

铜仁一万山一带辰砂的基本特征

陈殿芬 孙淑琼 李荫清

(中国地质科学院矿床地质研究所)

辰砂是常见的汞矿物。不同矿床类型中辰砂的特征是不同的。本文以铜仁一万山一带汞矿为例,讨论该类型辰砂的基本特征。

铜仁一万山汞矿位于湘黔汞矿带南部。矿体产于寒武系石灰岩和白云岩中,区域内未见火成岩分布。矿体呈层状、似层状、透镜状,均由含辰砂的碳酸盐脉组成。辰砂是

矿体中唯一具工业意义的汞矿物。该类矿床成因,以前认为是“远成低温热液矿床”,现在不少人认为是“沉积—热液改造矿床”。

汞矿主要有两个成矿阶段:辉锑矿—辰砂—石英阶段;辰砂—白云石—石英阶段,相应可分出三个世代的辰砂。各成矿阶段的主要特征见表1。

成矿阶段的主要特征

表 1

成矿阶段	矿物组合	矿物生成顺序	矿石类型
辉锑矿—辰砂—石英	石英、白云石、方解石;辉锑矿、闪锌矿;辰砂(第一世代)。	石英(白云石、方解石)—辉锑矿—闪锌矿—辰砂(第一世代)。	锑汞矿石(块状矿石)。
辰砂—白云石—石英	早期 白云石、方解石、石英;沥青;辉锑矿、闪锌矿;辰砂(第二世代)。	白云石、方解石—辉锑矿、闪锌矿—沥青—辰砂(第二世代)。	单一汞矿石(角砾状、脉状、条带状矿石)。
	晚期 石英、白云石、方解石;黑辰砂、辰砂(第三世代);晚期白云石、方解石。	石英—白云石、方解石—黑辰砂、辰砂(第三世代)—晚期白云石、方解石。	单一汞矿石(晶洞状矿石)。

辰砂—白云石—石英阶段是本区最主要成矿阶段,形成具各种构造的单一汞矿石。辉锑矿—辰砂—石英阶段形成少量锑汞矿石,在本区没有工业价值。

此外,在表生阶段常见薄膜状辰砂。

辰砂的化学成分

我们挑选了不同矿石类型,不同世代,不同颜色的辰砂做了化学分析。化学分析结果列于表2。辰砂的理论成分是: Hg 86.21,

S 13.79, Hg/S=1,但大多数天然辰砂 Hg/S < 1^[3]。从表2可看出,本区辰砂的 Hg/S 比值变化于 0.9627—1.0107 范围内。在 8 个样品中,除一个样品中辰砂的 Hg/S 比值为 1.0107 外,大多小于 1。这主要是因为辰砂中含有大量杂质元素的缘故。据 A. A. Сауков 等报导,在辰砂中常见的杂质元素有 Cu、Cd、Sn、Sb、As、Tl、Se、Te。这些元素可以呈显微固态包裹体存在于辰砂中,也可以与辰砂中的 Hg 或 S 发生类质同

辰砂的化学成分*

表 2

样品编号	辰砂的特征	化 学 分 析 结 果 (重 量 %)								Hg/S (原子比)	Se/Te (原子比)
		Hg	S	Fe	Zn	Sb	Se	Te	总 计		
铜-23	第一世代辰砂, 红色, 产于锑汞矿石中。	85.45	13.92	0.014	0.0046	0.052	0.02	0.0006	99.46	0.9816	53
铜-8-1	第二世代辰砂, 紫红—黑红色, 产于条带状矿石中。	83.97	13.89	0.089	0.803	0.0024	0.19	0.00011	98.91	0.9665	2800
铜-8-2	第二世代辰砂, 红色, 产于条带状矿石中。	85.06	13.92	0.006	0.016	0.0007	0.20	0.00012	99.11	0.9770	2700
铜-16	第二世代辰砂, 红色, 产于角砾状矿石中。	85.85	14.09	0.014	0.003	0.0024	0.16	0.00033	100.06	0.9712	780
铜-9-1	第三世代辰砂, 紫红色, 产于晶洞中。	85.5	13.81	0.067	0.013	0.0046	0.25	0.00021	99.66	0.9898	1920
铜-9-2	第三世代辰砂, 红色, 产于晶洞中。	85.45	14.06	0.009	0.065	0.0063	0.48	0.00020	101.94	0.9704	3870
铜-1-2	第三世代辰砂, 黑红色, 产于晶洞中。	84.78	14.08	0.080	0	0.0007	0.87	0.00050	99.62	0.9627	2800
铜-1-1	第三世代辰砂, 红色, 产于晶洞中。	85.52	13.53	0.032	0.0022	0.0019	0.38	0.00035	99.29	1.0107	1790

