中国科学 D 辑:地球科学 2008 年 第 38 卷 第 4 期: 414 ~ 423
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

甘肃寨上金矿床中 Cu-Ni-Zn-Sn-Fe 多金属互化物、S 合金矿物的发现及其地质意义

刘家军[①②*], 毛光剑[①②], 马星华[①②], 李立兴[①②], 郭玉乾[①②], 刘光智[③]

① 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083;
② 中国地质大学(北京)岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083;
③ 中国人民武装警察部队黄金第五支队, 西安 710100
* E-mail: liujiajun@cugb.edu.cn

收稿日期: 2007-10-29; 接受日期: 2008-02-03
国家重点基础研究发展计划项目(编号: 2006CB403500)、国家自然科学基金(批准号: 40773036, 40573032, 40434011)和高等学校学科创新引智计划(批准号: B07011)资助

摘要 在研究甘肃寨上金矿床物质组分的过程中, 通过对矿物的反光显微镜下观察与电子探针分析, 发现了 Ni 的自然金属、Cu-Ni-Zn-Sn-Fe 多金属互化物及其 S 的多元合金矿物, 如自然镍、Zn-Cu 合金、Ni-Zn-Cu 合金、Sn-Zn-Ni-Cu 合金、Zn-Cu-Ni 合金、Zn-Fe-Cu-Sn-Ni 合金、Fe-Ni-S 合金、Sn-Fe-Ni-S 合金、Fe-Zn-Cu-Ni-S 合金、Zn-Ni-Cu-Fe-S 合金等矿物. 与国内外已发现的 Zn-Cu 合金矿物相比, 所发现的 Zn-Cu 合金矿物为α, α+β相, 尤其是α-ZnCu 合金矿物, Cu 含量更高. 而由 Cu, Ni, Zn, Sn 和 Fe 组成的多金属互化物及其 S 的多元合金矿物, 在国内外尚无报道. 这些合金矿物均属自然界罕见的矿物种类, 其生成条件独特, 是在一种缺氧、低硫的强还原环境中形成的.

关键词
金矿床
自然金属
多金属互化物
硫合金矿物
地质意义
甘肃

自 Melville(1892)在美国俄勒冈州发现 Fe-Ni 合金和 Fe-Ni-Co 合金[1]以来, 一些铁族元素、铂族元素、钨钼族元素、硫化矿床成矿元素族等自然金属及其金属互化物矿物, 不断地在月岩、陨石、花岗岩、蛇绿岩、金伯利岩、钾镁煌斑岩、辉长辉绿岩、石英闪长岩、火山凝灰岩以及铬铁矿矿床、金刚石矿床、石棉矿床、斑岩铜矿床、钴矿床、铜镍硫化物矿床、稀土矿床、金矿床、硫化物矿床氧化带以及残坡积物中被发现. 如远东 Koryak 高原蛇绿岩中大量自然金属及 Cu_2Zn, Cu_2Ni 等合金矿物[2~4]; 哈萨克斯坦 Kempirsai 蛇绿岩、铬铁矿中的铂族元素及其合金矿物[5]; 新喀里多尼亚蛇绿岩杂岩体及冲积物中的铂族元素及其合金矿物[6]; 俄罗斯 Sukhoi Log 石英脉型金矿床中存在大量铁族元素、铂族元素和铜锌金属互化物矿物[7]; 俄罗斯地台北缘金伯利岩、钾镁煌斑岩中金刚石的金属膜与超基性岩、铬铁矿中存在众多自然金属及多种合金矿物(如 Cu, Sn, Fe, Zn, Ni-Fe, Fe-Sn, Cu-Zn, Cu_2Zn, Cu_3Zn_2, Cu_3Sn, Cu-Zn-Pb 和 Pb-Sn-Cu(Au))[8]; 印度 Sumatra 砂矿中的 Cu-Zn 和 Cu-Sn 合金等[9]. 仅 Makeev 等[10]指出在乌拉尔地区蛇绿岩(阿尔卑斯型岩体) 中的自然金属和金属互化物矿物就超过 200 余种. 在中国对自然元素单质及其金属互化物矿物研究已有较多的报道, 集中反映在《中国矿物志(第一卷)》[11]中. 目前, 仅在中国已报道的有关 Cu, Zn, Ni, Fe 和 Sn 自然元素及其金属互化物矿物的产地就相当多, 赋存的介质也相当复杂. 归纳起来有: (1) 陨石;

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(2) 表生氧化带; (3) 火山凝灰岩; (4) 超基性-基性岩及其有关的矿床; (5) 中-酸性岩石及其有关的矿床; (6) 金矿床; (7) 喷气沉积钴矿床; (8) 含铜碳质页岩与碳酸盐岩; (9) 砂岩型矿床; (10) 稀土矿床; (11)银铅锌多金属矿床; (12) 石棉矿床; (13) 冲积物及人工重砂.

在国内外文献中, 虽已报道大量自然金属及其金属互化物矿物, 但大都是一些单质、二元合金矿物, 已报道的多元合金矿物(如西藏罗布莎蛇绿岩豆荚状铬铁矿石中的合金有 Ni(Fe)-C-Cr 系, W-Cr-Co 系, Al-Fe-La 系, Fe-Si-Ti 系, Ag-Sn-Si 系, Ni-Ir-Fe 系, Fe-Pd-Pt 系, Fe-Ni-C 系[12])并不多见. 有关硫的合金(如 Fe-S[13], Ni-S[14~16], C-S[17], Si-S[18], Fe-Ni-S[19], Fe-Si-S[20], Sn-S[21], Ni-S-Co[22], Ni-Cr-S[23], Ni-Cr-Mo-S[24], Ni-Fe-W-S[25]和 Ni-Fe-W-P-S[26])仅在现代工业材料中, 作为高温材料、高温润滑剂、合金镀层液等应用, 目前尚无硫合金矿物的报道. 本文报道的就是有关 Cu, Zn, Ni, Fe 和 Sn 多元素组成的金属互化物及其硫的合金矿物.

