

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

层控铜矿的显微莓群及其地质意义

佟 群

显微莓群在我国南部的许多层控铜矿中有良好的发育,它们是 1—100 微米的具有显微莓状结构特征的硫化物和氧化物集合体。通过对显微莓群的生成、发展和变化的研究,将有可能为解决矿床成因和成矿条件提供一系列有效的指示标志。

样 品

本文所研究的样品系采自云南团山铜矿和湖南九曲湾和 C 铜矿。团山铜矿硫化物显微莓群和假象显微莓群主要含于深灰色细砂岩和粉砂岩中; C 铜矿硫化物显微莓群和假象显微莓群在含矿岩石中普遍分布,其中主要包括浅灰色至深灰色细粒和中粒钙质长石砂岩、钙质粉砂岩和粉砂质泥岩等;九曲湾铜矿硫化物假象显微莓群见于 12 号矿层的灰色细砂岩和粉砂岩中。

观 察 方 法

在讨论显微莓群前,先统一建立几个术语是必要的。作者将单个显微莓称为显微莓粒。由于显微莓粒通常成群出现,故将几个以上的显微莓粒称为显微莓群。显微莓粒内的结晶体称为晶粒,晶粒之间的充填物称为晶间基质。莓粒内的结晶体呈一组或多组方向规则排列,称为晶粒有序(图版 I-5);反之称为晶粒无序(图版 I-6)。由显微莓状矿物组成的矿石构造,称为莓状构造。

由于显微莓粒通常约 4—16 微米大小,用低倍显微镜研究容易忽略,应该用中—高倍镜仔细观察才能得到较好的效果。

黄铁矿显微莓粒在反光显微镜下为带有不规则孔穴的均质球粒(图版 I-1)。若用浓硝酸浸蚀 15 秒钟,莓粒内黄铁矿晶粒即清晰可见(图版 I-2)。

在自然地质体中,当黄铁矿显微莓群与黄铜矿、斑铜矿、蓝辉铜矿、辉铜矿和铜蓝等伴生时,往往无需作任何浸蚀,莓粒内黄铁矿晶粒则自然地显示得一清二楚(图版 I-3 和 I-4)。如果用高倍镜或扫描电子显微镜详细观察,充填于黄铁矿显微莓粒内的黄铜矿、或斑铜矿、或蓝辉铜矿、或辉铜矿、或铜蓝是交代莓粒内黄铁矿晶粒的产物。这种交代作用首先沿晶棱和晶角展开,然后逐渐扩大,直到全部代替黄铁矿晶粒为止。当其交代作用进行得不彻底时,则构成残余的黄铁矿晶粒散布在蓝辉铜矿、或辉铜矿、或黄铜矿等铜硫化物和铜铁硫化物晶间基质之间(图版 I-3 和 I-4)。当交代作用进行得较彻底时,只能在铜硫化物和铜铁硫化物颗粒中隐隐约约看到显微莓粒的痕迹(图版 II-2、II-10 和 II-11)。如果对光片作适当的浸蚀处理,这种痕迹还能稍稍清楚一点地突出出来。特别是扫描电子显微镜研究将整个交代过程揭示得很清楚,随着带入莓粒内的铜硫化物和铜铁硫化物

的增多,黄铁矿晶粒逐渐减少(图版 I-6)。

作者曾用 N. 阿利纳克等^[12]所拟定的方法,以 250 毫升蒸馏水,2 毫升浓盐酸和 0.1 毫升的饱和亚铁氰化钾的配制液浸染假象辉铜矿或蓝辉铜矿显微莓粒 20 秒钟,所得结果与他们所做的实验相似,假象辉铜矿显微莓粒边缘出现环带构造。这证明假象辉铜矿显微莓粒从核心到边缘含铁量有差异。菲格尔(1958)认为辉铜矿中含铁量的相对浓度可用亚铁氰化钾浸染的颜色大致判定: 当其含铁量 0.5% 时为黄色,含铁量约 0.8% 时为紫色,含铁量约 1.5% 时为蓝色,含铁量约 2% 时为浅绿色。C 铜矿假象辉铜矿显微莓粒大部分被染成蓝色至蓝绿色。这一实验表明阿利纳克等所作出的白松辉铜矿显微莓群是原生的结论大有疑问,很可能它们是交代黄铁矿显微莓群生成的假象。

黄铁矿显微莓粒常具有一个或多个次生加大边(图版 I-6),这种次生加大边相对莓粒内晶粒较难被铜硫化物和铁铜硫化物代替,往往莓粒内黄铁矿晶粒几乎已被铜硫化物和铁铜硫化物代替殆尽,而黄铁矿次生加大边依然存在。因为交代溶液在晶粒间有隙可乘,而次生加大边则往往无隙可乘。当其交代作用加剧,黄铁矿次生加大边亦可被铜硫化物和铁铜硫化物代替。由于晶粒和次生边的交代是多次连续和不连续地完成的,这样在许多假象铜硫化物和铁铜硫化物显微莓群中就留下外部环带构造。如团山假象黄铜矿显微莓群具有斑铜矿外部环带(图版 II-3 和 II-4),九曲湾假象蓝辉铜矿显微莓粒具有赤铁矿外部环带(图版 II-10 和 II-11)。

当其交代作用特别强烈时,不但黄铁矿显微莓群已被铜硫化物和铁铜硫化物代替殆尽,就连假象显微莓群亦难免解体。这时可以见到在近于解体的假象铜硫化物和铁铜硫化物显微莓粒的周围结集着次生黄铁矿结晶链环。

作者曾用 L. G. 洛夫等^[4]所推荐的方法用浓硝酸和溴合剂处理黄铁矿显微莓粒,并未得到他们所说的那种显微有机体化石,作者发现这种成岩自生矿物包裹着一些极细的杂质,如粘土和炭质等。其实这些包裹物在扫描电镜和高倍油浸镜下稍加细心研究,亦是

