

马脑壳金矿床中的雄黄及其地质意义

叶幼兰 宁兴贤

(四川省地质调查局 205 地质队, 永川 632160)

杨光明 郑 曙

(中国地质大学, 武汉 430074)

主题词 雄黄 含金矿物 金矿床 四川

提 要 雄黄是马脑壳大型超微细金矿床中的重要载金矿物, 本文对其地质产状、光学物理性质、化学成分及晶体结构等进行了初步研究。研究表明, 本区雄黄属低温 β -雄黄变体, 具有亏 As、含 Sb、Fe、Hg、Au、Ag 及晶胞参数较普通雄黄普遍增大等特点。晶胞参数: $a_0 = 9.357(3)$ A, $b_0 = 13.581(4)$ A, $c_0 = 6.613(3)$ A, $\beta = 106^\circ 34'(2)$, $V_0 = 805.51(37)$ A³。据此, 探讨了雄黄晶体中非主量元素的可能存在形式及其找矿意义。

马脑壳金矿床位于四川省南坪县境内, 属巴颜喀拉褶皱带东缘、南秦岭褶皱带与扬子地台北缘的摩天岭台褶带的结合部位。矿体赋存于上三叠统一套复理式浊流沉积建造内, 是我国陕甘川接壤区重要金矿产地, 现已初步探明为一大型—超大型微细浸染型金矿床。矿体严格受地层、构造控制, 金的赋矿岩石为弱变质砂岩、绢云母板岩、粉砂质板岩及薄层泥质微晶灰岩, 呈叠层产出。具工业品位的金矿石即产于该类互层岩系中的破碎带及顺层紧闭小褶曲—褶皱中。雄黄与金矿化关系甚密, 亦是该矿床的重要载金矿物之一。因此, 研究雄黄的矿物学特征及其含金性, 对提供矿床成因信息及建立这类新型金矿床找矿矿物学标志均颇具意义。

1 雄黄的产状及其矿物组合

雄黄在该矿床的几种主要金矿石类型中均有产出, 但含量变化甚大, 其中, 以硅化绢云母板岩质破碎岩型金矿石及硅化板砂岩质碎裂岩型金矿石中含量最高, 金的品位也具相应增高的趋势, 是目前野外作为富金矿石的重要标识。与雄黄伴生的主要矿物为石英、绢云母、方解石、铁白云石、辉锑矿、毒砂、黄铁矿及雌黄等。雄黄往往与硅化石英共生。根据野外及大量镜下观察表明, 雄黄至少可划分为两个成矿世代(阶段)。早期砷金硅化成矿阶段, 雄黄普遍呈尘点状微晶浸染于硅化石英颗粒中, 其粒径多在 0.001—0.005mm(照片 1), 致使这种石英在肉眼下皆呈淡的桔黄色; 晚期砷锑金硅化成矿阶段, 雄黄常具两种产出状况: 其一是呈细网脉状分布于早期含尘雾状雄黄的石英颗粒周边(照片 2); 其二是以网脉状穿插于纯净的方解石脉或方解石团块之中(照片 1-3)。晚世代的雄黄脉有时见局部膨大, 宽约数厘米, 形似团块状, 但多与辉锑矿及纯净石英颗粒交生镶嵌。表生条件下, 可见雄黄整个细脉或其集合体不同程度转变为臭葱石(照片 4)。

2 雄黄的矿物学特征

2.1 形态与光学物性特征

雄黄均为他形粒状,以不规则粒状集合体产出,其粒度因其产状不同相差甚大,浸染于石英颗粒中的呈尘点者一般小于0.001mm,呈网脉状产出者粒度可达0.1mm至数毫米。矿物为桔红色,粉末呈淡桔红色,晶面具金刚光泽,似贝壳状断口。透射光下具明显的多色性,二轴晶(-)。反射光下为灰色微带紫色色调,显弱非均质性,内反射为橙红色。

雄黄的显微硬度是用 ORTHOLUX II pol-BK 显微硬度计测定,负荷 10g,测定 10 次,硬度值 $H_{V(10g)} = 47.78 - 61.96 \text{ kg/mm}^2$, H_V 平均值为 55.22 kg/mm^2 ,与普通雄黄值 ($H_{V(10g)} = 50 - 57 \text{ kg/mm}^2$) 十分相近,较东北寨 $H_{V(2g)} = 67.15 \text{ kg/mm}^2$ 略小。矿物的反射率是用西德莱兹厂 MPV-III 显微光度计测定的,所用标样为国际矿相委员会 (COM) 规定的碳化硅 (SiC) 底切面,放大倍数为 $50 \times 1.25 \times 12.5$,经测定, $I = 800 \text{ A}$, $V = 800 \text{ V}$ 。矿物反射率颜色指数的测定和计算采用陈正推荐的等能光源 (S_e) 等值纵坐标法进行。其结果见图 1 和表 1。