* 中国地质科学院岩矿测试技术研究所周肇如分析

像置换。Cu、Cd、Sn、Sb等与辰砂中的 Hg 置换, 而 Se、Te 则与 S 置换。据化学分析结果, 本区辰砂中 Se 的含量很高 (0.02—0.87%); 此外, 辰砂中还含有一定量的 Fe、Zn、Sb、Te 等元素。据电子探针分析¹⁾, 光谱半定量分析²⁾表明, 在辰砂中还含有 Ag、Ti、Sn 等元素。

不同世代辰砂的微量元素特征是不相同的。第一世代辰砂 (产于锑汞矿石中) 的锑含量高达 0.052%, 比其他世代的辰砂 (Sb 0.0007—0.0024%) 高出 1—2 数量级。据光片和电子探针研究, Sb 主要以 Sb₂S₃ 显微包

裹体的形式存在于辰砂中。另外, Se 的含量和 Se/Te 比值往不同世代辰砂中也显然不同, 总的趋势是从早一晚辰砂中 Se 的含量及 Se/Te 比值是逐渐增大的。两个成矿阶段形成的辰砂, Se 的含量和 Se/Te 比值相差很大。产于辉锑矿—辰砂—石英阶段的第一世代辰砂中的 Se 含量为 0.02%, Se/Te=53; 产于辰砂—白云石—石英阶段的辰砂, Se 含量为 0.16—0.87%, Se/Te=780—3870。这

1) 据中国地质科学院矿床地质研究所陈克槐测定。

2) 据中国地质科学院岩矿测试技术研究所刘秉银分析。

说明两个成矿阶段的地球化学特征有比较明显的区别。此外,同样产于辰砂—白云石—石英阶段的辰砂,其Se含量和Se/Te比值也有区别。晶洞中的第三世代辰砂,其Se含量及Se/Te比值(Se 0.25—0.87%, Se/Te 1790—3870)比产于角砾状、条带状等矿石中的第二世代辰砂(Se 0.16—0.2%, Se/Te 780—2800)更高。这说明往辰砂—白云石—石英阶段,Se更趋于晚期富集。

锌也是辰砂中常见的杂质元素。本区辰砂的锌含量一般不高,多在0.0n—0.00n%范围内,但锌含量变化较大,从0—0.803%。例如:万山汞矿的条带状、角砾状、晶洞状矿石中,Zn含量普遍较高(0.013—0.803%)。据显微镜下研究,在这些矿石的辰砂中锌主要呈闪锌矿的细小包裹体形式存在。但是在路腊矿床的角砾状矿石、大硐喇矿床的晶洞状矿石的辰砂中,Zn含量一般都很低(0—0.003%)。我们认为以下两方面原因可能影响到辰砂中的锌含量。第一,如果Zn呈闪锌矿先于辰砂大量晶出,辰砂中Zn含量一般就比较低。路腊矿床角砾状矿石中的辰砂属此种情况。在矿石中见到中粗粒闪锌矿,辰砂中Zn含量仅0.003%。第二,如果辰砂与黑辰砂共生,Zn主要进入黑辰砂中,辰砂中的锌含量很低。大硐喇矿床的晶洞状矿石即属这种情况。矿石中的黑辰砂Zn≥1%,辰砂中Zn含量仅0—0.0022%。