特 征 描 述

我们在此描述的不是罕见的东西,它们几乎遍及沉积作用还原带。据 C. 斯考顿^[2]统计,1 立方英寸的矿石中有 $1-2 \times 10^{11}$ 个显微莓粒;洛夫(1957)估计每立方毫米页岩中含 1×10^4 个显微莓粒;瓦伦藤估计每克岩石中含 4.5×10^5 个显微莓粒。既然显微莓粒分布如此广泛,数量如此众多,而且它们本身又是成岩还原带的重要标志,更是矿化作用某种良好的固定剂之一。因此就有必要比较详细地描述它们的特征。

黄 铁 矿 显 微 莓 群

形态 团山、九曲湾和 C 铜矿的黄铁矿显微莓粒主要为球形(图版 II-1 和 II-2),个别椭球形和其他被歪曲的形态可能属形变的结果(图版 II-3)。从所查阅的资料表明,从早元古代到现代黄铁矿显微莓群的形态几乎无多大变化。

大小 团山和 C 铜矿的黄铁矿显微莓粒大小的频率分布如图 1 和图 2。

图 1 表明团山铜矿黄铁矿显微莓粒频率较高的粒径为 5—8 微米、9—12 微米和 13—

16微米,计占 51%。图 2 表明 C 铜矿黄铁矿显微莓粒频率较高的粒径为 5—8 微米、9—12 微米、13—16 微米和 17—20 微米,计占 83.05%。L. G. 洛夫^[3]测定澳大利亚早元古代芒特艾沙页岩黄铁矿显微莓粒为 5—25 微米;王吉琯(1965)测定我国四川某地志留纪锰钴矿床中的显微莓粒为 1—50 微米;L. G. 洛夫^[4]测定美国田纳西州泥盆纪查塔努加页岩的黄铁矿显微莓粒粒径的最高峰值在 5—6 微米附近;C. 斯考顿^[2]测定德国曼斯菲尔德

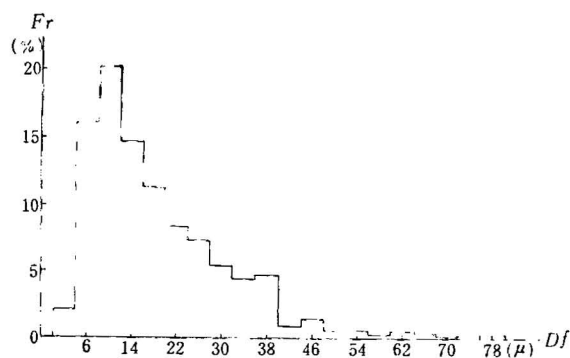


图 1 团山铜矿黄铁矿显微莓粒直径(D_f) 大小的频率(F_r)分布(共统计 633 粒)

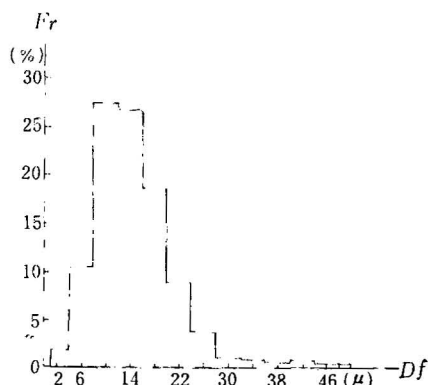


图 2 C 铜矿黄铁矿显微莓粒直径(D_f) 大小的频率(F_r)分布(共统计 531 粒)

二迭纪含铜页岩黄铁矿显微莓粒一般为 4—10 微米;M. 马萨德^[13]测定阿尔卑斯海拉微中侏罗世黑色页岩黄铁矿显微莓粒为 10—100 微米;现代海相和湖相淤泥中的黄铁矿显微莓粒亦大致变动在上述范围内。由此可见,就黄铁矿显微莓粒的粒径大小而言,从早元古代到现代亦无大的变化。

内部晶粒 据团山和 C 铜矿 51 个黄铁矿显微莓粒统计计算,莓粒内的晶粒数变化在 2×10^2 — 1×10^5 粒范围内(图 6)。H. C. 斯克里普琴科等^[14]统计计算苏联哈萨克斯坦扎伊列姆上泥盆统多金属页岩的黄铁矿显微莓粒的晶粒数变动在 6×10^2 — 4×10^4 粒范围内。

莓粒内黄铁矿晶粒的直径一般变化在 0.4—4 微米范围内(图 5 和 6)。它们遵照自身的结晶习性呈五角十二面体或立方体。且晶粒有时呈一组或多组方向有序排列(图版 I-5),特别有趣的是它们在切面上偶尔可以见到五角形面堆积(图版 I-5)。洛夫等^[4]统计过 601 个黄铁矿显微莓粒,其中 155 个有序,342 个无序,104 个因为过分密集而不能确定。

晶间基质 许多国外研究者把显微莓粒当成外膜包裹着的封闭物,从这种观点出发,自然把晶间基质当成为原生封存物。其实作为早期成岩自生矿物的黄铁矿显微莓粒的原生封存物是有限的,在矿化过程中大部分晶间基质都是后来带入的,最常见的晶间基质是铜硫化物和铁铜硫化物,如蓝辉铜矿、辉铜矿、黄铜矿和斑铜矿等,晶粒之间的距离主要取决于带入物的多寡,由扫描电镜系统研究表明,带入物多,晶间距则大,反之则小。团山和 C 铜矿的显微莓粒的晶间距以 0.6—2 微米的间距最常见(图 4 和图 5)。

现将黄铁矿显微莓群的几个特征值之间的关系讨论如下:

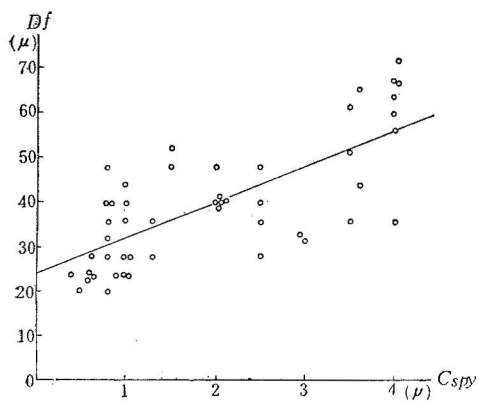


图 3 显微莓粒直径(D_f)与莓粒内黄铁矿晶粒大小(C_{spy})的关系

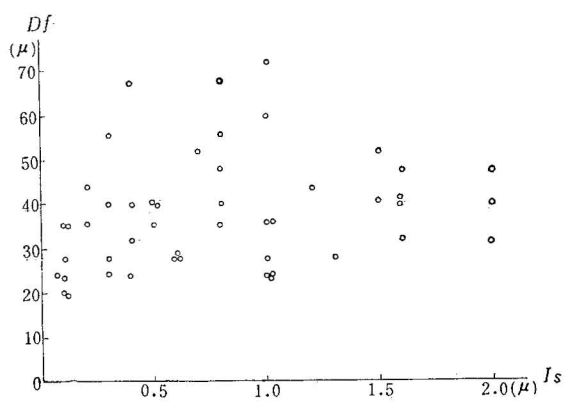


图 4 显微莓粒直径(D_f)与莓粒内黄铁矿晶间距(I_s)的关系

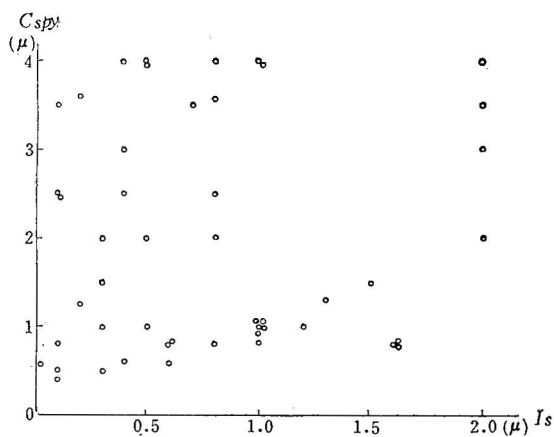


图 5 莓粒内黄铁矿晶粒大小(C_{spy})与晶间距(I_s)的关系

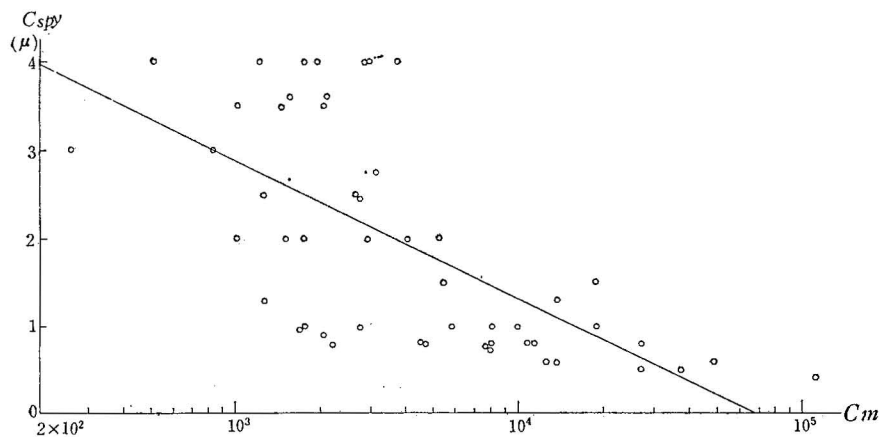
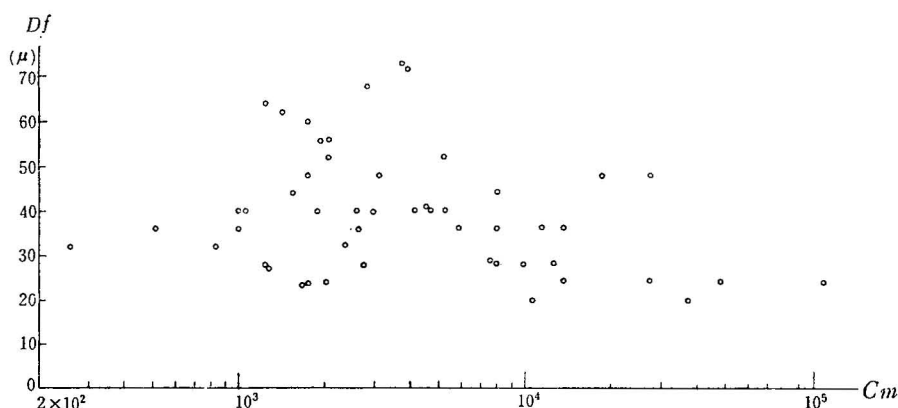
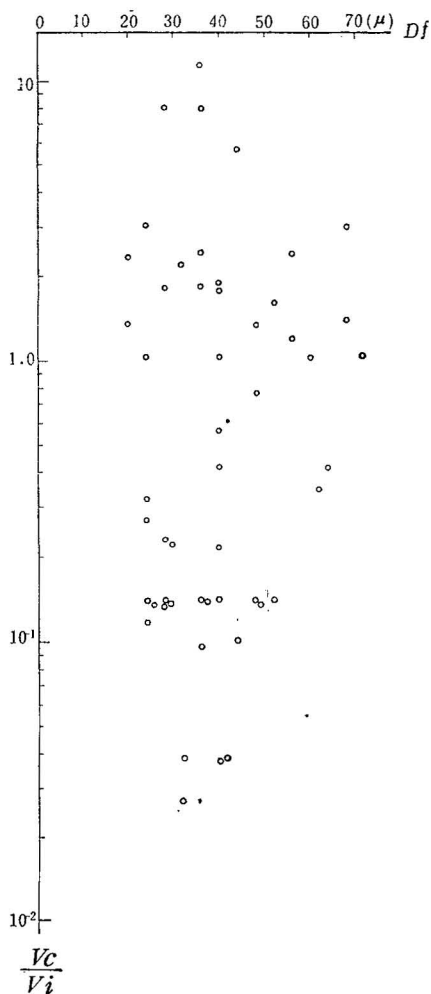


