

碲砷黝铜矿在我国的首次发现 及其找矿意义

夏学惠 黄富荣 刘昌涛

(化工部化学矿产地质研究院, 涿州 072754)

主题词 碲砷黝铜矿 黄铁矿矿床 广东

提要 碲砷黝铜矿产于广东陆丰中低温热液蚀变岩型硫铁矿床中。该矿物呈浑圆状、不规则状嵌布在黄铁矿内, 粒径0.02—0.20mm, 铅灰色, 硬度 $H_v = 269.3 \text{ kg/mm}^2$, 反射色呈灰色微带棕色色调, 均质性。两个颗粒电子探针成分分析: S 24.55%, Cu 41.06%, As 9.86%, Te 18.29%, Sb 3.58%, Fe 2.50%, Zn 0.11%, Ag 0.03%。化学式为: $(\text{Cu}_{1.000}\text{As}_{0.000})_{10}(\text{Fe}_{0.117}\text{Cu}_{0.000}\text{Zn}_{0.000})_{1.117}(\text{As}_{2.100}\text{Sb}_{0.000}\text{Te}_{1.000})_{4.100}(\text{S}_{12.000}\text{Te}_{0.000})_{12}$ 。X射线分析主要粉晶谱线2.945Å, 2.563Å, 1.875Å, 1.759Å, 1.056Å, 晶胞参数 $a = 10.223 \text{ Å}$ 。碲砷黝铜矿的发现, 可作为在该地区寻找伴生硫矿床的重要标志。通过初步分析, 黄铁矿矿石内碲已达综合利用品位。

碲砷黝铜矿是一种较罕见的硫盐矿物, 是黝铜矿的一个变种。1986年发现于日本硫化物矿床中^[1], 在我国尚属首次发现。

1 地质产状及矿物共生组合

碲砷黝铜矿产于广东陆丰中低温热液蚀变岩型硫铁矿床中, 矿化受构造破碎带内的黄铁绢英岩控制, 矿体呈脉状、透镜状, 延长约6km。矿床在走向上变化规律明显, 自南而北由单一黄铁矿过渡到铅锌-黄铁矿。由于多期次热液活动, 沿断裂带产生多期矿化叠加。

碲砷黝铜矿以包裹体状态嵌布在黄铁矿内(照片1), 粒径0.02—0.20。矿物共生组合主要为碲铋矿、碲砷黝铜矿、硫铋铜矿等。

2 矿物的物理性质和光学性质

碲砷黝铜矿呈钢灰色, 金属光泽, 采用莱兹自动硬度计测得硬度 $H_v = 269.3 \text{ kg/mm}^2$ ①。

反光显微镜下矿物呈灰色微带棕色色调。正交偏光下消光完全, 均质性, 可见微弱褐色内反射。采用莱兹MPV-3型光栅光度计测得的反射率见表1。

本文于1995年6月29日收到, 1995年7月20日改回。

①显微硬度在ORTHOLVX II Pol-BK硬度计上测定, 负荷100g。测试者: 中国地质大学 孙庆云

表 1 碲砷黝铜矿的反射率

Table 1 Reflectance values of tellurian tennantite

$\lambda(\text{nm})$	430	440	460	480	500	520	540	560	580	640
碲砷黝铜矿	27.19	26.74	26.63	25.32	28.00	28.02	28.34	27.45	28.34	29.51

注: 反射率由中国地质大学能源系周怡测定, 标准SiC

3 矿物的化学成分

从光片上挑选两个颗粒, 在JCSA-733型电子探针仪上测得矿物的化学成分见表2。将其与日本硫化物矿床中碲砷黝铜矿进行对比, 二者成分接近, 只是该地区碲砷黝铜矿中Te含量比日本硫化物矿床中碲砷黝铜矿的Te含量高。Te含量变化为17.64%—18.93%。

表 2 碲砷黝铜矿的电子探针成分分析(%)

Table 2 Electron microprobe analyses of tellurian tennantite (%)

样号	S	Cu	As	Sb	Te	Fe	Bi	Zn	Pb	Ag	Au	Se	总计
GM-32	23.92	42.00	9.40	3.52	18.93	2.04	0.00	0.10	0.00	0.05	0.03	—	99.99
GM-16	25.18	40.12	10.35	3.64	17.64	2.95	0.00	0.12	0.00	0.01	0.00	—	100.01
平均	24.55	41.06	9.86	3.58	18.29	2.50	0.00	0.11	0.00	0.03	0.015	—	100.00
10(I)*	26.38	46.44	11.29	2.04	11.17	0.65	2.77	—	—	—	—	0.24	100.98

测试者: 中国地质科学院矿床所 陈克樵;