1 矿床基本特征

位于岷-礼成矿带西部的寨上金矿床, 是近年来在西秦岭地区发现的一个十分重要的大型微细粒浸染型金矿床. 该矿床赋存于中泥盆统 e 组(南矿带)、下二叠统 b 组(北矿带)中, 其为一套由石英砂岩、粉砂岩、板岩和灰岩组成浊积岩建造. 金矿体明显受 NWW-NW 向断裂构造的控制.

根据赋矿原岩特点, 可将金矿石划分为细砂岩型、钙质板岩型 2 种类型. 组成金矿石中的主要硫化物矿物, 除已知的黄铁矿、黄铜矿、黝铜矿、毒砂、辉锑矿、方铅矿、闪锌矿外, 作者又鉴定出辉钼矿、车轮矿、硫铜锑矿、辉锑铅矿、铜蓝以及本文报道的 Cu-Ni-Zn-Sn-Fe 金属互化物及其硫的多元合金矿物. 金矿石中也存在一些氧化物、碳酸盐、硫酸盐等含氧矿物. 矿石中的金, 在显微镜下偶尔能见到自然金颗粒, 但主要以不可见金形式存在.

矿石结构主要有自形、半自形、它形、草莓状、交代、环带、碎裂等结构. 矿石构造有脉状-网脉状、角砾状、浸染状、斑点状、团块状、放射状、块状、晶簇状等构造.

矿床中围岩蚀变强烈, 矿化蚀变类型主要是硅化和碳酸盐化. 在围岩蚀变较强烈的地段, 金属硫化物发育, 矿化较好.

根据热液矿脉的穿插关系与矿物共生组合等特点, 可将寨上金矿床的矿成矿作用划分为 3 个成矿期: 沉积-成岩期; 中低温热液期; 表生氧化期. 中低温热液期又可以划分为 4 个成矿阶段: 少硫化物-石英早阶段(Ⅰ); 含 As 黄铁矿-毒砂-石英主阶段(Ⅱ); 多金属硫化物-石英-碳酸盐主阶段(Ⅲ); 碳酸盐晚阶段(Ⅳ).

2 样品采集与分析条件

Cu-Ni-Zn-Sn-Fe 多金属互化物及其硫的多元合金矿物样品, 采自寨上金矿床含黄铁矿-石英脉的石英砂岩金矿石、含浸染状黄铁矿的钙质板岩金矿石中, 硅化、碳酸盐化较强烈. 硅化石英砂岩的原岩为细粒泥质长石石英砂岩, 岩石中含较多具典型生物结构的草莓状黄铁矿集合体(图 1), 有的已发生重结晶而形成大的圆球体; 钙质板岩中含有较多的腕足类化石, 且其边缘被黄铁矿交代. 根据这些罕见矿物赋存的矿石类型、矿物组合和矿石结构关系, 作者认为其为热液成矿早阶段(第Ⅰ阶段)的产物.

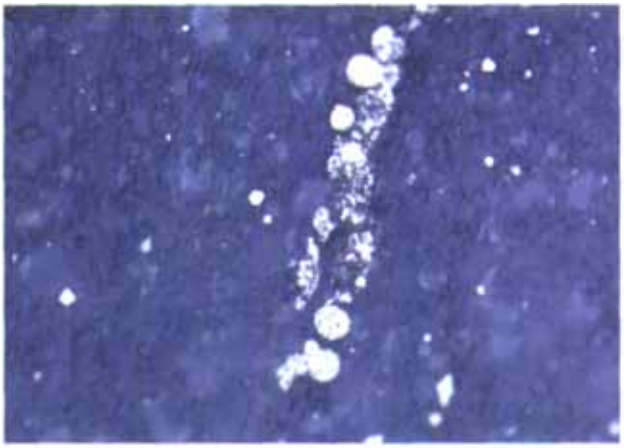


图 1 草莓状黄铁矿集合体(样号 06ZS-84), 100× (–)

在样品处理的过程中, 首先将野外采集的矿石样品送至磨片室制作光片、光薄片, 然后将磨制好的样品在反光显微镜下进行系统观察, 最后对特殊矿物进行电子探针分析.

样品的电子探针分析(EPMA)在中国地质大学(北京)实验中心电子探针室完成. 仪器型号: 日本 EPMA-1600; 工作条件: 加速电压 15kV, 探针电流

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

20×10^{-8}A, 电子束斑直径 0.5 μm; 分析标样: Cu-黄铜矿, Zn-硅锌矿; Ni-镍黄铁矿, Sn-锡石, Fe-黄铁矿, S-重晶石. 对分析数据的处理采用 ZAF 修正法.

3 实验结果

在反光显微镜下观察发现, Cu-Ni-Zn-Sn-Fe 多金属互化物及其 S 的多元合金矿物颗粒呈 5~15 μm 的不规则粒状(图 2(a)~(d)). 有的呈单颗粒产出(图 2(a)), 有的沿黄铁矿颗粒边缘或颗粒之间的裂隙分布(图 2(b)~(d)). 根据矿物反射色特征, 并结合电子探针分析结果(表 1), 首先将这些合金矿物分为自然金属矿物、以 Cu 为主的多金属互化物、以 Ni 为主的多金属互化物和 S 的多元合金矿物四大类. 由于合金矿物中成分变化较复杂, 故作者将原子数≥0.05 的元素都直接参加合金矿物的命名.

3.1 自然金属矿物

自然镍产于硅化、碳酸盐化的砂岩型矿石中, 颗粒细小, 粒径小于 5 μm. 在反光显微镜下呈白色, 反射率高(图 2(b)), 均质性, 无内反射. 矿物中 Ni 含量高, 其质量分数为 91.64%, 并含有 2.35%Fe, 1.70%Cu, 3.15%Sn 和 1.19%Zn. 根据电子探针分析结果计算得到的化学分子式为 $Ni_{0.93}Fe_{0.03}Cu_{0.02}Sn_{0.02}Zn_{0.01}$.

3.2 以 Cu 为主的多金属互化物

该类合金矿物在硅化、碳酸盐化砂岩型矿石与钙质板岩型矿石中均有发现, 颗粒粒径为 5~15 μm. 其在反光显微镜下呈黄白色、亮黄色(图 2(a)~(d)), 反射率低于自然金、高于黄铁矿. 具均质性, 无内反射特点.

