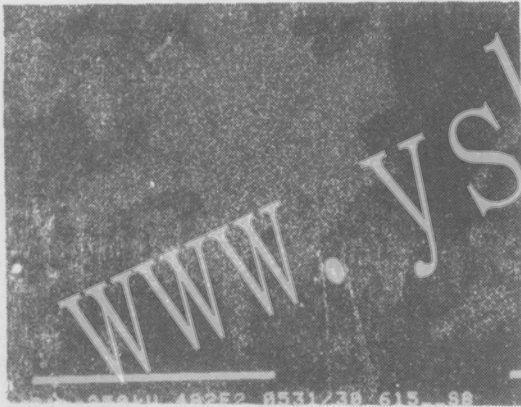
雷蕴芬等：我国首次发现的锌-砷黝铜矿



照片1 锌-砷黝铜矿背散射电子象 ×482



照片2 Cu元素面分布图象 ×482



照片3 Sb元素面分布图象 ×482



照片4 As元素面分布图象 ×482



照片5 Zn元素面分布图象 ×482



照片6 Bi元素面分布图象 ×482