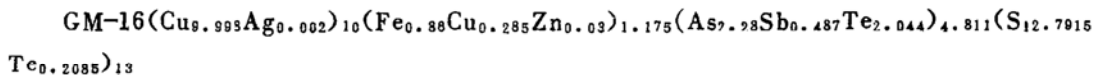
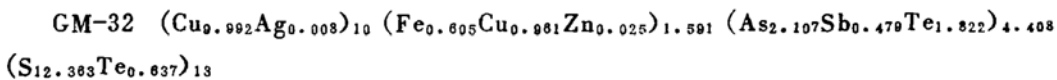
仪器型号: JCSA-733型电子探针仪

*10(I)为日本硫化物矿床中的碲砷黝铜矿⁽¹⁾

在能谱图(图1)上S、Cu、As、Te、Fe峰明显。采用扫描电镜对碲砷黝铜矿进行S、Cu、As、Te元素面分布扫描, 从照片2—6中可以看出上述主要元素分布均匀, 证明Te主要以类质同象状态存在。

黝铜矿族矿物是一个复杂矿物系列, 其通用矿物分子式比较混乱, 根据近几年的文献资料⁽²⁻⁴⁾, 黝铜矿族矿物的通用分子式可写成: $(\text{Cu}, \text{Ag})_{10}(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Hg})_2(\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Te})_4(\text{S}, \text{Se})_{13}$ 。该分子式的四组元素中主要元素间能形成完全的类质同象。Te和Bi能部分取代Sb和As⁽⁴⁾。Kalbskopf(1974)曾报道人工合成了碲黝铜矿 $[\text{Cu}_{12-x}\text{Te}_x\text{S}_{13} (x \approx 2)]$, 但在自然界尚未发现这种端员。据Kase(1986)⁽¹⁾报道, 在日本硫化物矿床中发现含Te 11.17%、分子式为 $(\text{Cu}_{11.36}\text{Fe}_{0.16}\text{Zn}_{0.66})_{12.21}(\text{As}_{2.34}\text{Te}_{1.36}\text{Sb}_{0.26})_{3.96}(\text{S}_{12.79}\text{Se}_{0.66})_{12.84}$ 的碲砷黝铜矿。按前人研究结果, 本区矿物中的Te主要取代Sb, 占据As、Sb位置。据此计算的碲砷黝铜矿的化学式见表3。

以29个原子计算的化学式如下:



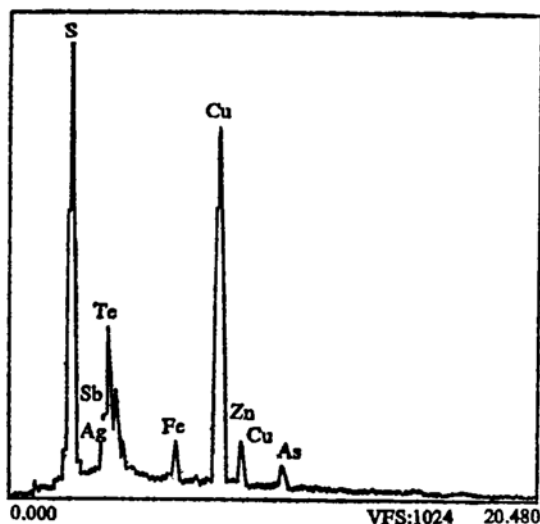


图1 碲砷黝铜矿能谱图

Fig. 1 Energy dispersion X-ray spectrum of tellurian tennantite

表 3 碲砷黝铜矿的原子数

Table 3 Atomic number of tellurian tennantite

元 素	Cu	Ag	Fe	Zn	As	Sb	Te	S
GM-32	10.953	0.008	0.605	0.025	2.107	0.479	2.459	12.363
GM-16	10.283	0.002	0.360	0.030	2.280	0.487	2.252	12.7915
平均	10.628	0.005	0.737	0.028	2.165	0.484	2.357	12.595
10(I)	11.36	—	0.19	0.66	2.34	0.26	1.36	12.79

平均 $(\text{Cu}_{9.995}\text{Ag}_{0.005})_{10}(\text{Fe}_{0.737}\text{Cu}_{0.633}\text{Zn}_{0.028})_{1.398}(\text{As}_{2.165}\text{Sb}_{0.484}\text{Te}_{1.952})_{4.60}(\text{S}_{12.595}\text{Te}_{0.405})_{13}$

从化学式计算结果可以看出, Te占据As和Sb位置后, 三者总数均大于4, 估计可能有部分碲以 Te^{2-} 的形式替代 S^{2-} , 以补充 S^{2-} 的不足。