(ⅰ) α-Zn-Cu 合金矿物. 产于硅化、碳酸盐化的砂岩型矿石中, 颗粒粒径为 8 μm. 在反光显微镜下呈金黄色, 反射色与自然金十分相似, 但反射率明显低于自然金、高于黄铁矿(图 2(a)). 矿物中 Cu 含量高, 并含一定的 Zn 含量, 其质量分数分别为 87.23%~88.54%, 10.78%~11.84%. 矿物中还含有微量的 Fe 和 Sb. 根据分析结果计算得到的平均化学分子式为 $Cu_{0.88}Zn_{0.11}Fe_{0.01}$. 其在 Cu-Zn 合金相图[27]中, 明显靠近 Cu 端元, 属于α相.

(ⅱ) α+β-Zn-Cu 合金矿物. Cu 的质量分数为 57.74%, Zn 的质量分数为 35.72%. 含少量的 Ni 和 Fe, 其质量分数分别为 2.83%, 3.70%. 根据电子探针分析结果计算得到的化学分子式为 $Cu_{0.58}Zn_{0.35}Fe_{0.04}Ni_{0.03}$, 位于 Cu-Zn 合金相图[27]中的α+β相.

(ⅲ) Ni-Zn-Cu 合金矿物. Cu 和 Zn 的质量分数分别为 53.49%, 35.39%. Ni 含量较高, 质量分数为 7.60%. 另含有少量的 Fe 和微量的 S. 根据电子探针分析结果计算得到的化学分子式为 $Cu_{0.54}Zn_{0.35}Ni_{0.08}Fe_{0.03}$, 也位于铜锌合金相图[27]中的α+β相.

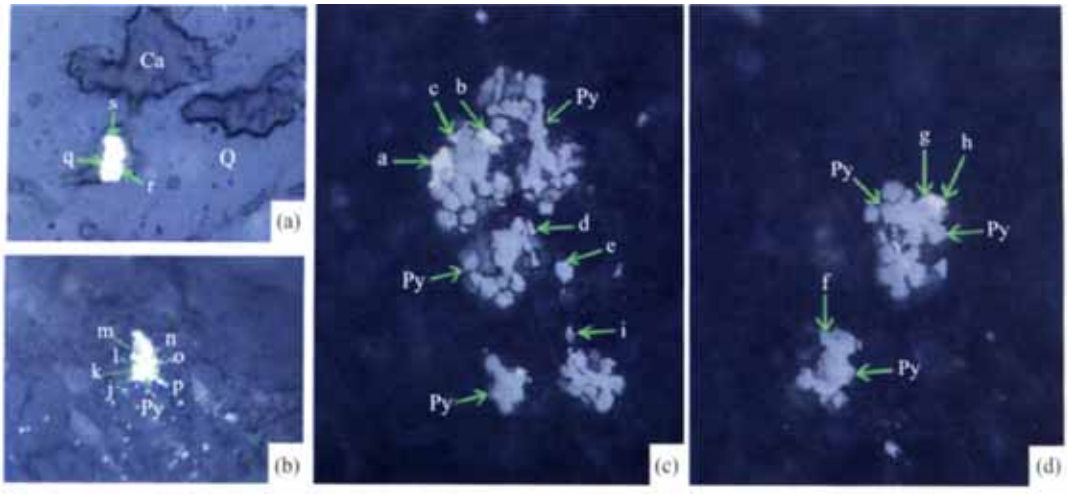


图 2 Cu-Ni-Zn-Sn-Fe 多金属互化物及其 S 的多元合金矿物

(a) 样号 06ZS-6, 100× (–); (b) 样号 06ZS-84, 100×(–); (c) 样号 06ZS-84; (d) 样号 06ZS-84, 400×(–). 其中 Py-黄铁矿, Q-石英, Ca-方解石, 其他字母(如 a, b, c, d, ……)代表电子探针分析的点号, 见表 1

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1 寨上金矿床中 Cu-Ni-Zn-Sn-Fe 多金属互化物及其 S 合金矿物的电子探针分析数据(wt%)[a)]

序号	名称	分析点号	名称	元素含量										
				Cu	Ni	Zn	Sn	Fe	Sb	Co	S	Se	As	总量
Ⅰ自然金属														
1	06ZS-84	l	自然镍	1.70	91.64	1.19	3.15	2.35			0.27			100.30
Ⅱ以 Cu 为主的金属互化物														
2	06ZS-6	q	α-Zn-Cu 合金矿物	87.23		11.84		0.66	0.27					100.00
3	06ZS-6	r	α-Zn-Cu 合金矿物	88.03		11.35		0.65	0.12					100.15
4	06ZS-6	s	α-Zn-Cu 合金矿物	88.54		10.78		0.61	0.10					100.03
5	06ZS-84	a	α+ β-Zn-Cu 合金矿物	57.74	2.83	35.72		3.70						99.99
6	06ZS-84	b	Ni-Zn-Cu 合金矿物	53.49	7.60	35.39		2.72			0.13			99.33
7	06ZS-84	h	Zn-Ni-Cu 合金矿物	43.69	28.58	23.99		2.67			0.39			99.32
8	06ZS-84	j	Zn-Ni-Cu 合金矿物	41.16	26.97	29.74		1.67						99.54
9	06ZS-84	p	Sn-Zn-Ni-Cu 合金矿物	39.52	20.90	22.86	13.26	2.38			0.29			99.21
10	06ZS-84	n	Sn-Zn-Ni-Cu 合金矿物	39.07	25.13	22.04	10.58	2.52			0.70			100.04
Ⅲ以 Ni 为主的金属互化物														
11	06ZS-84	k	Zn-Cu-Ni 合金矿物	10.30	80.38	5.34		2.57		0.56	0.47			99.62
12	06ZS-84	m	Zn-Cu-Ni 合金矿物	16.97	70.16	9.14	1.88	1.51			0.07			99.73
13	06ZS-84	i	Zn-Cu-Ni 合金矿物	36.00	39.16	21.23		1.24			0.10	2.03	0.24	100.00
14	06ZS-84	o	Zn-Cu-Ni 合金矿物	22.07	60.04	12.65	2.89	2.22			0.14			100.01
15	06ZS-84	c	Zn-Fe-Cu-Sn-Ni 合金矿物	8.24	48.01	4.27	33.59	4.78						98.89
Ⅳ S 的多元合金矿物														
16	06ZS-84	d	Fe-Ni-S 合金矿物	0.19	65.69		2.73	14.19		0.22	15.77			98.79
17	06ZS-84	e	Sn-Fe-Ni-S 合金矿物	5.02	57.78		14.25	12.24			11.00			100.29
18	06ZS-84	g	Fe-Zn-Cu-Ni-S 合金矿物	32.71	31.72	16.77	0.15	8.71			9.00			99.06
19	06ZS-84	f	Zn-Ni-Cu-Fe-S 合金矿物	21.22	19.25	11.37		22.21			25.98			100.03