图 6 莓粒内黄铁矿晶粒大小(C_{spy})与晶粒总数(C_m)的关系

图 7 显微莓粒直径(D_f)与黄铁矿晶粒总数(C_m)的关系图 8 显微莓粒直径(D_f)对黄铁矿晶粒总体积与晶间总体积之比(V_c/V_i)在单对数坐标上的展布

显微莓粒直径(D_f)与莓粒内黄铁矿晶粒大小($C_{s\text{py}}$)之间存在正相关, 相关系数为 0.7391, 配给的直线方程为 $D_f = 7.9421C_{s\text{py}} + 24.0559$ (图 3)。显微莓粒直径(D_f)与莓粒内晶间距(I_s)之间无相关关系, 相关系数仅 0.3321 (图 4)。莓粒内黄铁矿晶粒大小($C_{s\text{py}}$)与晶间距(I_s)的相关系数仅有 0.0605, 说明它们之间毫不相关 (图 5)。莓粒内黄铁矿晶粒大小($C_{s\text{py}}$)与晶粒总数(C_m)之间存在负相关, 相关系数为 -0.6580 , 配给直线方程 $C_{s\text{py}} = -1.5518 \lg C_m + 7.5177$ (图 6)。显微莓粒直径(D_f)与黄铁矿的晶粒总数(C_m)之间没有什么关系, 相关系数为 -0.2845 , 说明并不是如想象的那样莓粒容积大装的晶粒就多 (图 7)。显微莓粒直径(D_f)与晶粒总体积比晶间总体积(V_c/V_i)之间更无任何关系, 它们的相关系数仅有 0.0122 (图 8)。

假象硫化物和氧化物显微莓群

通过团山、C铜矿和九曲湾显微莓群演化研究发现: 只有黄铁矿显微莓群是原生的 (图版 II-5)。其他黄铜矿显微莓群 (图版 II-3 和 II-4)、斑铜矿显微莓群 (图版 II-6)、蓝辉铜矿显微莓群 (图版 II-10 和 II-11)、辉铜矿显微莓群 (图版 II-7) 以及铜蓝和黄铜矿显微莓群 (图版 II-8 和 II-9) 等都是黄铁矿显微莓群的假象。因此假象硫化物和氧化物显微莓群承袭了黄铁矿显微莓群的形态、大小和次生加大边以及其他许多特征。

成因讨论

黄铁矿显微菌群自从史奈德亨(1923)作为化石细菌提出以后,虽经许多学者半个多世纪的研究,但仍然是个争论的课题。特别是近年来,随着沉积层中 Fe、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Mo 等贱金属硫化物矿床的研究和硫同位素研究发展的需要以及象美国密执安州前寒武纪尼戈尼铁矿层成矿机理研究的需要,更加受到许多研究者的重视。兹将已有的成因观点总结为以下三种:

第一种,从显微有机化石解释显微菌群成因,持这种观点的主要研究者有史奈德亨(1923)、L. G. 洛夫和 D. O. 齐默尔曼(1961)、王吉珺(1965)、里卡德(1970)等,他们共同的想法是黄铁矿显微菌群是黄铁矿充填在硫酸盐还原细菌或其他显微有机体(如孢粉、藻等)的产物,亦即显微有机化石。这种观点至今仍有许多研究者赞同,但是许多问题是难以解释的。

鉴于黄铁矿显微菌群无论形态、大小和内部结构等特征从早元古代到现代无多大差异,因此认为它们是显微有机化石,这与生物进化的观点是相违背的。

显微菌粒内部的黄铁矿晶粒特有的结晶形态与任何细菌细胞或显微有机体细胞没有分毫相似之处。如果说黄铁矿显微菌群是某种显微有机化石,那么这种有机体是迄今为止人们的知识范围所未能确定的。

再则,古代和现代黄铁矿显微菌群内部许多都缺乏间隙有机质,这也证明与显微有机化石无共同之处。

第二种,从胶体作用 and 无机化合解释显微菌群成因。这方面的主要研究者有 G. W. 拉斯特^[1]、R. A. 伯纳^[7]、M. 法兰德^[8]等。拉斯特首先把显微菌群看成是胶体作用的结果,而后伯纳和法兰德在实验室低温、低压和无菌条件下分别直接人工合成了黄铁矿显微菌群。

第三种,从有机作用和无机作用结合解释显微菌群成因。这方面的主要研究者有 R. E. 斯威尼^[11]、N. 阿利纳克^[12]以及 M. 马萨德^[13]等。斯威尼和卡普兰根据大量现代海洋沉积物中硫化物 X 衍射研究以及实验合成试验资料指出,生物 H_2S 与有效铁反应形成黄铁矿经过一个硫化作用过程,黄铁矿是这个转化过程的最终产物。反应的第一个产物或是非晶质的硫化铁,或是具有 FeS_0 , 成分的硫化铁,它相当于麦基诺矿。在少许氧的参与下,反应继续进行,形成六方磁黄铁矿 $FeS_{1.01-1.05}$ 。由反应的中间产物自然硫与麦基诺矿作用则形成等轴硫铁矿 Fe_3S_4 , 自然硫如进一步作用于麦基诺矿、或等轴硫铁矿、或六方磁黄铁矿,最终产物均为黄铁矿 FeS_2 。他们用实验证明在上述推演过程中,当转变为等轴硫铁矿时,即出现球状结构,当转变为黄铁矿时,显微菌粒即最终形成。

