

湖南石门砷(金)矿床中雄黄的矿物学研究^{*}

熊先孝 刘昌涛

(化学工业部化学矿产地质研究院, 河北涿州 072754)

主题词 雄黄 谱学特征 晶体化学 砷(金)矿床 湖南石门

提 要 湖南石门砷(金)矿床内的雄黄富S, 亏As, 含Sb和微量的Hg、Se、Te、Bi、Au; 晶胞参数 $a_0 = 9.309 \sim 9.511 \text{ \AA}$, $b_0 = 13.52 \sim 13.61 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.572 \sim 6.593 \text{ \AA}$; 晶体化学式为 $(\text{As}_{0.9997} \text{Sb}_{0.0013})_{1.0010} \text{S}$; 红外吸收 $343 \sim 375 \text{ cm}^{-1}$; $\delta \text{Ce} < 1$, 具明显负异常。本文还列出了雄黄的红外吸收光谱、X射线衍射谱、化学成分和稀土元素含量等资料。这些可作为该区雄黄的标型特征, 对其它雄黄矿(床)点的研究、预测与评价有重要意义。

石门砷(金)矿床位于扬子板块与江南元古宙古岛弧的弧后盆地的交接地带, 晚元古代扬子板块和江南古岛弧的碰撞拼贴, 结束了沟—弧—盆地地质演化历史而进入盖层沉积阶段^[1]。基底地层为元古宙火山岩、碎屑岩建造; 上震旦统为碳酸盐岩、含磷页岩和硅质岩; 下寒武统以砂页岩为主; 中、上寒武统至下奥陶统主要为碳酸盐岩建造, 砷(金)矿床即产于其中。

该矿区已知有一、二、三号窿、樟树湾、牛奶场、象鼻咀、枫桥等矿(床)点, 除一号窿外, 其它均因规模小、品位低而未开采。一号窿矿床具有典型的三层结构模式, 与 Berger 和 Eimon (1982)^[2]提出的典型热泉成因矿床的垂直分带十分类似。顶部一般为硅质岩, 中部为角砾岩, 下部为块状雌黄—雄黄矿体。顶部硅质岩中一般只有雄黄、雌黄及金矿化。中部角砾岩均为矿化角砾岩, 有的达到工业品位, 为角砾状雄黄矿石。下部为块状雄黄、雌黄矿体, 往下雄黄矿化减弱, 出现辉锑矿, 有的已达到工业品位。

矿石的矿物组成简单, 矿石矿物主要为雄黄, 其次为雌黄, 含少量及微量的辉锑矿、黄铁矿和自然金等; 脉石矿物主要有方解石、白云石, 次为石英、玉髓、碳泥质物, 含少量高岭石、云母等。

众所周知, 雄黄是浅成低温金矿床内典型矿物组合的主要矿物之一, 卡林型金矿床和微细粒浸染型金矿床都含有雄黄或含砷较高, 但由于数量少、颗粒细等原因, 系统矿物学及其与金富集成矿的关系尚待深入研究。

1 产 状

根据矿物组合及矿化特点, 可划分出三个成矿阶段: (1) 早期硅化矿化阶段, 形成细粒的浸染状矿石, 其矿物组合为石英、雄黄和方解石, 温度范围为 $270 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$; (2) 中期主矿化

^{*} 作者简介 熊先孝, 男, 1961年9月生, 副研究员, 矿床地质与勘探专业。

收稿日期 1998-04-13, 改回日期 1998-06-15

阶段,形成高品位的块状矿石和角砾状矿石,其矿物组合为雄黄、雌黄和方解石,温度范围为117~136℃;(3)晚期矿化阶段,出现晶簇状矿石,其矿物组合为雌黄、雄黄、辉锑矿和方解石,温度范围为124~90℃。

雄黄主要产于矿床的顶部和中部位置。其集合体在顶部呈角砾状、囊状、浸染状,在中部、下部呈块状、筒状。对矿床内雄黄、雌黄、方解石和石英4种矿物的66件包裹体样品作了均一温度测定,其温度分布范围为270~78℃,其中石英为270~145℃,雄黄和雌黄为177~97℃,平均130℃;方解石为239~78℃,平均为130.2℃。