辰砂的结晶习性

不同世代辰砂的结晶习性迥然不同。第一世代辰砂多呈他形细粒状(<1mm),分布于石英粒间或辉锑矿、闪锌矿的粒间和裂隙中。第二世代辰砂主要呈中粗粒板状(2—5mm, >5mm),有时为他形粒状,产于白云石、方解石或石英粒间和裂隙中。第三世代辰砂则多是晶形完美的菱面体{10 $\bar{1}$ 1}穿插双晶。晶体粗大,一般粒径为0.5—1

cm,大者2—4cm。辰砂生长于石英晶簇或白云石(方解石)晶簇中。在成矿过程中,总的趋势是辰砂的粒度逐渐增大,晶形从他形粒状、板状到{10 $\bar{1}$ 1}菱面体穿插双晶。

В. С. Балицкий等(1971)^[1]对辰砂晶形做了详细的实验研究。他们指出辰砂的晶形与溶液的成分和浓度,以及结晶的温度有关。在碱性溶液(0.12M硫化钠溶液)中主要发育等轴状和柱状晶形,浓度增加至0.3M时主要晶出斜方菱面体,部分等轴状晶体和双晶。在盐酸溶液中则形成板状晶体。在同样硫化钠碱性溶液中生成的辰砂晶形由于温度不同也有差别,低温的主要是等轴状晶体,高温的主要是柱状晶体。

本区辰砂的多种形态与矿物的晶出速度和空间条件有关。例如:在辉锑矿—辰砂—石英阶段,无论是造矿矿物或脉石矿物都具细粒结构,在石英边缘常见玉髓环带,说明它浓度较大,结晶作用进行得比较快。而在辰砂—石英—白云石阶段,矿物颗粒一般都比较粗大,特别是晶洞中的辰砂和白云石,常呈粗大的自形晶,这是在浓度较稀和比较缓慢的结晶条件和有利的空间条件下才会出现的。

物理性质及光学性质

(一) 物理性质

硬度:在ПТМ-3型显微硬度计上测定了不同方位辰砂颗粒的显微硬度(表3)。从表中可以看出,辰砂的硬度很低(相当于摩氏硬度2—2.5),且具明显方向性。不同世代,不同颜色的辰砂都具有此特征。镜下观察集合体时,不同方位的辰砂,其摩擦硬度的变化清楚可见。

脆性:辰砂是极脆的矿物。无论是暗紫红色或红色辰砂,在ПТМ-3型显微硬度计上负荷加至5克就产生裂痕。

比重:用扭力天平测定辰砂比重为7.65

辰砂在不同方位上的显微硬度 H_v (kg/mm^2) 表 3

样品	H_v	负荷10g		负荷20g		辰砂的特征	备注*
		最低硬度方位	最高硬度方位	最低硬度方位	最高硬度方位		
铜-23		52	75	42	69	第一世代辰砂	4次平均
铜-15		53	77	62	81	第二世代辰砂	4次平均
铜-1		45	72	47	72	第三世代辰砂	6次平均

* 先对同一颗粒不同方向的硬度分别测定10次左右, 确定其最高及最低硬度方位然后对该两方向分别测定4—6次, 取其平均值。

—8.10(表4)。

辰砂的比重 表 4

样品编号	辰砂的特征	比重*
铜-23	第一世代辰砂, 红色	8
铜-14	第二世代辰砂, 红色	7.65
铜-16	第二世代辰砂, 红色	7.8
铜-1	第三世代辰砂, 红色	7.94
铜-1	第三世代辰砂, 紫红色	8.10

* 中国地质科学院矿床地质研究所石柱华测定

辰砂的反射率色散值 表 5

矿物		波 长 (nm)									
		405	436	480	526	546	589	622	614	656	700
红色辰砂	R'_ϵ	30	29.9	27.4	25.8	26.3	25	25.5	25.5	25.4	25.2
	R_ω	27.1	26.0	24.1	23.8	23.2	22.2	22.3	22.3	22.6	21.7
紫色辰砂	R'_ϵ	30.9	27.5	27.6	25.8	26.7	26.3	26.1	25.5	24.6	24.9
	R_ω	26.5	23.8	23.0	22.9	22.2	21.4	22.1	21.7	20.8	20.9