作者在上述实验研究的基础上,分析团山、C 铜矿和九曲湾显微菌群产出的具体地质条件,进一步提出如下意见:

显微菌状硫化物中的硫属于生物成因,这可由硫同位素研究而证实:九曲湾铜矿 6 件样品 δS^{34} 平均值为 -16.3% ,变化范围 -14.9% — -18.3% ; C 铜矿 3 件样品 δS^{34} 平均值为 -36.17% ,变化范围 -35.4% — -36.9% ;团山铜矿 1 件样品 δS^{34} 为 -27.6% 。上述三个含硫化物显微菌群的矿床均以轻硫同位素占绝对优势,充分说明可能是由于生物分馏所

造成的。

现代沉积研究表明,早期成岩所发生的 H_2S 主要是由厌氧细菌提供的。如黑海 99.4—99.6% 的 H_2S 是由硫酸盐还原细菌产生的。

显微莓状硫化物中的铁主要来自沉积层本身。下述资料表明沉积层中有足够的铁可供生物 H_2S 还原: 团山含矿岩系砾岩平均 $TFe2.44\%$ 、砂岩平均 $TFe2.22\%$ 、粉砂岩平均 $TFe3.34\%$ 、泥岩平均 $TFe4.07\%$ 、泥灰岩平均 $TFe3.16\%$ 。九曲湾含矿岩系砂岩和粉砂岩平均含 $TFe3.80\%$ 。如果这些铁在早期成岩阶段有半数能被厌氧细菌所释放的 H_2S 还原,那么携带贱金属离子的溶液交代这种黄铁矿是足以形成品位 1% 以上的贱金属矿石的。

现代沉积研究表明,显微莓状黄铁矿主要形成于早期成岩阶段,是一种碱性还原介质中的自生矿物。与显微莓状黄铁矿相伴随的还有分散浸染分布的不规则状黄铁矿。

黄铁矿显微莓群除产于深灰色泥岩和粉砂岩外,亦可见于深灰色砂岩和含砾砂岩。个别情况见于矿物解理和岩石裂隙中。

作者对从显微有机化石途径解释黄铁矿显微莓群成因的种种困难前面已述及了,认为这种可能性不大。作者倾向于硫酸盐还原细菌所释放出的 H_2S 还原沉积层中的 $Fe(OH)_3$, 开始形成粉末状的非晶质硫化铁,我国许多地质年代较新的沉积层中都可见到这种粉末状的硫化铁。这种初始的硫化铁很不稳定,在少许氧的参与下,将发生硫化作用,

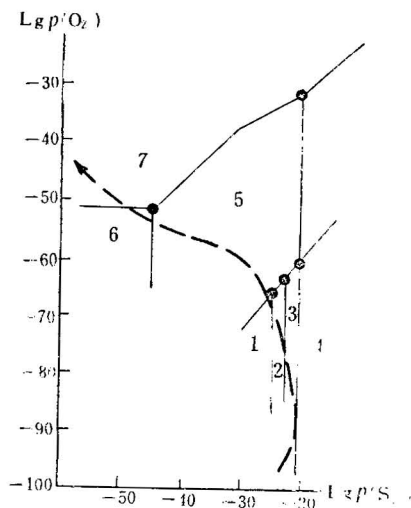


图 9* 设想在 25°C、1 个大气压下,铁铜硫化物和氧化物显微莓群在 O_2 和 S_2 分压图解上演化的总趋势(箭头的指向)

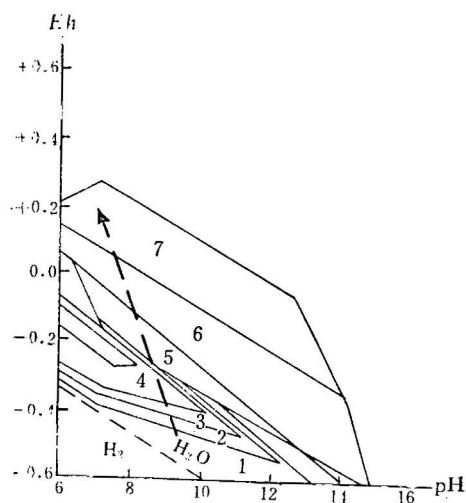


图 10 设想在 25°C、1 个大气压下,携带铜等离子的溶液与黄铁矿显微莓群作用,铜铁硫化物和氧化物显微莓群演化的总趋势。如箭头的指向,反应初始 $pH8-9, Eh-0.3-0.4$ (此时相当硫酸盐还原细菌发育最盛的物理化学条件);反应末期 $pH6-7, Eh+0.2$

图 9 和图 10 演化阶段: 1-莓粒内晶粒为黄铁矿,晶间交代基质为黄铜矿; 2-莓粒内晶粒为黄铁矿,晶间交代基质为斑铜矿; 3-莓粒内晶粒为黄铁矿,晶间交代基质为蓝辉铜矿或辉铜矿; 4-莓粒内晶粒为黄铁矿,晶间交代基质为铜蓝; 5-辉铜矿和蓝辉铜矿假象显微莓群,有时具有赤铁矿边; 6-自然铜和赤铁矿组合; 7-赤铜矿和赤铁矿组合