a) 分子式: 1-$Ni_{0.93}Fe_{0.03}Cu_{0.02}Sn_{0.02}Zn_{0.01}$; 2-$Cu_{0.88}Zn_{0.12}Fe_{0.01}$; 3-$Cu_{0.88}Zn_{0.11}Fe_{0.01}$; 4-$Cu_{0.89}Zn_{0.10}Fe_{0.01}$; 5-$Cu_{0.58}Zn_{0.35}Fe_{0.04}Ni_{0.03}$; 6-$Cu_{0.54}Zn_{0.35}Ni_{0.08}Fe_{0.03}$; 7-$Cu_{0.43}Ni_{0.30}Zn_{0.23}Fe_{0.03}$; 8-$Cu_{0.41}Ni_{0.29}Zn_{0.29}Fe_{0.02}$; 9-$Cu_{0.42}Ni_{0.24}Zn_{0.24}Sn_{0.08}Fe_{0.03}$; 10-$Cu_{0.40}Ni_{0.28}Zn_{0.22}Sn_{0.06}Fe_{0.03}S_{0.01}$; 11-$Ni_{0.82}Cu_{0.10}Zn_{0.05}Fe_{0.03}$; 12-$Ni_{0.73}Cu_{0.16}Zn_{0.09}Fe_{0.02}Sn_{0.01}$; 13-$Ni_{0.41}Cu_{0.35}Zn_{0.20}Fe_{0.01}Se_{0.02}$; 14-$Ni_{0.63}Cu_{0.21}Zn_{0.12}Fe_{0.02}Sn_{0.02}$; 15-$Ni_{0.59}Sn_{0.21}Cu_{0.09}Fe_{0.06}Zn_{0.05}$; 16-$Ni_{0.59}Fe_{0.13}Sn_{0.01}S_{0.26}$; 17-$Ni_{0.56}Fe_{0.13}Sn_{0.07}Cu_{0.04}S_{0.20}$; 18-$Ni_{0.31}Cu_{0.29}Zn_{0.15}Fe_{0.09}S_{0.16}$; 19-$Fe_{0.20}Cu_{0.16}Ni_{0.16}Zn_{0.08}S_{0.40}$

(ⅳ) Zn-Ni-Cu 合金矿物. 主要由 Cu, Ni 和 Zn 元素组成, 其质量分数分别为 41.16%~43.69%, 26.97%~28.58%和 23.99%~29.74%. 另含少量的 Fe 和微量的 S. 根据电子探针分析结果计算得到的平均化学分子式为 $Cu_{0.42}Ni_{0.30}Zn_{0.26}Fe_{0.02}$.

(ⅴ) Sn-Zn-Ni-Cu 合金矿物. 主要由 Cu, Ni 和 Zn 元素组成, 含较高含量的 Sn. Cu, Ni, Zn, Sn 的质量分数分别为 39.07%~39.52%, 20.90%~25.13%, 22.04%~22.86%和 10.58%~13.26%. 另含少量的 Fe 和 S. 根据电子探针分析结果计算得到的平均化学分子式为 $Cu_{0.42}Ni_{0.26}Zn_{0.23}Sn_{0.07}Fe_{0.02}$.

3.3 以 Ni 为主的多金属互化物

该类合金矿物赋存于细砂岩型矿石、钙质板岩型矿石中, 颗粒粒径小于 10 μm. 其在反光显微镜下呈白色或银白色(图 2(b)~(d)), 反射率较高, 类似于毒砂. 也具均质性、无内反射特点.

(1) Zn-Cu-Ni 合金矿物: Ni, Cu 和 Zn 的质量分数分别为 22.07%~80.38%, 10.30%~60.04% 和 5.34%~21.23%. 另含少量 Fe, Sn, Se 和微量 S, As. 根据电子探针分析结果计算得到的平均化学分子式为 $Ni_{0.65}Cu_{0.21}Zn_{0.11}Fe_{0.02}Sn_{0.01}$.

(2) Zn-Fe-Cu-Sn-Ni 合金矿物, 以 Ni 和 Sn 为主, 其质量分数分别为 48.01%, 33.59%. 矿物中的 Cu, Fe 和 Zn 的含量也较高, 质量分数为 Cu8.24%, Fe 4.78%, Zn 4.27%. 根据电子探针分析结果计算得到的化学分子式为 $Ni_{0.59}Sn_{0.21}Cu_{0.09}Fe_{0.06}Zn_{0.05}$.

3.4 S 的多元合金矿物

该类合金矿物仅在细砂岩型矿石中观察到, 颗粒粒径小于 12 μm. 其在反光显微镜下也呈白色(图 2(c), (d)). 具均质性, 无内反射.

(1) Fe-Ni-S 合金矿物: Ni, Fe 和 S 的质量分数分别为 65.69%, 14.19%和 15.77%. 含少量的 Sn, Cu 主

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Co, 质量分数分别为 2.73%, 0.19%和 0.22%. 根据电子探针分析结果计算得到的化学分子式为 $Ni_{0.59}Fe_{0.13}Sn_{0.01}S_{0.26}$.

(2) Sn-Fe-Ni-S 合金矿物: Ni, Fe, S 和 Sn 含量较高, 它们的质量分数分别为 57.78%, 12.24%, 11.00%和 14.25%. 矿物中含少量的 Cu, 其质量分数为 5.02%. 根据电子探针分析结果计算得到的化学分子式为 $Ni_{0.56}Fe_{0.13}Sn_{0.07}Cu_{0.04}S_{0.20}$.