2 晶体形态与物理性质

早期矿化阶段的雄黄颗粒细,产出的数量少,多以微细脉状充填于碳酸盐岩显微裂隙中,使岩石呈桔黄色。中期矿化阶段的雄黄呈他形一半自形集合体。晚期矿化阶段的雄黄为针(柱)状晶体,呈晶簇生长在集合体和晶洞边缘。雄黄单个晶体为柱状,直径2~6mm,长3~10mm,最长达10cm。

雄黄呈桔红色、紫红—玫瑰色,粉末呈桔黄色。半透明,金刚光泽、树脂光泽。断口呈贝壳状。解理及裂纹发育,性脆,磨光性较差。实测比重为3.52。

雄黄在反光显微镜下呈暗灰微带紫色,弱非均质性,内反射显橙黄色;在偏光镜下显示强多色性,为桔黄—桔红色。

3 化学成分

雄黄单矿物化学成分较纯,使用电子探针仪测定了8件雄黄样品,其化学成分见表1。这些样品平均含As 69.55%,含硫29.90%,杂质元素含量小于1%,其中,以Sb、Hg含量最高,其次是Se、Te、Bi, Au、Pb、Tl为微量,它们可能呈类质同象或吸附状态进入雄黄。据分析结果的平均值,计算出雄黄的晶体化学式为 $(As_{0.9997}Sb_{0.0013})_{1.0010}S$ 。

表1 雄黄的化学成分(wt%)

Table 1 Chemical composition of realgar (wt%)

矿石类型	样品号	As	S	Sb	Hg	Se	Te	Bi	Pb	Au	Tl	总计	化学式
浸染状 矿石	95-1	69.52	29.49	0.20	0.16	0.15	0.05	0.12	0.00	0.04	0.00	99.73	$(As_{1.0088}Sb_{0.0017})_{1.0105}S$
	95-2	69.64	30.02	0.16	0.28	0.11	0.09	0.07	0.00	0.00	0.00	100.37	$(As_{0.9926}Sb_{0.0014})_{0.9940}S$
块状 矿石	605-1	69.35	30.13	0.17	0.23	0.10	0.08	0.03	0.00	0.05	0.00	100.14	$(As_{0.9850}Sb_{0.0015})_{0.9865}S$
	605-2	69.73	30.80	0.12	0.08	0.16	0.09	0.01	0.00	0.00	0.00	100.99	$(As_{1.0013}Sb_{0.0011})_{1.0024}S$
角砾状 矿石	240-1	69.55	30.11	0.15	0.14	0.09	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	100.13	$(As_{0.9884}Sb_{0.0013})_{0.9897}S$
晶簇状 矿石	1401	69.33	29.61	0.10	0.11	0.12	0.09	0.09	0.00	0.03	0.00	99.48	$(As_{1.0019}Sb_{0.0009})_{1.0028}S$
	1542-1	69.60	29.55	0.15	0.13	0.12	0.10	0.05	0.00	0.06	0.01	99.77	$(As_{1.0079}Sb_{0.0013})_{1.0092}S$
	1542-2	69.71	29.47	0.17	0.09	0.09	0.12	0.06	0.01	0.03	0.00	99.75	$(As_{1.0123}Sb_{0.0015})_{1.0138}S$
平均		69.55	29.90	0.15	0.15	0.12	0.09	0.06	0.00	0.03	0.00	100.05	$(As_{0.9997}Sb_{0.0013})_{1.0010}S$

测试仪器型号: JCSA-733型电子探针仪; 测试单位及测试者: 中国地质科学院矿床地质研究所 陈克樵

4 硫同位素

该矿床 33 件雄黄和雌黄样品的硫同位素组成以富重硫(^{34}S)为特征, $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围不大, 为 10.60‰~ 19.00‰, 平均值 15.65‰, 极差 8.40‰, 反映出硫的来源较均一, 分馏较彻底。16 件雄黄样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 11.26‰~ 19.00‰, 平均值 16.52‰, 极差 7.74‰; 17 件雌黄样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 10.60‰~ 16.24‰, 平均值为 14.84‰, 极差 5.64‰。雄黄的 $\delta^{34}\text{S}$ 略大于雌黄^[3]。上述数据表明, 该矿床硫同位素组成与海水硫酸盐同位素近似, 硫的来源不可能是岩浆分异流体源, 而是与雨水、地下水淋滤沉积岩岩层来源有关。