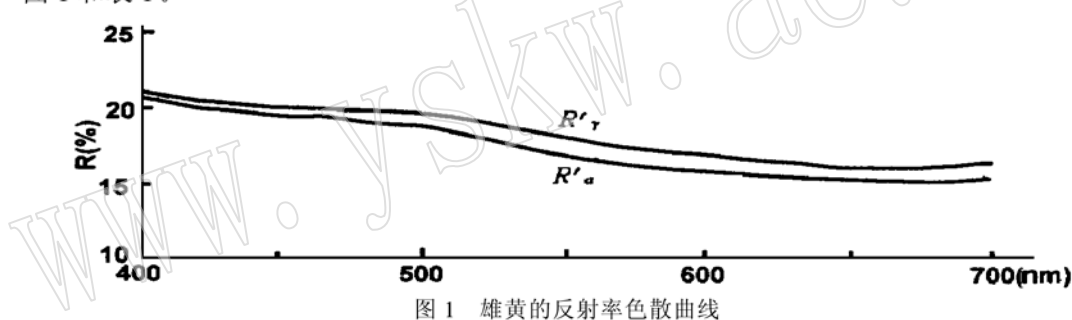


图 1 雄黄的反射率色散曲线

Fig. 1 Reflectivity dispersion curves of realgar

由表 1 可知,本区含金雄黄视觉反射率 R_{vis} 和几个接近代表性波长 (480、546、589 和 656nm) 的反射率均较普通雄黄偏低,与东北寨雄黄较接近。

2.2 化学成分

雄黄的化学成分是采用探针波谱定量分析,鉴于矿物中含金,但金的存在形式不明,因此,对不同颗粒均作多点分析,共作了 7 个点的随机分析,其分析结果列于表 2。从分析结果可以看出,本区雄黄的主要成分 S 含量为 29.316%—32.154%,平均为 30.832%。As 的含量为 67.416%—69.936%,平均为 68.382%。S、As 与卡林型金矿中的雄黄很相似,总体显示亏 As 的特点,但本区雄黄中 As 平均含量低于理论值 (70.1%) 达 1.72%,较卡林型金矿中雄黄贫 As 的特征更突出,这与我国四川“东北寨式”金矿中雄黄亏 As (68.56%)^[3] 情况很接近。金的含量从 7 个点分析来看,显示矿物中 Au 含量不均匀,其中 3 个点分析结果为 0.012%—0.189%,1 号点高达 1890ppm,其余 4 个点不含 Au。Au 的这种不均匀分布特征,很可能是因矿物中载金颗粒极微细 (< 1 μm),而分析区的探针束大于 1 μm ,因而,不同分析点对 Au 的“探中率”的随机变化很大,致使不同分析点金的分析结果差别亦大,甚至无金显示。为了进一步查明本区雄黄的含金性,笔者采用反射率与硬度已测定的雄黄样品,进一步

表1 雄黄的反射率色散值(%)和颜色指数

Table 1 Reflectivities and color indices of realgar

产地	马脑壳雄黄(本文)		东北寨雄黄 ^[2]	雄黄 ^[1]	
	R_V'	R_a'		R_V'	R_a'
波长 (nm)	480	19.61	18.61	24.4	22.0
	486	19.49°	18.76	21.05—18.44	
	546	17.95°	17.15°		21.2 19.4
	550	17.88	16.95		
	551	17.85°	16.91°	20.25—17.37	
	589	17.19°	16.37°	20.04—18.13	21.0 19.2
	590	17.17	16.35		
	650	16.63	16.12		
	656	16.64°	16.22°	18.20—17.76	20.0 18.8
	颜色 指数 (S_c)	R_{vis}	17.94	17.17	21.4
x		0.3196	0.3172	0.316	0.318
y		0.3224	0.3221	0.316	0.317
λ_l		481	482	477	476
P_e		0.076	0.088	0.075	0.067

测试单位: 中国地质大学(北京)珠宝学院

* 为了与文献[1, 2]对比, 本次在连续光谱下实测波长间隔为 10nm 附近的有关 R' 值是采用内插法计算得出的反射率

表2 雄黄的电子探针分析(wt%)