* 图 9 和图 10 系根据 R. M. 加雷尔原图简化编制

盐转变成硫化氢,它们与沉积层中有效铁结合,生成大量细分散浸染状黄铁矿,这就是早期成岩阶段生成的铜等贱金属固定剂。在成岩期和成岩期后,沉积层中只要有携带铜等贱金属离子的溶液活动,必将与沉积层中黄铁矿发生反应,从而使富含黄铁矿的同生还原层发生铜等贱金属矿化。上述设想进一步得到硫同位素的实验资料证实,说明矿石中的硫源是由于生物分馏的结果。如前所述,由于携带铜等贱金属离子的溶液与黄铁矿等贱金属固定剂的反应是在氧化电势和酸度增强的总趋势下进行的,故随着它们之间的交代反应的推演,大量的铜铁硫化物和铜硫化物免不了将受到进一步氧化。最后,形成以自然铜为主(只残存少量铜硫化物)的矿石。

德国曼斯菲尔德含铜页岩产于二迭系下镁灰统中,含矿层为泥灰质和沥青质黑色页岩,故一般称之“含铜页岩”。矿层下部为红层。金属矿物垂直分带清楚,底部为辉铜矿和斑铜矿带,向上为黄铜矿和黄铁矿带,再向上是闪锌矿、方铅矿和黄铁矿带。作者将斯考顿^[2]从深成交代作用出发所作的“显微假象记录”与团山和C铜矿加以对比,发现斯考顿所记录的所谓斑铜矿、辉铜矿以及少量黄铜矿和方铅矿显微假象,正是假象显微莓群,它们都是交代黄铁矿显微莓群的结果。这样,我们拟提出另一种设想来代替斯考顿的深成交代作用,亦即早期成岩阶段曼斯菲尔德黑色页岩在硫酸盐还原细菌作用下首先形成4—20微米的显微莓状和其他不规则状黄铁矿同生层,然后来自下部杂色岩系的、循环的携带铜等贱金属离子的交代溶液作用于黄铁矿同生层而成矿。

著名的澳大利亚早元古代芒特艾沙铅锌铜贱金属页岩的成因与曼斯菲尔德含铜页岩极其相似。它的黄铁矿显微莓群和多种贱金属硫化物假象显微莓群在前文^[2]中都有描述。只不过斯考顿得出的成矿结论是深成交代;而作者则认为是同生的黄铁矿,成岩期和成岩期后的贱金属矿化,矿质不是来自深成岩浆,而是来自杂色岩系本身。

美国白松层控铜矿矿化主要产于前寒武纪诺恩苏奇页岩底部20—50英尺内,下伏铜港砾岩的上部局部矿化。诺恩苏奇页岩按金属矿物的分布划分三部分:下部辉铜矿,少量自然铜、斑铜矿和黄铁矿;中部斑铜矿和黄铜矿,少量辉铜矿和黄铁矿;上部黄铁矿。阿利纳克等^[12]报导过诺恩苏奇页岩中的辉铜矿显微莓群,他们认为是原生物成因的。作者将他们的材料与C铜矿辉铜矿假象显微莓群作比较,表明它们是极其相似的。因此作者认为阿利纳克等报导的辉铜矿显微莓群仍是黄铁矿显微莓群的假象。并由此推论,白松铜矿成矿机理可能与我国团山、C铜矿和九曲湾以及德国曼斯菲尔德相类似。

C铜矿含矿层中富含有机体碎片和沥青质,由此许多人强调有机吸附对成矿的重要作用,甚至将该矿床划为炭质吸附砂岩型铜矿。我们从矿石的光片研究发现,大量的辉铜矿、蓝辉铜矿、斑铜矿和黄铜矿都呈显微莓状和各种结晶状黄铁矿的假象存在。因此,作者认为有机质的重要作用主要在于滋生硫酸盐还原细菌,而并非直接吸附铜质,铜等贱金属仍然主要由黄铁矿和游离的 H_2S 固定的。

结 语

显微莓群是确定层控铜矿的重要标志之一,但不是所有层控铜矿都有显微莓群产出。这里就提出了问题。即怎样的物理化学条件适于或不适于它们的形成?这还有待今后进一步研究。在许多产有黄铁矿显微莓群的光片上。作者看到同时伴生着同期形成的其他

结晶形态的黄铁矿以及后期多次叠加的黄铁矿。由此可见, 显微莓状黄铁矿仅仅是早期成岩阶段的自生矿物的形式之一, 而不是唯一的形式。前人^[1]研究红海淤泥中不含黄铁矿显微莓群, 认为可能是由于 pH 太低造成的。作者根据矿物共生组合推测, 适度的碱性条件 (pH 8—9) 无疑对形成硫化物显微莓群是有利的。如作者发现当白铁矿大量地代替黄铁矿时, 显微莓状构造就消匿了。所有硫化物显微莓群都产于沉积作用还原带已经无容置疑, 但适于它们形成的 Eh 范围目前尚研究得很少。在同一个矿床中, 往往显微莓群主要发育于粒级较细的岩石中。可见, 岩石的孔隙度和孔隙的大小也可能对显微莓群的形成有影响。

尽管不是所有层控铜矿都产显微莓群, 但是可以预料显微莓群在这类矿床中分布是相当普遍的。通过对显微莓群的研究, 必将有助于解决这类矿床的成因、成矿条件和找矿标志等一系列问题。