5 X 射线衍射分析

分别对浸染状、块状和晶簇状矿石提纯的雄黄单矿物进行了 X 射线衍射分析(表 2、图 1), 其特征谱线基本相同。

表 2 雄黄的 X 射线衍射数据

Table 2 X ray powder analyses of realgar

95		152		1401		95		152		1401	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
6.805	20	6.763	6	6.743	5	2.656	16	2.650	9	2.656	6
6.046	26	6.029	15	6.029	19	2.596	55	2.593	37	2.593	100
5.720	28	5.705	25	5.705	12	2.520	19	2.517	12	2.514	8
5.494	24	5.494	22	5.521	22	2.485	36	2.485	23	2.487	14
5.414	96	5.388	57	5.401	30	2.469	54	2.472	42	2.472	18
4.609	13	4.600	8	4.591	9	2.438	14	2.438	16	2.435	46
4.251	8	4.235	5	-	-	2.398	17	2.393	16	2.395	10
4.066	19	4.059	10	4.059	16	2.364	16	2.356	17	2.361	15
3.792	11	3.786	5	-	-	2.294	15	2.292	12	2.296	9
3.717	8	3.717	10	3.742	7	2.259	44	2.261	25	2.259	19
3.681	11	3.663	8	3.669	9	2.227	29	2.227	17	2.231	16
3.604	23	3.610	7	3.604	8	2.189	75	2.191	57	2.189	43
3.171	94	-	-	-	-	2.167	19	2.167	17	2.161	9
3.149	99	3.158	100	3.166	92	2.128	32	2.124	43	2.122	12
3.068	19	3.072	11	3.102	11	2.106	20	2.104	9	2.106	8
3.044	12	3.048	20	3.048	30	2.051	15	2.053	12	2.053	7
-	-	3.032	29	-	-	2.042	15	-	-	2.040	7
2.984	36	2.980	42	2.971	42	2.035	14	2.030	10	2.032	9
2.949	37	2.953	26	2.942	24	2.016	15	-	-	2.013	15
2.919	85	2.919	49	2.919	20	1.973	62	1.976	10	1.971	10
2.868	15	2.857	20	2.861	11	1.927	22	1.927	11	1.929	7
2.781	25	2.778	17	2.781	17	1.906	10	1.909	15	1.906	9
2.725	70	2.722	78	2.725	50	1.863	35	1.865	22	1.863	20
2.706	33	-	-	2.696	16	1.855	43	1.855	56	1.855	43
2.684	15	2.681	15	-	-	1.838	48	1.838	21	1.835	11

测试仪器型号: PHILIPS APD-10 衍射仪; 测试条件: 辐射 $\text{CuK}\alpha$, 管压 40kV, 管流 35mA, 单色器 石墨;