(3) Fe-Zn-Cu-Ni-S 合金矿物: Ni, Cu, Zn, Fe 和 S 的质量分数分别为 31.72%, 32.71%, 16.77%, 8.71%和 9.00%, 并含有微量的 Sn. 根据电子探针分析结果计算得到的化学分子式为 $Ni_{0.31}Cu_{0.29}Zn_{0.15}Fe_{0.09}S_{0.16}$.

(4) Zn-Ni-Cu-Fe-S 合金矿物: Fe, Cu, Ni, Zn 和 S 的质量分数分别为 22.12%, 21.22%, 19.25%, 11.37%和 25.98%. 根据电子探针分析结果计算得到的化学分子式为 $Fe_{0.20}Cu_{0.16}Ni_{0.16}Zn_{0.08}S_{0.40}$.

作者分别对上述多金属互化物、硫合金矿物进行了背散射电子图像(图 3(a), 4(a), 5(a)), Cu Kα X 射线扫描图像(图 3(b), 4(b), 5(b)), Zn Kα X 射线扫描图像(图 3(c), 4(c), 5(c)), Ni Kα X 射线扫描图像(图 3(d), 4(d), 5(d)), Fe Kα X 射线扫描图像(图 3(e), 4(e), 5(e)), Sn Lα X 射线扫描图像(图 3(f), 4(f)), Se Lα X 射线扫描图像(图 5(f)), S Kα X 射线扫描图像(图 3(g), 4(g), 5(g))的研究. 结果表明, 尽管 Cu, Zn, Ni, Fe, Sn 和 S 元素在不同矿物颗粒中的含量差异较大, 但这些元素在各矿物颗粒内均呈均匀分布的状态.

需要指出的是, 硫合金矿物与黄铁矿紧密连生, 尽管 X 射线扫描图像均显示出 S 在这些矿物中呈均匀分布状态, 但硫分布的密集程度是明显不同的, 如图 4(g)右下角的颗粒所示. 这就排除了其为已知的硫化物矿物或是由于电子散射作用的影响而导致研究矿物电子探针化学成分的变化.

4 成因讨论

Cu, Zn, Ni 和 Fe 在元素周期表中均位于第四周期, 而 Sn 则位于第五周期. 在戈尔德施密特的地球化学分类中, 它们分属两类不同族的元素. 其中 Ni, Fe 属于亲铁元素, Cu, Zn 和 Sn 属于亲铜元素[28]. Ni, Fe 是较活泼的金属元素, 两者均具有较强的亲硫性, 同时 Fe 也具有亲氧性. 故它们在自然界中易形成各种复杂的化合物矿物, 包括在极为还原环境下形成的自然金属、与铁族元素和铂族元素形成的金属互化物. Cu 和 Zn 在周期表中系相邻元素, 两者的地球化学性质相似(如原子量 Cu 63.54, Zn 65.38; 原子半径 Cu 0.1278 nm, Zn 0.1333 nm; 离子半径 Cu^{2+} 0.072 nm, Zn^{2+} 0.074 nm; 离子电位 Cu^{2+} 2.78, Zn^{2+} 2.70), 具有铜型离子结构和强烈的亲硫性特点. Cu 和 Zn 也有一定的亲氧性, 可形成氧化物. 此外, Zn 也具有一定的亲铁性. 故 Cu 和 Zn 在自然界形成的矿物虽主要以硫化物、硫盐矿物为主, 但也可以形成一些氧化物、碳酸盐、硅酸盐等矿物, 甚至在特殊条件下也能形成 Cu-Zn 合金矿物. Sn 具有亲氧、亲铁和亲硫的三重性特点, 在不同物理化学条件下显示出不同的化学亲和力. 如在氧化条件下, Sn 优先形成氧化物或进入硅酸盐的晶格中; 在高硫的还原条件下, Sn 易形成硫化物、硫盐矿物; 在具有还原环境的基性、超基性岩浆中, Sn 与 Pt 族元素形成金属互化物矿物. 值得指出的是, Sn 与 Cu, Zn 虽属于硫化矿床成矿元素族, 但因 Sn 与 Cu, Zn 不相邻, 一般不易形成类质同象[29]. 故在自然界中, Sn 与 Cu, Zn 组成的合金矿物极为罕见. 有关 Sn 与铁族元素组成的金属互化物(如 Fe-Sn 合金矿物)仅在个别文献[8]中见有报道.

一般说来, 一些自然元素及其金属互化物矿物形成于较高熔融和强还原条件下的局部缺氧缺硫的环境[7], 或在不缺硫的环境下, 由于深源物质快速上升过程中自然金属未来得及与硫、氧等结合而以自然金属及金属互化物的形式沉淀下来[30]. 但寨上金矿床中 Cu, Zn, Ni, Fe 和 Sn 的多金属互化物、硫合金矿物呈它形粒状产出, 大都与颗粒状黄铁矿集合体密切连生在一起. 它们分布于黄铁矿颗粒边缘, 或分布于黄铁矿颗粒之间, 显示其具有出溶结构的特征. 根据矿石类型、矿物组合和矿石结构特征, 作者认为寨上金矿床中出现的金属互化物和硫合金矿物形成于热液成矿作用的早阶段(第一阶段), 成矿环境中硫较贫乏, 成矿流体温度为中温(280～320℃). 随着成矿作用的进行, 在成矿作用的主阶段(第二、三阶段)和晚阶段(第四阶段), 因环境中富硫而形成了大量黄铁矿、毒砂、黄铜矿、黝铜矿、辉锑矿、方铅矿、闪锌矿等硫化物、硫盐矿物.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