参 考 资 料

- [1] Rust, G. W. 1935 Colloidal primary copper ores at Cornwall mines, southeastern Missouri. Jour. Geol., Vol. 43, No. 4, pp. 398—426.
 - [2] Schouten, C. 1946 Some notes on micro-pseudomorphism. Econ. Geol., Vol. 41, No. 4, pp. 348—382.
 - [3] Love, L. G. and Zimmerman, D. O. 1961 Bedded pyrite and micro-organisms from the Mount Isa shale. Econ. Geol., Vol. 56, No. 5, pp. 873—896.
 - [4] Love, L. G. and Amstutz, G. C. 1966 Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga shale and Rammelsberg Banderz. Fortsch. Mineral, Vol. 43, No. 2, pp. 273—309.
 - [5] Amstutz, G. C., Love, L. G., Park, W. C., Schot, E. H. 1967 Orientation of framboidal pyrite in Shale. Mineral. Deposita, Vol. 1, No. 4, pp. 317—321.
 - [6] Love, L. G. 1967 Early diagenetic iron sulphide in recent sediments of the Wash (England). Sedimentology, Vol. 9, No. 4, pp. 327—352.
 - [7] Berner, R. A. 1969 The synthesis of framboidal pyrite. Econ. Geol., Vol. 64, No. 4, pp. 383—384.
 - [8] Farrand, M. 1970 Framboidal sulphides precipitated synthetically. Mineral. Deposita, Vol. 5, No. 3, pp. 237—247.
 - [9] Trudinger, P. A., Lambert, I. B. and Skyring, G. W. 1972 Biogenic sulfide ores: A feasibility study. Econ. Geol., Vol. 67, No. 8, pp. 1114—1127.
 - [10] Loughheed, M. S. and Mancuso, J. J. 1973 Hematite framboids in the Negaunee iron formation, Michigan: Evidence for their biogenic origin. Econ. Geol., Vol. 68, No. 2, pp. 202—209.
 - [11] Sweeney, R. E. and Kaplan, I. R. 1973 Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. Econ. Geol., Vol. 68, No. 5, pp. 618—634.
 - [12] Alyanak, N. and Vogel, T. A. 1974 Framboidal chalcocite from White Pine, Michigan. Econ. Geol., Vol. 69, No. 5, pp. 697—703.
 - [13] Massaad, M. 1974 Framboidal pyrite in concretions. Mineral. Deposita, Vol. 9, No. 1, pp. 87—89.
 - [14] Скрипченко Н. С., Лыткин В. А. 1969 Структура и генезис «Оруденелых бактерий». Доклады Академии Наук СССР, Том 188, № 5.
- (内部参考资料从略)

FRAMBOIDS OF STRATA-BOUND COPPER ORES AND THEIR GEOLOGICAL SIGNIFICANCE

Tong Qun

Abstract

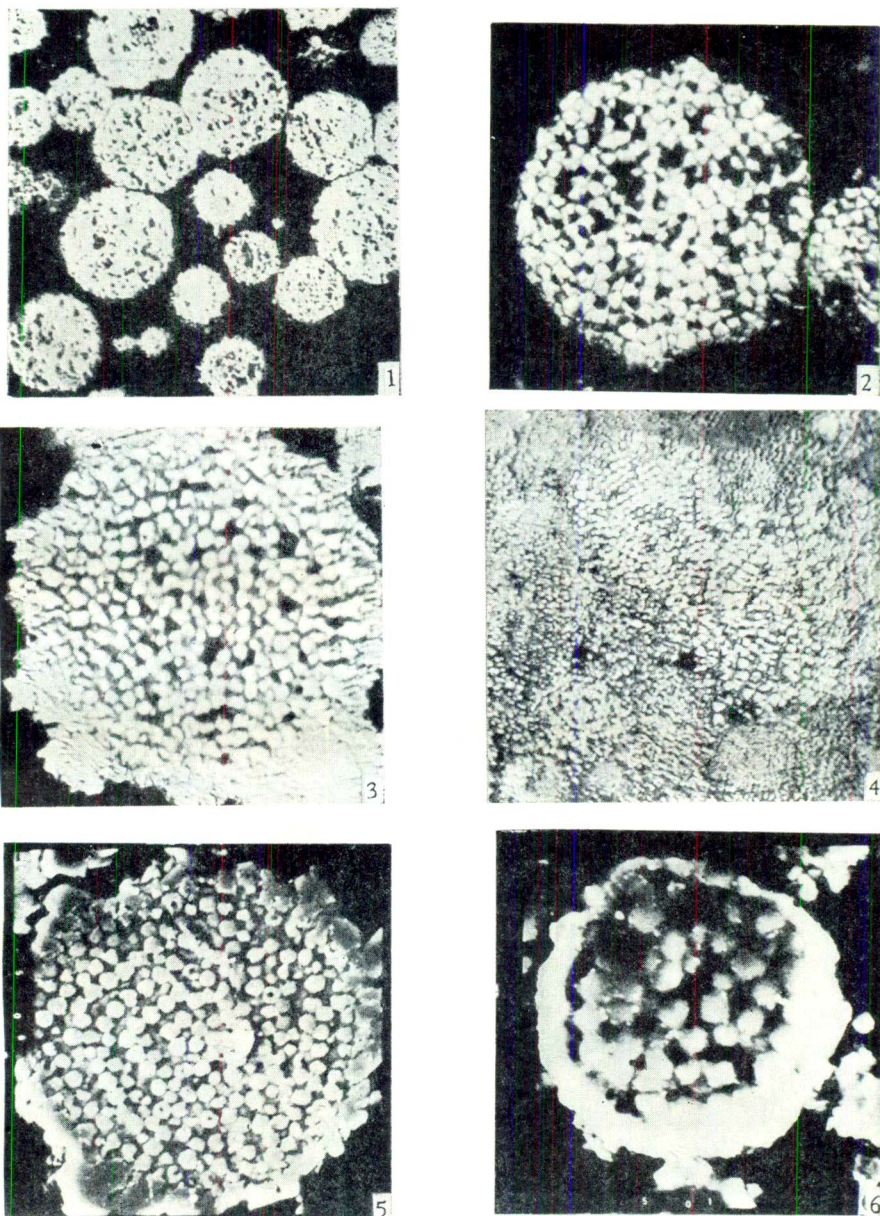
In several strata-bound copper ores of S. China, there occurs a variety of sulfide framboids and framboidal pseudomorphs, all of them being framboidal aggregates measuring 1—100 micron in diameter. A fairly detailed study of samples collected from three mining districts, reveals that pyrite framboids only are of primary origin, whereas the other sulfide framboids such as chalcopyrite, bornite, digenite, chalcocite etc. appear as pseudomorphs of pyrite framboids.