测试单位及测试者: 化工部化学矿产地质研究院 黄祖超

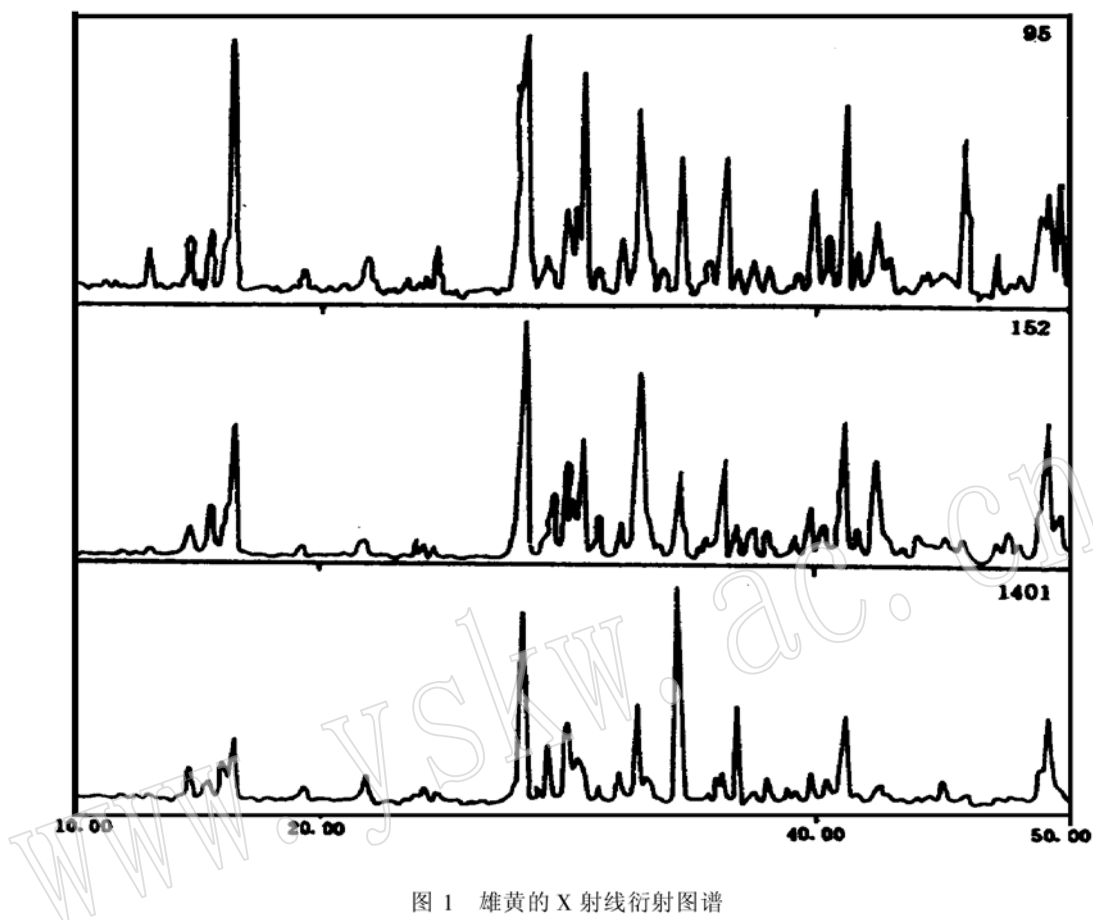


图1 雄黄的X射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction data of realgar

根据衍射数据,计算出雄黄的晶胞参数为: $a_0 = 9.309 \sim 9.511\text{Å}$, $b_0 = 13.52 \sim 13.61\text{Å}$, $c_0 = 6.572 \sim 6.593\text{Å}$ 。

6 红外光谱特征

雄黄的红外光谱是用KBr压片法,于标准条件下,在Perlin-Elimer 783型红外分光光度计上自动记录的(图2)。吸收谱带的特征频率为 $343 \sim 344\text{cm}^{-1}$ (最强)、 $375 \sim 376\text{cm}^{-1}$ (次强)、 $358 \sim 360\text{cm}^{-1}$ 、 368cm^{-1} ,与彭文世等^[4]发表的图谱是一致的。

7 热分析特征

用微机热分析仪(WCT-2型)对3个雄黄单矿物样品进行了差热和失重分析。热分析曲线简单,雄黄在 $197 \sim 202\text{°C}$ 以前是稳定的, 200°C 左右开始分解, 436°C 时氧化全部结束, $311 \sim 315\text{°C}$ 时出现显著的放热峰(图3),氧化后形成砷和硫的氧化物。