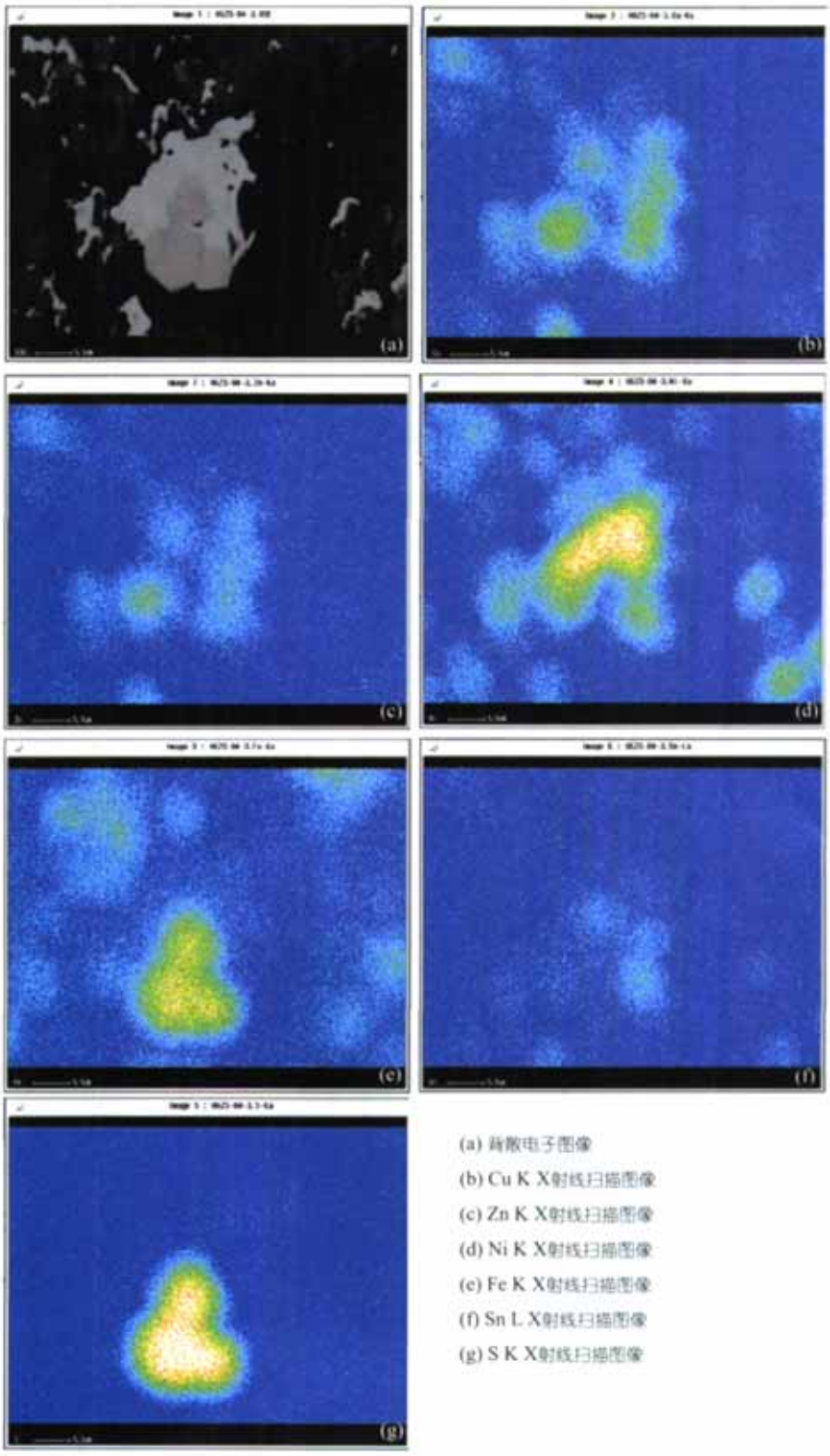


图 3 黄铁矿、Cu-Zn-Ni-Fe-Sn 多金属互化物矿物的背散射电子图像与 X 射线扫描图像

样号 06ZS-84, 显微镜照片见图 2(b)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

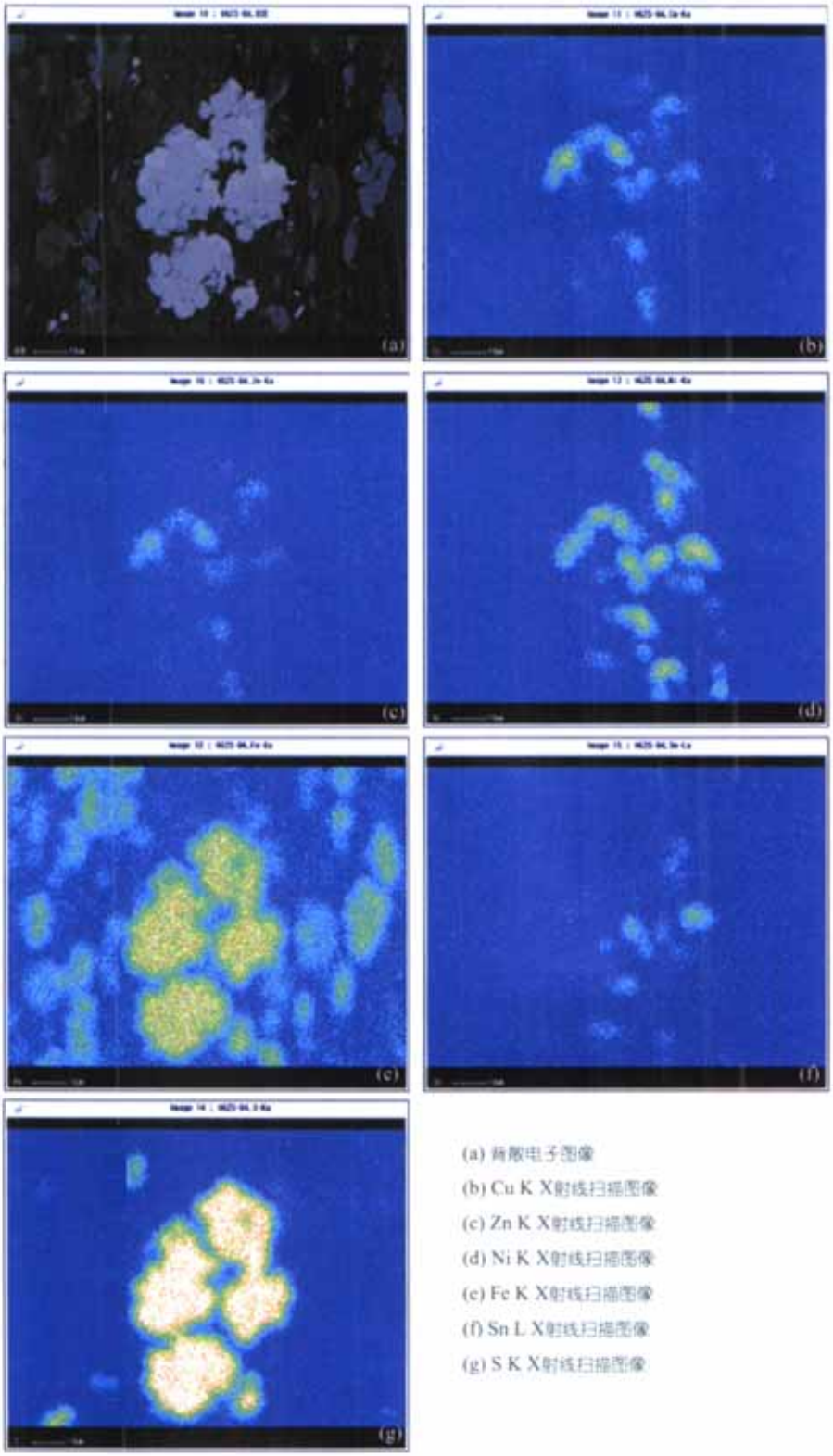


图 4　黄铁矿、Cu-Zn-Ni-Fe-Sn 多金属互化物、S 合金矿物的背散射电子图像与 X 射线扫描图像

样号 06ZS-84, 显微镜照片见图 2(c)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

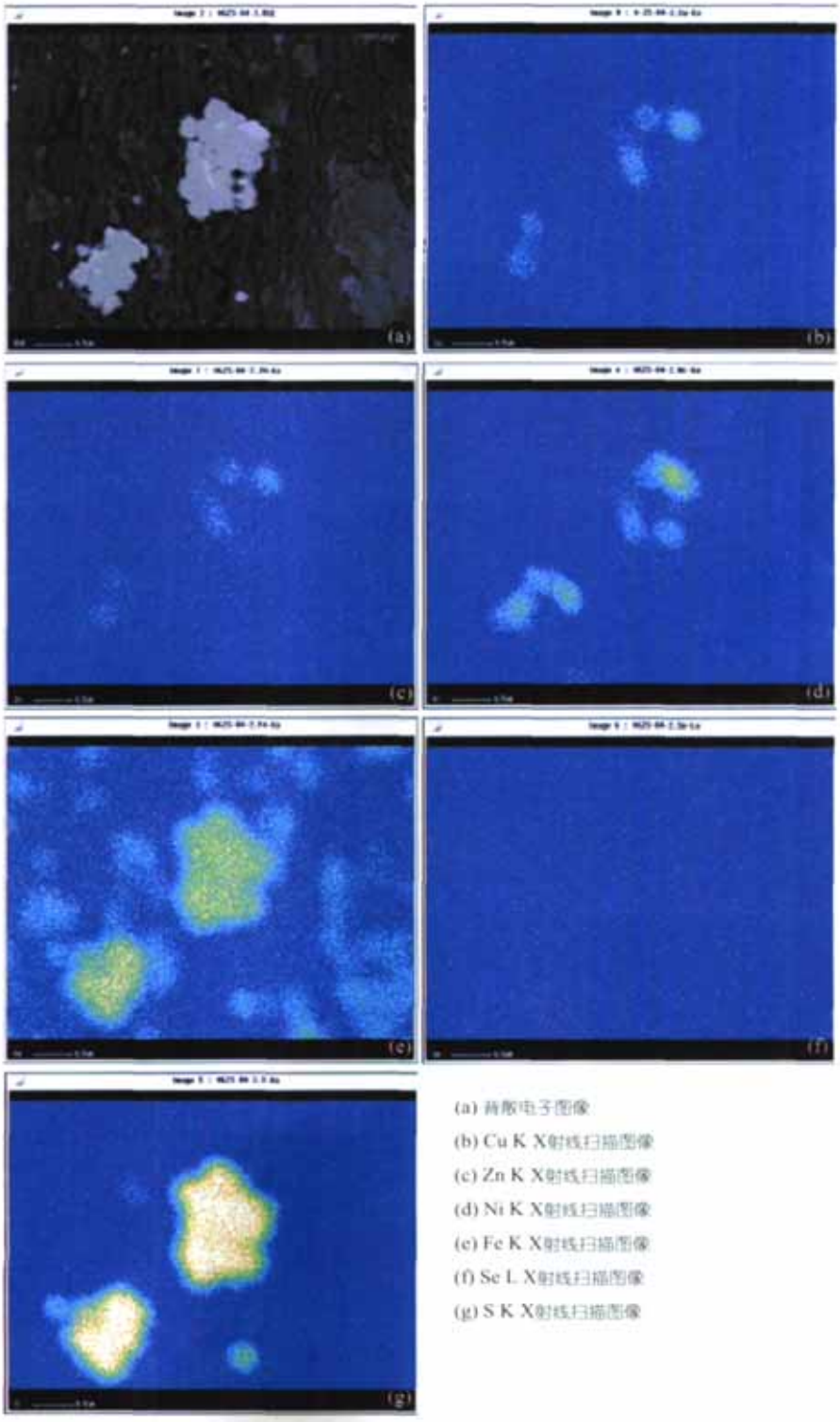


图 5 黄铁矿、Cu-Zn-Ni-Fe-Sn 多金属互化物、S 合金矿物的背散射电子图像与 X 射线扫描图像

样号 06ZS-84, 显微镜照片见图 2(d)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

5 结论

甘肃寨上金矿床中存在 Cu-Ni-Zn-Sn-Fe 的自然金属、多金属互化物及其 S 的多元合金矿物. 这些合金矿物均属自然界罕见的矿物种类. 根据这些罕见矿物赋存的矿石类型、矿物组合和矿石结构特征, 作者认为其为热液成矿早阶段(Ⅰ)的产物. 矿物组合、矿石特征显示这些罕见矿物形成于热液成矿作用早期的贫硫环境中. 但随着成矿作用的进行, 成矿环境中硫逸度增大, 则形成了大量富硫的硫化物和硫盐矿物. 因此, 这些自然金属、多金属互化物及其 S 的多元合金矿物, 是在一种缺氧、低硫的强还原环境中形成的.