X射线分析及红外吸收光谱

本区辰砂的X射线粉晶及X射线衍射分析数据列于表6。经X射线分析表明, 本区辰砂均为三方晶系的低温相 α -辰砂, 其晶胞参数见表7。据我们研究, 杂质元素(Se、Zn、Sb等)对晶胞参数有直接影响(表8)。

另外, 我们还挑选了不同颜色的辰砂样

(二) 光学性质

肉眼下辰砂呈鲜红、紫红、黑红色, 镜下为灰白色微带兰色色调。我们用Orthoplan MPV-1型光电倍增管显微镜测定了辰砂的反射率色散值(表5)。从表中可看出, 辰砂的反射率色散曲线是比较平缓的, 而且 $R'_\epsilon > R_\omega$, 因此镜下观察辰砂的反射色为灰白微带兰色。另外, 从表中还可看出辰砂具双反射和反射多色性, 但粗晶辰砂一般表现微弱, 细粒集合体清楚($R'_\epsilon = 26.7$, 灰白微带黄绿色, $R_\omega = 22.2$, 灰白色微带粉色, 546nm)。非均质性显著, 亮红—血红色内反射强烈。

据 A. A. Сауков, Біленський^[2]等的研究, 杂质元素对辰砂的光学性质, 特别是对颜色有一定影响。例如: 辰砂中铜含量不同, 粉末的颜色就不同。

根据化学分析, 本区辰砂的颜色可能与铁的含量有关。紫红色—黑红色辰砂铁含量高, 一般在0.067—0.089%范围内。红色辰砂铁含量低, 多在0.006—0.032%范围内。

品分别做红外吸收光谱, 其结果表明各辰砂的图谱特征完全相同, 都在 $300-350cm^{-1}$ 区间有两个靠得很近的窄而弱的吸收带。红外吸收光谱与X射线分析的结果一致, 都表明该区辰砂是低温相三方晶系的 α -辰砂, 而不是 β -辰砂(黑辰砂)及高温相六方晶系的 γ -辰砂。

辰砂的X光分析数据

表 6

样 品 1* 衍 射 仪 Cu K α				样 品 2** 57.3mm Cu K α			
d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0	d	I/I_0
3.3857	5	1.582	7	3.36	10	1.645	3
3.359	100	1.562	6	3.359	100	1.580	1
3.160	26	1.432	9	3.18	2	1.583	5
2.857	100	1.40	3	3.165	28	1.430	1
2.375	10	1.358	5	2.85	10	1.433	8
2.075	35	1.343	12	2.863	94	1.345	2
2.0225	14	1.305	11	2.03	3	1.344	12
1.98	32	1.265	4	2.074	26	1.300	2
1.90	5	1.257	7	1.895	4	1.305	10
1.765	23	1.246	6	1.900	3	1.255	1
1.735	25	1.198	3	1.672	3	1.258	7
1.68	26			1.679	25		

* 中国地质科学院矿床地质研究所张汉卿、贺为测定, ** 王立本测定

辰砂的晶胞参数

表 7

样品编号	矿 物	$a_0(\text{\AA})$	$C_0(\text{\AA})$
铜-1-1	红色辰砂	4.1499 ± 0.0004	9.4926 ± 0.0005
铜-16	红色辰砂	4.1420 ± 0.0003	9.4866 ± 0.0005
铜-1-2	紫红色辰砂	4.1482 ± 0.0001	9.4950 ± 0.0005
铜-14	紫红色辰砂	4.1485 ± 0.0005	9.4866 ± 0.0005

中国地质科学院矿床地质研究所张汉卿、贺为测定

辰砂的晶胞参数与杂质元素 (原子百分比)