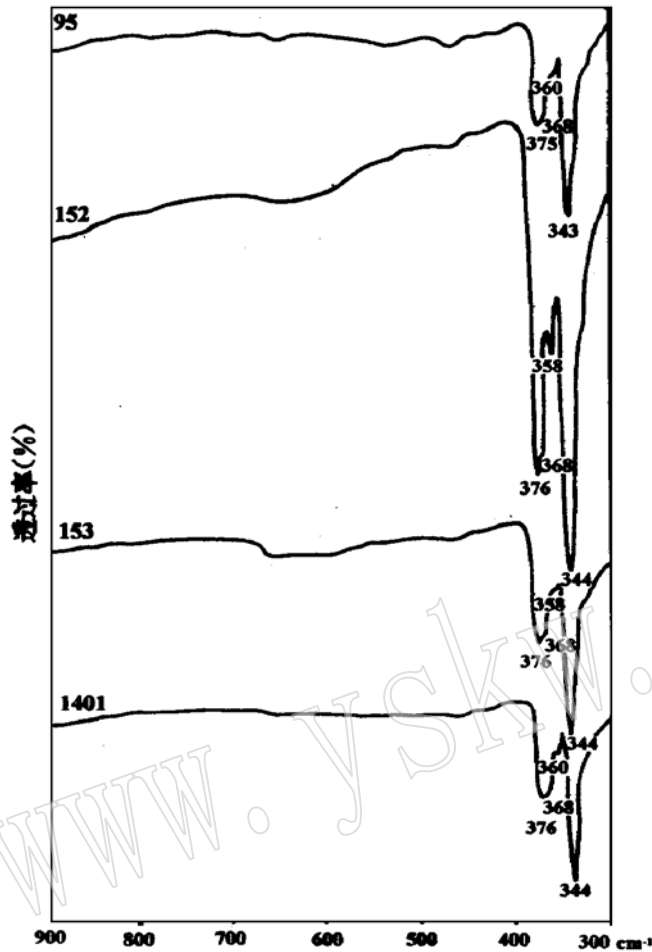


图2 雄黄的红外光谱谱线图

Fig. 2 Infrared absorption spectra of realgar

测试单位及测试者: 化工部化学矿产地质研究院 郭德江

8 稀土元素特征

与雄黄共生的硅质岩的所有样品都具有明显的负铈异常(δCe 为0.83~0.88)和弱的正铈异常(δEu 为 8.79×10^{-6} ~ 210.66×10^{-6} , $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 为3.53~15.27, δCe 为0.64~0.85, δEu 为0.43~1.00)。

雄黄单矿物稀土元素测定结果表明: (1) 稀土元素含量很低, 总量低者为 0.31×10^{-6} , 高者达 14.08×10^{-6} , 两件样品的总量均小于地壳和上地幔丰度值; (2) 轻、重稀土元素分馏作用强烈, $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$ 在5.57至7.74之间, 小于地壳比值, 大于上地幔比值; (3) 两件样品的 $(\text{La}/\text{Yb})_N \gg 1$, 为15.44和23.69, 配分模式曲线为右倾斜(图4), 呈轻稀土元素富集型; (4) 铈的亏损较明显, δEu 为0.50和0.89, 为负异常; (5) 铈亏损明显, δCe 为0.76和0.90,

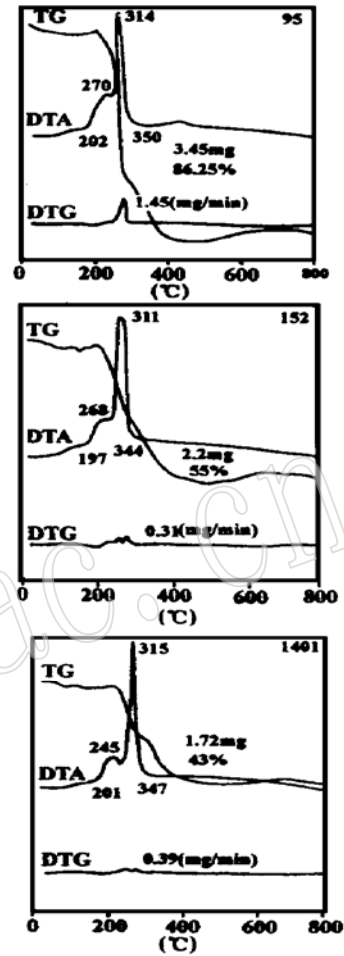


图3 雄黄的热分析曲线

Fig. 3 Curves of thermal

analyses of realgar

测试条件: 样品重量 4mg, 升温速度 15°C/min, 差热量程 5mV, 失重量程 20mg, 微分量程 10mV/min

测试单位及测试者: 化工部化学矿产地质研究院 李新藏

为负异常。据 Marchig 等^[5]对 Galapagos 裂谷海底热液喷口附近沉积物的 REE 研究, 表现出明显负铈异常, 与本研究结果一致。Murray 等^[6]对古代沉积的硅质岩研究也证实负铈异常与海底热水活动有关。