Table 2 Electromicroprobe analyses of realgar

	中国马脑壳金矿床							美国卡林金矿床 ^[4]
	1	2	3	4	5	6	7	
S	29.316	31.123	30.251	29.858	32.044	32.154	31.078	30.25
As	69.936	67.508	68.687	69.233	67.456	67.416	68.438	69.30
Sb	0.192	0.177	0.242	0.267	0.197	0.172	0.171	0.05
Bi	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.05
Hg	0.000	0.103	0.000	0.000	0.028	0.047	0.047	0.05
Fe	0.037	0.004	0.042	0.025	0.019	0.012	0.013	0.03
Au	0.189	0.000	0.000	0.062	0.000	0.000	0.012	0.06
Ag	0.030	0.098	0.000	0.017	0.000	0.018	0.018	0.06
合计	99.700	99.026	99.222	99.462	99.744	99.819	99.777	99.85
S/As	0.4508°		0.4265(理论值)					0.4380
化学式	(As _{3.796} Sb _{0.007} Fe _{0.002}) _{3.805} S ₄							

分析单位: 中国地质大学(武汉)测试中心; * 按平均成分计算

作Au和Ag的电子探针波谱定量分析, 随机测定31个点, 其中含Au点12个, Au为0.007%—0.189%, 平均值为0.066%, 在12个含Au点中, Au大于0.05%为7个点(0.051%—0.189%), Au大于0.15%为2个点(0.168%和0.189%)。从以上Au的分析结果可以推断, 尽管雄黄中含Au极不均匀, 但该矿物作为一种载金矿物是肯定的。Au的这种极不均匀分布, 从一个侧面表明, Au在雄黄中以非类质同象存在, 很可能主要以超微细(纳米级)包体金分布在雄黄中。矿物中杂质元素含量普遍高于世界各地的普通雄黄^[5], 尤其是Sb含量较高, 且稳定, 其含量为0.171%—0.267%, 平均达0.203%, 明显高于卡林型

金矿中雄黄的Sb含量(0.05%)。

在计算雄黄化学式时,采用所有点的平均成分,并将所有分析点均有稳定存在的非主要元素Sb和Fe计入化学式,其化学分子式为 $(As_{3.796}Sb_{0.007}Fe_{0.002})_{3.805}S_4$ 。这种稳定存在的Sb和Fe与造矿元素As(阳离子)均为亲硫元素,它们应是以类质同象加入矿物晶格补充部分As的亏损。

2.3 X射线分析

雄黄粉晶X射线衍射分析数据及采用WD11程序指标化和计算的晶胞参数列于表3。实测衍射数据与计算值吻合。可观测的衍射线达32条,是迄今国内文献中衍射数据最多的一例,它与JCPDS卡所列数据相近,属低温变体 β -雄黄^[1,5,6]。本区雄黄 d 值较各地同型雄黄系统偏大,其晶胞参数 $a_0=9.357(3)$, $b_0=13.581(4)$, $c_0=6.613(3)$ Å, $\beta=106^\circ 34'$ (2), $V_0=805.51(37)$ Å³,这可能与矿物含杂质元素较多尤其是Sb含量较高有关。Sb的离子半径(0.76Å)较As的离子半径(0.58Å)大,Sb类质同象替代As,导致矿物的晶胞参数相应偏大,这是“马脑壳式”金矿床中含金雄黄的显著结构特征。

表3 雄黄的X射线粉晶衍射数据及晶胞参数计算结果

Table 3 X-ray powder diffraction data and unit cell parameters of realgar

hkl	本文			JCPDS卡 No. 24-77		hkl	本文			JCPDS卡 No. 24-77	
	d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0		d_o (Å)	d_c (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
110	7.456	7.484	10	7.406	8	022	2.870	2.872	10	2.861	16
020	6.800	6.791	10	6.758	18	321	2.780	2.791	10	2.776	10
101	6.060	6.053	39	6.026	35	141	2.731	2.731	54	2.722	70
011	5.760	5.744	46	5.728	55	240	2.709	2.707	32	2.689	25
111	5.525	5.529	39	5.505	20	241	2.662	2.660	25	2.650	8
120	5.429	5.414	100	5.411	100	150	2.599	2.600	32	2.591	25
021	4.640	4.634	21	4.618	16	312	2.525	2.526	25	2.515	12
210	4.267	4.259	10	4.244	6	330	2.496	2.495	32	2.486	18
211	4.079	4.083	28	4.068	14	151	2.460	2.478	50	2.465	35
121	3.769	3.806	7	3.790	6	301	2.448	2.448	14	2.442	25
220	3.745	3.742	10	3.726	12	212	2.266	2.266	25	2.261	30
031	3.680	3.684	7	3.677	8	060	2.264	2.264	25	2.261	30
221	3.623	3.622	25	3.604	12	103	2.197	2.201	28	2.191	20
410	3.180	3.175	75	3.164	80	160	2.130	2.195	14		
301	3.050	3.061	39	3.048	55	420		2.129			
041	2.987	2.993	36	2.983	50	261	1.587	1.587	12		
212	2.967	2.967	39	2.943	35						
221	2.930	2.932	54	2.925	60						
a_0	9.357(3)Å			9.324Å							
b_0	13.581(4)Å			13.534Å							
c_0	6.613(3)Å			6.585Å							
β	106°34'(2)			106°26'							
V_0	805.51(37)Å ³			795.85Å ³							