表 8

样品编号	晶 胞 参 数 (\AA)		Se	Se/Te	Zn	Sb
	a_0	C_0				
铜-16	4.1420 ± 0.0003	9.4866 ± 0.0005	0.002	780	4.6×10^{-5}	2×10^{-6}
铜-1-1	4.1499 ± 0.0004	9.4926 ± 0.0005	0.0048	1790	3.4×10^{-5}	1.6×10^{-5}
铜-1-2	4.1482 ± 0.0001	9.4950 ± 0.0005	0.011	2800	0	5.8×10^{-6}

辰砂的成因

为了查明辰砂的形成温度, 我们测定了与辰砂共生的石英的均一温度(见图 1)。从图中可看出, 石英的均一温度变化在 100—215 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 最佳温度是 110—160 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 与何知礼(1964), 卢焕章、施继铎^[4](1976)

测定的近似。石英的均一温度表明辰砂是在低温条件下晶出的。

由于石英的流体包裹体很小(大多 $<100 \mu$), 目前, 又未见液态 CO_2 相, 故暂时无法利用流体包裹体测定成矿压力。但是根据地质资料可知, 矿体产出部位比较浅, 复盖层一般很少超过 500—1000 公尺, 而且矿石

具典型的角砾状、晶洞状构造，因此可以认为辰砂是在浅成条件下形成的。

不是与岩浆有关的热热水溶液。

综上所述，我们认为本区辰砂是在浅成条件下，从一种高盐度的渗流热卤水中结晶而成的。

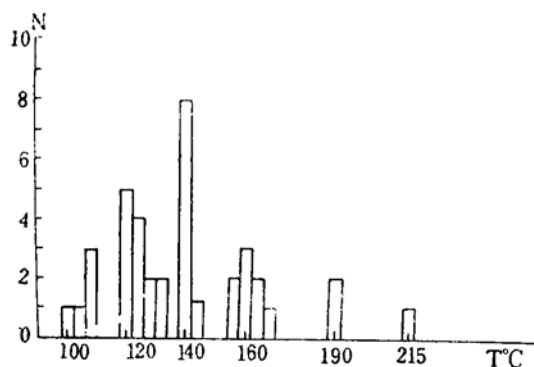


图 1 石英均一温度分布图
(T—均一温度, N—测定数目)

据贵州冶金一队资料^[4]，辰砂硫同位素成分 δS^{34} 变化范围是 14.1—23.3‰，成矿溶液盐度一般是 17—26.3wt. % (NaCl)。加之区域内无火成岩分布，这就表明本区汞矿物的成矿溶液是一种高盐度的渗流热卤水，

参 考 文 献

〔1〕 Балацкий В. С., Комова В. В., Озерова Н. А., 1971, Некоторые особенности кристаллизации киновары в гидротермальных растворах различного состава. Изв. АН. СССР. Сер. геол., №. 12.

〔2〕 Сауков А. А., Айдыпьян Н. Х., Озерова Н. А., 1972, Очерки геохимии ртути.

〔3〕 Robert W. P. and H. L. Barnes., 1978, phase relations in the binary Hg-S. The American Mineralogist, V. 63, №11 and 12.

〔4〕 傅良佐、花永丰、李继茂, 1981, 万山汞矿气液包裹体研究及矿床成因。矿物中包裹体研究, 科学出版社。

Main Characteristics of the Cinnabar in Tongren-Wanshan Region

Chen Dianfen, Sun Shuqiong, Li Yinging

Abstract

The mercury deposits of Tongren-wanshan region occur in carbonate rocks of cambrian. There are no igneous rocks in the region. The present paper deals with the main characteristics of the cinnabar in the mercury deposits.

According to data of X-rays diffractions and Intrared spectra of the cinnabar, all of the cinnabars are belonging to α -cinnabar of low-temperature phase of trigonal system. In the deposits three generations of the cinnabar can be recognized. They can be distinguished in the occurrence, crystal habit and content of trace elements of the mineral. The first generation cinnabar occurs as massive xenomorphic-minute granular aggregates in antimony-mercury ore. Content of antimony in the cinnabar arrives at 0.052 wt. %, selenium 0.02 wt. %, Se/Te=