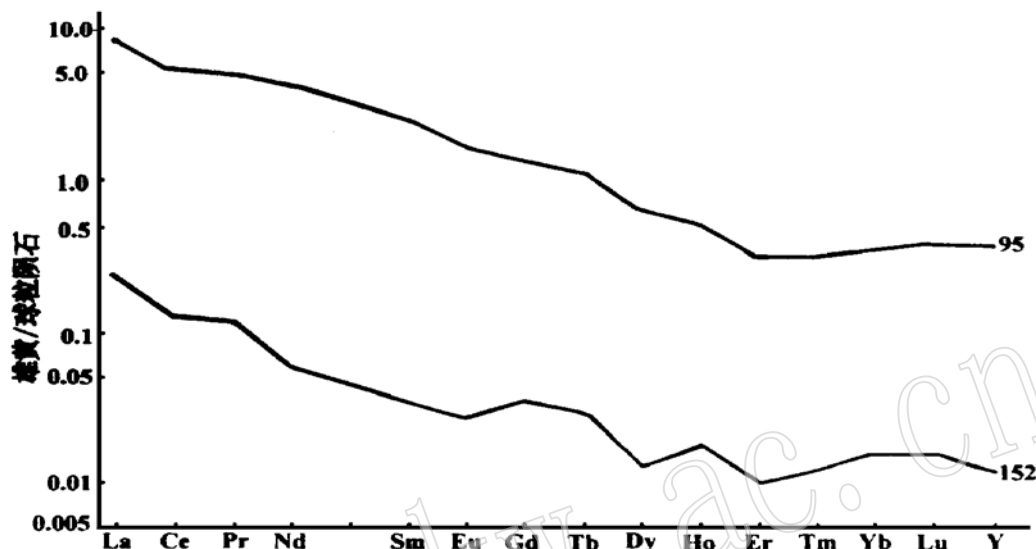


图4 雄黄的球粒陨石标准化稀土元素分布模式图

Fig. 4 Condrite-normalized REE patterns of realgar

测试单位及测试者: 国家地质实验测试中心 谭元媛

9 结 语

湘黔桂成矿带及秦岭-中亚汞锑成矿带的碳酸盐岩和碎屑岩地带存在多处雄黄矿(床)点, Au-As 组合地球化学异常成群出现。综合研究对比各个矿(床)点雄黄的矿物学特征, 有助于预测和评价深部矿化。如四川松潘东北寨金矿床, 发现有明显的上 As 下 Au 的分带规律^[7]; 陕西安雄黄矿床, 上 As 下 Au 的分带也较明显^①。通过深入开展雄黄的矿物学研究认为, 雄黄形成于局部沸腾的近地表破碎带, 即在热泉中心附近矿化就位。

参 考 文 献

- 1 张景荣等. 论湖南石门砷(金)矿床的古热泉成因. 地质论评, 1994, 40(5): 429 ~ 435.
- 2 松久幸敬. 热泉型金矿床与地热系统. 常子文译, 国外金矿地质研究进展(译文集), 1987.
- 3 涂光炽等. 中国层控矿床地球化学(第二卷). 北京: 科学出版社, 1987.
- 4 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集. 北京: 科学出版社, 1982.
- 5 Marching V et al. Sediments from a hydrothermal field in the central valley of the Galapagos Rift spreading center. Marine Geology, 1987, 76: 243~ 251.
- 6 Murray R W et al. Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in the chert and shale.

① 陕西省地矿局第七地质队, 陕西省宁陕县新建雄黄矿床普查地质报告, 1988。

Geology, 1990, 18(3): 22~ 29.

7 曹志敏. 东北寨式金矿中雄黄的成因矿物学研究. 矿物学报, 1991, 11(2): 115~ 121.

Mineralogical Study of Realgar from the Shimen As(Au) Deposit, Hunan Province

Xiong Xianxiao Liu Changtao

(Geological Institute for Chemical Minerals, Zhuozhou 072754)

Key words: realgar; spectral characteristic; crystallochemistry; As(Au) deposit; Shimen of Hunan

Abstract

The Shimen As(Au) deposit in Hunan Province, characterized by a pipe-shaped orebody and typical structural model of three layers, is believed to be of hot spring origin. Systematically described in this paper are such genetic mineralogical features of realgar from this As(Au) deposit as its mode of occurrence, chemical composition, physical properties, unit cell parameters, infrared spectra and sulfur isotopic composition. The realgar is high in S but low in As, and contains Sb and trace amounts of Hg, Se, Te, Bi and Au. Unit cell parameters $a_0 = 9.309 \sim 9.511 \text{ \AA}$, $b_0 = 13.52 \sim 13.61 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.572 \sim 6.593 \text{ \AA}$; crystallochemical formula $(\text{As}_{0.9997} \text{Sb}_{0.0013})_{1.0010} \text{S}$. Infrared absorption appears at 343 and 375 cm^{-1} ; $\delta \text{Ce} < 1$, exhibiting obvious negative anomaly. These typomorphic characteristics are of great significance in the study, evaluation and prospecting of other realgar deposits (occurrences).