Under the influence of geologic processes, pyrite framboids could easily be replaced by base metal ions and other components. Pyrite crystals within the framboids are clearly visible without resorting to artificial corrosion, while base metal sulfide and other replacing components fill in the interstices between pyrite crystals. As replacement increases in intensity, the inner pyrite crystals are gradually replaced, leaving only at times secondary margins which mark the framboid outline. Ultimately the secondary margins are also replaced, resulting in a variety of pseudomorphs.

The author holds that the framboidal sulfide derived its sulphur biogenetically, as proved by S isotopes which show a predominance of light S isotopes and δS^{34} varying between +0.2 and -36.17‰, while the iron of framboidal sulfide was derived in situ from variegated rocks. During the early stage of diagenesis, H_2S released by sulfate reducing bacteria in the syngenetic reducing bed combined with efficient iron to form powdery non-crystalline iron sulfide, which being unstable was transformed under oxidation and sulphurization into the original homogeneous framboidal pyrite, i.e. the initial pyrite framboids. During diagenesis and post-diagenetic metallogenesis, certain solutions carrying Cu, Pb, Zn, Hg, Ag, Ni, Co, Se, Fe, Cd ions under the influence of increasing Eh and pH replaced pyrite framboids to form a series of base metal framboidal pseudomorph.

图 版 II 说 明

- II-1 蓝辉铜矿(浅蓝灰色)和经蓝辉铜矿轻微交代的黄铁矿(黄白色)显微莓群。×600, 反光油浸下摄, 湖南C铜矿。
- II-2 蓝辉铜矿(浅蓝灰色)颗粒中保存着交代不完全的黄铁矿(黄白色)显微莓群, 蓝辉铜矿颗粒的外围环绕着黄铁矿次生边。×600, 反光油浸下摄, 湖南C铜矿。
- II-3 和 II-4 黄铜矿(浅黄铜色)颗粒中保存着假像显微莓群, 它们的外部环带为斑铜矿(玫瑰色), 这种环带相当于次生边。×1050, 反光油浸下摄, 云南团山。
- II-5 黄铜矿(深黄铜色)颗粒中保存着未被交代的黄铁矿(黄白色)显微莓群。×600, 反光油浸下摄, 云南团山。
- II-6 假像斑铜矿(玫瑰色)显微莓群。×600, 反光油浸下摄, 湖南C铜矿。
- II-7 假像辉铜矿(灰色)、蓝辉铜矿(蓝灰色)和斑铜矿(玫瑰色)显微莓群。×600, 反光油浸下摄, 湖南C铜矿。
- II-8 和 II-9 假像铜蓝和黄铜矿显微莓群。在单偏光油浸下, 铜蓝在垂直方向上分别呈现紫玫瑰色(II-8)和深火红色(II-9)。×1050, 反光油浸下摄, 云南团山。
- II-10 假像蓝辉铜矿(蓝灰色)显微莓群, 注意下部的蓝辉铜矿颗粒中保存着带有赤铁矿(灰白色)环带的假像显微莓粒。×1050, 反光油浸下摄, 湖南九曲湾。
- II-11 蓝辉铜矿(蓝灰色)颗粒中保存着带有赤铁矿灰白色环带的假像显微莓粒。×1050, 反光油浸下摄, 湖南九曲湾。
- II-12 半自形的自然铜(黄铜色)颗粒。×450, 反光油浸下摄, 湖南九曲湾。



- I-1 黄铁矿显微莓群，均质球形，切面显示许多不规则的孔穴，为早期成岩阶段自生矿物。 $\times 450$ ，反光油浸下摄，云南团山。
- I-2 黄铁矿显微莓粒经浓硝酸浸蚀 15 秒而成，显示出莓粒内部由黄铁矿晶粒组成，晶粒之间充填着少量粘土质、碳酸盐等，无外膜，亦无次生加大边。 $\times 1050$ ，反光油浸下摄，云南团山。
- I-3 黄铜矿交代黄铁矿显微莓粒，莓粒内的晶粒仍为黄铁矿，晶间基质和次生边已为黄铜矿(稍暗的)。右下角有两个小的显微莓粒已被交代成假像黄铜矿显微莓，它们外部的黄铁矿(亮的)次生边隐约可见。 $\times 1050$ ，反光油浸下摄，云南团山。
- I-4 密集的黄铁矿显微莓群被蓝辉铜矿交代，残存的黄铁矿晶粒(亮的)在蓝辉铜矿(稍暗的)中呈有序或无序排列。 $\times 1050$ ，反光油浸下摄，湖南 C 铜矿。
- I-5 经辉铜矿轻微交代的黄铁矿显微莓粒，内部黄铁矿(亮的)晶粒作有序排列，晶间基质为辉铜矿(稍暗的)。 $\times 2400$ ，扫描电镜下摄，湖南 C 铜矿。
- I-6 经蓝辉铜矿强烈地交代的黄铁矿显微莓粒，内部黄铁矿(亮的)晶粒所剩无几，外部有很厚的黄铁矿(亮的)次生加大边，晶间基质为蓝辉铜矿(黑的)。 $\times 2000$ ，扫描电镜下摄，湖南 C 铜矿。