4 碲砷黝铜矿X射线粉晶数据

在光片上刻取碲砷黝铜矿粉末, 采用IF-1型X射线晶体分析仪、甘多菲相机照相法, 测得粉晶谱线, 该谱线与JCPDS卡片的11-102号砷黝铜矿的数据接近, 并具有特征的主要粉晶谱线: 2.945 \AA 、 2.563 \AA 、 2.41 \AA 、 2.004 \AA 、 1.875 \AA 、 1.181 \AA 、 1.056 \AA , 故属黝铜矿族矿物。但与黝铜矿、砷黝铜矿又有差异(见表4)。

根据X射线衍射分析结果, 采用最小二乘法拟合, 计算碲砷黝铜矿的晶胞参数 $a_0 = 10.223 \text{ \AA}$ (误差范围 ± 0.0035)。碲砷黝铜矿比黝铜矿的 a_0 值 (10.443 \AA) 小, 比砷黝铜矿的 a_0 值 (10.186 \AA) 大。这可能是由于Te进入晶格的影响所致。

表4 碲砷黝铜矿的X射线衍射数据

Table 4 X-ray powder diffraction data of tellurian iennantite

碲砷黝铜矿(本文)			砷黝铜矿(JCPDS 11-102)			黝铜矿(JCPDS 11-107)		
<i>d</i>	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>
4.15	2	112	4.15	10	112	—	—	—
3.62	3	022	3.60	5	022	3.63	10	022
3.275	3	013	3.23	5	013	—	—	—
2.945	10	222	2.94	100	222	3.00	100	222
2.74	2	123	2.71	100	123	2.78	5	123
2.563	3	004	2.55	30	004	2.61	20	004
2.419	2	114	2.40	20	114	2.46	10	114
—	—	—	2.07	5	224	2.12	10	224
2.094	3	015	1.99	20	015	2.04	10	015
1.875	2	125	1.85	20	125	1.89	10	125
1.807	9	004	1.80	60	004	1.83	60	004
1.759	2	035	1.74	5	035	1.78	5	035
1.701	2	006	1.69	5	006	1.72	5	006
1.668	2	116	1.65	5	116	1.68	10	116
—	—	—	1.60	5	026	1.64	5	026
1.549	8	226	1.53	50	226	1.56	30	226
1.45	4	017	1.43	10	055 345	1.46	5	055 345
1.277	2	008	1.25	5	147	1.25	5	147
1.056	4	448	1.04	30	448	1.056	20	448
<i>a</i> ₀ =10.223 Å			<i>a</i> ₀ =10.186 Å			<i>a</i> ₀ =10.443 Å		

实验条件: 甘多非相机; 相机直径 114.6mm; Fe靶; 37kV; 16mA; 曝光时间18小时。衍射数据经计算机标定与校正。晶胞参数标准偏差值0.0035

测试者: 中国科学院地质研究所, 杨志明

5 矿物成因及其找矿意义

矿床矿物学研究表明, 陆丰黄铁矿矿床成因属于中低温热液蚀变岩型矿床。碲砷黝铜矿主要以嵌晶状态包裹在黄铁矿内。通过矿物共生组合的研究, 碲砷黝铜矿为较晚矿化阶段的产物。共生矿物石英包裹体的均一温度为150—160℃, 估计碲砷黝铜矿形成温度不会高于200℃。

黝铜矿矿物的化学成分在一定程度上反映了矿床的地球化学类型特征, 因此, 它可被用来作为分析矿床成因及找矿的依据。一般情况下, 钨、金、锑和汞矿床中多为黝铜矿, 在黄铁矿矿床中则为砷黝铜矿, 而在铅锌矿床中为银黝铜矿, 铜锌矿床中多为锌黝铜矿与砷黝铜矿。在陆丰黄铁矿矿床中除出现砷黝铜矿外, 还发现有碲砷黝铜矿。结合黝铜矿地球化学类型分析, 它是否预示着在该区有找到铜矿床和碲矿床的可能。根据这一线索, 笔者在该区还发现有碲铋矿。经过对陆丰矿区官田矿段69件组合样品的初步分析, 碲达到综合利用品位, 并估算了碲的储量。鉴于这一找矿信息, 笔者认为在该地区开展综合找矿意义重大, 对官田矿段外围应进一步开展综合找矿工作。

参 考 文 献

- 1 Katsuo Kase, Tellurian-tennantite from the besshi-type deposits in the Sambagawa metamorphic belt Japan. *Canadian Mineralogist*, 1986, 24:399—404.
- 2 吴大清. 黝铜矿系列矿物的结晶化学研究. *地质地球化学*, 1987, (7):22—26.
- 3 Miller J W, Craig J R. Tetrahedrite-tennantite series compositional variations in the Cofer deposit, Mineral District Virginia. *Am. Min.* 1983, 68:227—234.
- 4 毛水和. 黝铜矿族矿物的EPMA研究. *矿物岩石*, 1992, 12(2):1—6.
- 5 王 濮等. 系统矿物学(上册). 北京:地质出版社.
- 6 雷蕴芬等. 我国首次发现的锌-砷黝铜矿. *岩石矿物学杂志*, 1991, 10(2):176—179.