致谢 在野外工作中, 得到中国人民武装警察部队黄金第五支队郑卫军、廖延福、刘霞和岳连雄等同志的热情帮助. 在室内研究中, 中国地质大学(北京)实验中心电子探针分析室尹经武副教授、郝金华博士也给予了大力支持. 在此深表谢意.

参考文献

1 Bird J M, Weathrs M S. Josephinite: speciments from the earth's core? Earth Planet Sci Lett, 1975, 28: 51—64
2 Rudashevsky N S, Dmitrenko G G, Mochalov A G, et al. Native metals and carbides in alpine-type ultramafites of Koryak Highland. Mineral Zh (in Russian), 1983, 9 (4) : 71—82
3 Rudashevsky N S, Mochalov A G, Budko I A, et al. Pt-Ir-bearing and Ir-Pt-bearing taenite and Fe-bearing iridosmine —— New mineral species. Mineral Zh (in Russian), 1988, 10 (1) : 15—22
4 Mochalov A G, Dmitrenko G G, Zhernovskii I V, et al. A New Iridium-Osmium-Ruthenium Type (Solid Solutions of Rare Platinoids with Iron) of Platinoid Mineralization in Chrome-spinellids of Alpine-type Ultramafic Rocks of the Koryak Highlands. Alexandria: Am Geol Inst, 1986. 1—19
5 Melcher F, Grum W, Simon G, et al. Petrogenesis of giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. J Petrol, 1997, 38: 1419—1458
6 Auge T, Maurizo T P. Stratiform and alluvial platinum mineralization in the Caledonia ophiolite complex. Can Mineral, 1995, 33: 1023—1045
7 Distler V V, Yudovskaya M A, Mitrofanov G L, et al. Geology, composition, and genesis of the Sukhoi Log noble metals deposit, Russia. Ore Geol Rev, 2004, 24: 7—44
8 Makeev A B, Bryanchaninova N I. 俄罗斯地台北缘和东北缘的曲面金刚石. 现代地质, 2001, 15(2): 124—130
9 Bowles J F W, Cameron N R, Beddoe Stephens B, et al. Alluvial gold, platinum, osmium-iridium, copper-zinc and copper-tin alloys from Sumatra: their composition and genesis. Appl Earth Sci, 1984, 93: B23—B30
10 Makeev A B, Agafonov L V, Goncharenko A I. The relation of the chemical composition to the physical properties of chrome spinels in alpinotypic ultrabasites. Sov Geol Geophys, 1984, 25(2): 125—129
11 黄蕴慧, 岳树勤, 秦淑英, 等. 中国矿物志. 第一卷: 自然元素单质及其互化物矿物. 北京: 地质出版社, 2000. 197—223, 401—421
12 白文吉, 杨经绥, 方青松, 等. 西藏罗布莎蛇绿岩豆荚状铬铁矿石中的合金成分. 地质学报, 2004, 78(5): 675—682
13 Oku M, Suzuki S, Abiko K, et al. Auger and electron energy loss spectroscopic study of surfaces of iron-sulfur alloy, Fe_7S_8 and FeS_2 cleaved in ultra high vacuum. J Electron Spectr Related Phenom, 1986, 40: 227—239
14 Han Q, Liu K R, Chen J S, et al. A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28: 1207—1212
15 韩庆, 魏绪钧. 电沉积 Ni-S 合金析氢阴极的研究. 东北大学学报, 2000, 21 (5): 539—542
16 司敬沛, 张建民, 黄伟庆. Ni-S 合金析氢阴极的制备研究. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2006, 19(2): 210—213
17 Al-Dallal S, Al-Alawi S M, Aljishi S, et al. Hydrogenated amorphous carbon-sulfur alloy thin films grown from a CH_4 and H_2S gas mixture by rf glow discharge. J Non-Crystalline Solids, 1996, 196: 168—172
18 Al-Dallal S, Henari F Z, Al-Alawi S M, et al. Optical switching in hydrogenated amorphous silicon-sulfur alloy prepared by glow dis-

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

charge. J Non-Crystalline Solids, 2004, (345-346): 302—305
19 Li J, Agee C B. The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: implications for the earth's core formation. Geochim Cosmochim Acta, 2001, 65: 1821—1832
20 Oktay E. Effect of $CaCl_2$ on the desulphurization by CaO of a carbon-saturated Fe-Si-S alloy. Ann Chim Sci Mat, 2002, 27: 81—89
21 Duhalde S, Arcondo B, Sirkin H. The role of layer structure in tin oxidation kinetics. Hyper Int, 1991, 66: 287—294
22 Han Q, Liu K R, Chen J S, et al. Study of amorphous Ni-S-Co alloy used as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29: 243—248
23 阚存一, 刘近朱, 张国威, 等. 一种镍-铬-硫合金的压制及其摩擦学特性. 摩擦学学报, 1994, 14(3): 193—204
24 刘如铁, 李溪滨, 程时和. Ni-Cr-Mo-S 合金的自润滑机理. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 469—474
25 惠文华, 张平, 刘家浚. 新型 Ni-Fe-W-S 合金刷镀层耐磨性的研究. 摩擦学学报, 1994, 14(2) : 124—133
26 Hui W H, Liu J J, Dennis J K. Microstructure and hardness of brush plated Ni-Fe-W-P-S alloy. J Appl Electrochem, 1997, 27: 105—108
27 岳树勤, 王文瑛, 刘金定, 等. 丹巴矿的研究. 科学通报, 1982, 27(22): 41—44
28 White W M. Geochemistry. Maryland: John-Hopkins University Press, 2007. 260—271
29 刘英俊, 曹励明. 元素地球化学导论. 北京: 地质出版社, 1987. 9—25
30 谢玉玲, 侯增谦, 徐九华, 等. 四川冕宁-德昌稀土成矿带铜锌、铜锡合金矿物的发现及成因意义. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35(6): 572—577

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net