测试仪器: D/MAX-3B 衍射仪; 测试条件: CuK α , Ni 滤波, 40kV, 30mA;

测试单位: 中国地质大学(武汉)测试中心。 d_o —观测值, d_c —计算值

3 雄黄的含金性及地质意义

马脑壳金矿床规模大,金品位较高,但绝大多数金为不可见金。矿石中的载金矿物种属亦十分复杂,即使在油浸高倍镜下也很难见到自然金粒,实属典型的超微细浸染型金矿类型。根据笔者对马脑壳矿床大量工程取样化学分析结果及相应的镜下观察来看,凡是雄黄存在的取样地段,金均可达到开采品位,而且雄黄含量愈多,与雄黄共生的硅化石英颗粒普遍被雄黄浸染成桔黄色,其矿石含金品位愈高,这一现象在马脑壳矿区最为普遍。在马脑壳矿区西侧的两河口矿区也存在这种雄黄与“红化”石英共生产出,两个矿区的矿体均产于有一定层位的弱变质硅化砂板岩或硅化砂岩层中的顺层破碎带或顺层紧闭小褶曲发育地段,雄黄是砷金硅化阶段或砷金锑硅化阶段的重要标识矿物。基于它的含金性,成分中普遍存在含量较高且稳定的Sb, X射线分析证明为低温变体(β -雄黄),且结构参数普遍偏大。因此,这种雄黄不仅是马脑壳矿床的一种重要载金矿物,而且,与金的成矿作用阶段密切相关,它显示了“马脑壳式”金矿床As-Sb-Au共生指示元素组合的地球化学特征,同时,亦表明这类超微细浸染型金矿属低温矿液成矿条件。因此,研究矿床中雄黄的矿物学特征及含金性,既可提供“马脑壳式”金矿床的部分成因信息,亦是判断该类超微细浸染型金矿富集的重要标识之一,具有重要的找矿意义。

4 结 语

- (1) 本区雄黄与其它地区普通雄黄相比,具有贫As,杂质元素Sb含量高等特点。
- (2) 从探针多点定量分析来看,金在矿物中分布不均匀,金可能以超微细的包体金($< 1\mu\text{m}$)载于雄黄中,而探针随机分析时因探针束实际尺寸($> 1\mu\text{m}$)所限,导致金的分析结果波动大,有时甚至不含金。这种金的分布状况有待采用高分辨电镜进一步观测。
- (3) 矿物中Sb元素含量较其它地区的普通雄黄高,且含量变化稳定,说明Sb应是以类质同象补充矿物晶格中的阳离子As。这与矿物X射线分析结果相吻合。
- (4) 本区雄黄三维结构参数 a_0, b_0, c_0 及 β 值均较标准雄黄偏大,这与矿物中杂质元素含量较高尤其是Sb含量较高有关,Sb元素晶体化学性质应是导致晶体结构参数偏大的主要原因。
- (5) 马脑壳矿床中的雄黄,可视为寻找“马脑壳式”超微细浸染型金矿的重要标识矿物之一,对该类矿床中的其它载金矿物的研究,具有同等重要的地质意义。

参 考 文 献

- 1 陈正等. 金属矿物颜色指数研究. 北京: 地质出版社, 1979.
- 2 伍桂芳等. 四川松潘东北寨金物质组分研究及成矿作用. 成都地质矿产所所刊, 1988, 第九号.
- 3 曹志敏. “东北寨式”金矿床中雄黄成因矿物学研究. 矿物学报, 1991, 11(2): 115-121.
- 4 拉德克 A S. 卡林金矿地质学. 季文明、邓少清译. 北京: 冶金工业出版社, 1985, 92.
- 5 王 濮, 潘兆麟等. 系统矿物学(上). 北京: 地质出版社, 1982, 338-400.
- 6 郑明华等. 层控金矿床概论. 成都: 成都科技大学出版社, 1989, 173-174.