The First Discovery of Tellurian Tennantite in China and Its Significance to Ore Prospecting

Xia Xuehui, Huang Furong, Liu Changtao

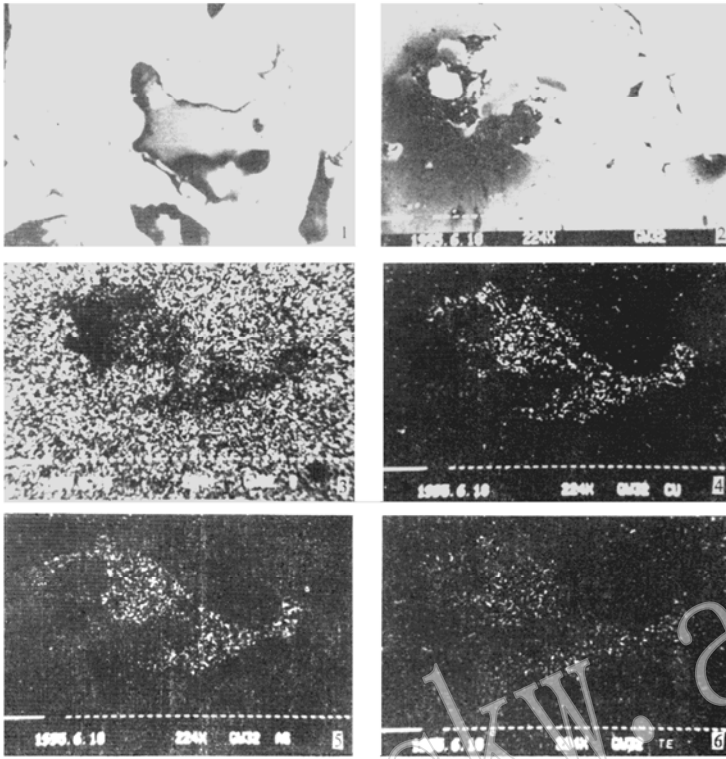
(Geological Institute for Chemical Minerals, Ministry of
Chemical Industry, Zhuozhou 072753)

Key words: tellurian tennantite; pyrite deposit; Guangdong

Abstract

Tellurian tennantite, a rare sulfosalt mineral, was discovered for the first time in a pyrite deposit related to mesothermal-epithermal alteration in Lufeng County, Guangdong Province. As an isotropic mineral, it occurs as irregular grains embedded in pyrite, is lead grey in color and 0.02—0.20 mm in size, and has a Rockwell hardness of 269.3 kg/mm², with reflection color being grey with a bit brown tone. The associated minerals include tellurobismuthite and wittichenite. Electron microprobe analysis shows the mean chemical composition of the mineral to be S 24.55%, Cu 41.06%, As 9.86%, Te 18.29%, Sb 3.58%, Fe 2.50%, Zn 0.11%, and Ag 0.03%, making up a chemical formula of $(\text{Cu}_{0.695}\text{Ag}_{0.005})_{10}(\text{Fe}_{0.737}\text{Cu}_{0.633}\text{Zn}_{0.028})_{1.393}(\text{As}_{2.165}\text{Sb}_{0.484}\text{Te}_{1.952})_{4.60}(\text{S}_{12.595}\text{Te}_{0.405})_{13}$. According to X-ray diffraction analysis, its strongest powder lines are 2.945 Å, 2.563 Å, 1.875 Å, 1.759 Å and 1.056 Å, and its unit cell parameter $a = 10.223(\text{Å})$.

Planar distribution of elements, reflectance and hardness were determined besides electron microprobe and X-ray diffraction analyses. It is indicated that tellurian tennantite represents a mineral species of tetrahedrite, and might be used as an important indicator mineral in search for tellurium deposits associated with pyrite deposits. In fact, the tellurium grade of the mineral has come up to the standard for comprehensive utilization.



图版说明

- 照片1 碲砷黧铜矿(Te)与碲铋矿(TB)共生, 嵌布在黄铁矿内 反射光 ×200
- 照片2 碲砷黧铜矿(Te)扫描电镜二次电子象 ×224
- 照片3 碲砷黧铜矿S元素面分布象 ×224
- 照片4 碲砷黧铜矿Cu元素面分布象 ×224
- 照片5 碲砷黧铜矿As元素面分布象 ×224
- 照片6 碲砷黧铜矿Te元素面分布象 ×224