Mineralogical Characteristics and Ore Prospecting Implications of Realgar from the Manaoke Gold Deposit, Sichuan Province

Ye Youlan Ning Xingxian

(No. 205 Geological Party, Sichuan Geological Exploration Bureau, Yongchuan 632160)

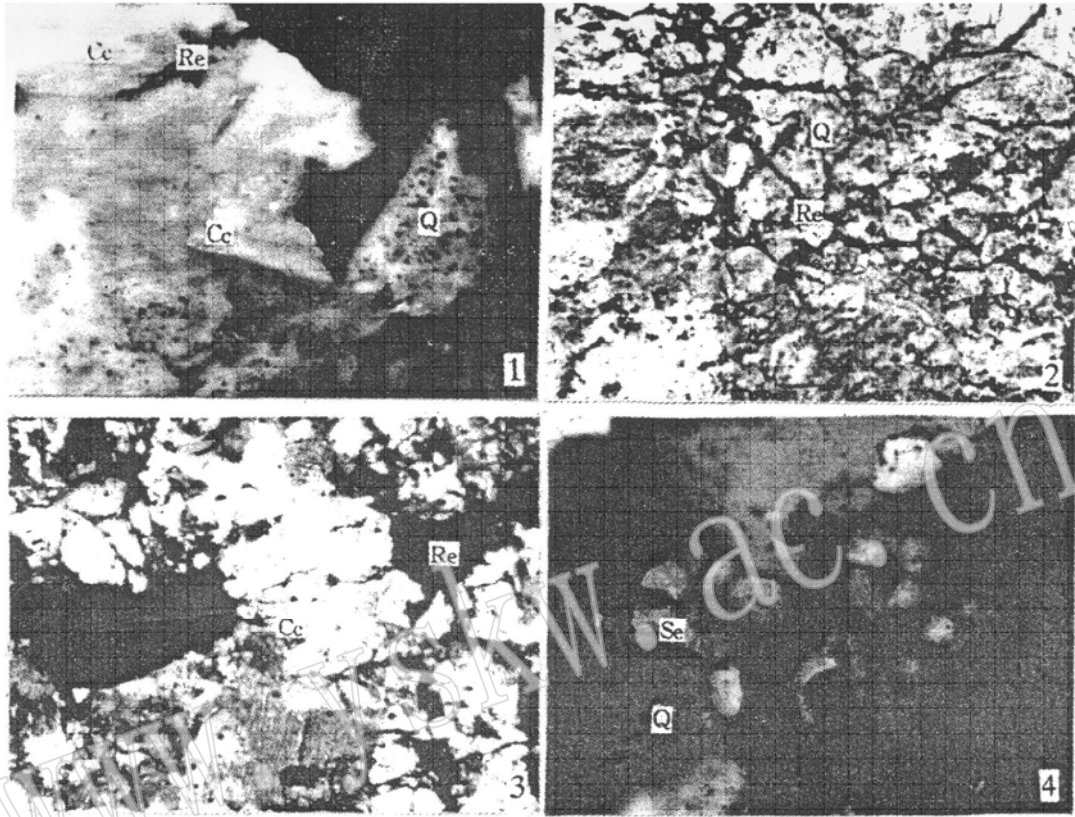
Yang Guangming Zheng Shu

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Key words: realgar; auriferous mineral; gold deposit; Sichuan

Abstract

Realgar is an important auriferous mineral in the Manaoke large_size ultrafine disseminated gold deposit. In this paper, the authors have studied mineralogy of realgar from the deposit, including its mode of occurrence, physical properties, chemical composition, X-ray diffraction features, cell parameters etc. The results show that the realgar is a low_temperature As_deficient variant (β -AsS) containing Sb, Fe, Hg, Au and Ag. Its unit cell parameters a_0 9.357(3), b_0 13.581(4), c_0 6.613(3) Å, β 106°34'(2) and V_0 805.51(37) Å³ are somewhat bigger than those of "normal" realgar (β -AsS) from other areas. On such a basis, the modes of occurrence of Au and Sb in realgar crystals in relation to gold prospecting are tentatively discussed.



图版说明

- 照片 1 雄黄呈尘点状(黑色点)浸染于石英(Q)颗粒中。脉状雄黄(Re)插入方解石(Cc)中 9+) 920 ×
照片 2 雄黄(Re)沿石英颗粒(Q)周边或间隙呈细网脉充填(-) 230 ×
照片 3 晚期雄黄脉体(Re)穿插早期方解石(Cc)中(+) 230 ×
照片 4 由雄黄转变成的臭葱石(Se)球粒,分布于石英(Q)间隙中(+) 260 ×