# 中一低温水热条件下黄铁矿与 Cu(I)—Cl 相互作用机制研究

张阳,蔡元峰

南京大学内生金属成矿机制研究国家重点实验室,南京大学地球科学与工程学院,南京,210046

内容提要:在诸如沉积型层状铜矿、浅成低温热液型矿床、与火山岩有关的块状硫化物矿床等中常出现黄铁矿、铜(铁)硫化物、铁氧化物等矿物的共生现象,研究这些矿物组合的形成机制对于认识这一系列矿床中矿石矿物的成因具有重要意义。本文以矿物一流体相互作用伴随物质溶解一再沉淀为理论基础,在水热条件下,以黄铁矿为初始矿物,Cu(I)—CI为溶液中 Cu 的形态,通过设置不同的 pH、反应温度、Cu(I)—CI浓度研究了这些矿物组合的形成规律。实验结果表明:①黄铜矿、斑铜矿等铜铁硫化物主要出现在弱酸性环境中,蓝辉铜矿等铜硫化物可出现在弱碱性环境中;②温度较低时(约100℃)黄铁矿主要转变为赤铁矿等铁氧化物。不同实验条件下形成的矿物组合与已知矿床中发现的矿物组合具有高度的相似性,因此可以用特定矿物组合的实验条件模拟和反演矿床形成的物理化学环境。

关键词:黄铁矿;水热实验;铜铁硫化物交代产物;溶解一再沉淀耦合机制

黄铜矿、斑铜矿等铜铁硫化物以及铜蓝、辉铜 矿、蓝辉铜矿等铜硫化物是自然界分布最广泛的含 铜硫化物矿物,也是世界上铜资源的主要来源。在 含铜砂页岩型矿床(胡煜昭等,2013;李金春,2009; 刘家军等,2000)、含铜碳酸盐岩型矿床(Ruan Huichu et al., 1991)等层状铜矿以及浅成低温热液 矿床中(林元鑫,2012;陈可等,2013;郭维民等, 2011; 刘玄等,2015),常出现铜(铁)硫化物与赤铁 矿等铁氧化物或(和)黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿等 铁硫化物紧密共生的现象;这些矿物的部分组合在 矿床中,如:与火山岩有关的块状硫化物矿床(Ruiz, 2002)、铁氧化物铜金矿床(李泽琴等,2002)、砂卡 岩型铜矿(张智宇等,2010)等以及一些热液型铁矿 (洪为,2012)中也普遍出现。从矿物学角度,通过 相关实验对这些矿物组合出现的温度范围及流体物 化性质的研究,有助于增进对于此类矿床成因的理 解(Zhao Jing et al., 2014a, 2014b; Qian Gujie et al., 2010)。热液体系中,这些矿物常从含铜热液中直 接沉淀或经"水岩反应"而形成,很多科学家为揭示 这些矿物共生组合的形成过程和形成机理开展了大 量的实验研究。实验研究主要在以下几方面展开:  从溶液中直接结晶形成黄铜矿等铜(铁)硫化物 (Roberts,1963);②铜硫化物、斑铜矿等与Fe<sup>2+</sup>或 Fe<sup>3+</sup>作用形成黄铜矿(Schowten,1934; Dutrizac et al.,1970);③铁的单硫化物与含铜溶液相互作用 (Cowper et al.,1989; Elliot et al.,2011);④以铁氧 化物为初始物质水热合成铜铁硫化物(Zhao Jing et al.,2014a)。

上述学者所做实验研究表明,赤铁矿等铁氧化物以及磁黄铁矿等铁的单硫化物可与含铜热液相互作用而转变为铜(铁)硫化物。然而,天然产出的铜(铁)硫化物虽然可与磁黄铁矿、赤铁矿、磁铁矿等共生,但与黄铁矿的共生更为普遍(Richard et al., 1994)。黄铁矿是自然界分布最广泛的硫化物矿物之一,广泛存在于地质作用的各种产物之中,并且磁铁矿、赤铁矿、磁黄铁矿等矿物在一定的条件下也可以转变为黄铁矿(Qian Gujie et al.,2010,2011)。在层状铜矿床中,矿石结构的特征表明一些铜(铁)硫化物是由于含铜热液对植物或黄铁矿交代形成的(Rose,1976;刘家军等,2001)。而据Rose(1976)调查,辉铜矿等交代黄铁矿的现象更加普遍地被很多研究者报道(Rogers,1916; Bastin, 1933; Bulter,

注:本文为国家自然科学基金资助项目(编号:41272055)的成果。

收稿日期:2015-06-16;改回日期:2015-12-13;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2016.04.016 作者简介:张阳,男,1989 年生。矿物学、岩石学、矿床学在读研究生。Email:zhangyangmineral@163.com。通讯作者:蔡元峰,男,1971 年 生。教授。Email:caiyf@nju.edu.cn。

1938; Brown, 1971; Woodward et al., 1974)。尽管如 此,黄铁矿向铜(铁)硫化物的转变机理还需要更细 致的实验研究进行揭示。Rickard 等(1994) 在温度 小于 200℃、pH = 3~4.5 的条件下,进行黄铁矿与 硫酸铜溶液反应,在产物中发现了黄铜矿,但反应缓 慢。结合 Cowper 等(1989)的实验结果,他们认为 在低温同沉积或成岩阶段、黄铁矿化之前,黄铜矿是 通过磁黄铁矿等铁的单硫化物与铜离子相互作用形 成的;在较高的温度下,由表面化学反应控制的黄铁 矿与铜离子相互作用速率要高于由扩散机制控制的 铁的单硫化物与铜离子的相互作用速率。并提出在 250℃以上,黄铜矿是通过黄铁矿与铜离子相互作用 形成的。华明等(2004)在较大温度范围(150~ 450℃)通过氯化铜溶液和黄铁矿的作用,在黄铁矿 表面得到一些富铜的矿物相,认为黄铁矿是铜富集 沉淀的地球化学障。我们注意到上述学者的实验中 所使用的均为正二价铜离子。

热液成矿过程中,铜常以 Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>等氧化态 的形式存在于流体中,并以金属络合物的形式在流 体中运移(Liu Weihua et al., 2005)。已有研究表 明,在溶液中,Cu<sup>+</sup>易于与Cl<sup>-</sup>、HS<sup>-</sup>、AC<sup>-</sup> (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)等离子络合而稳定存在(Mei Yuan et al., 2013, 2014; Applegarth et al., 2013; Zajacz et al. ,2011; Etschmann et al. ,2010; Berry et al. ,2009; Liu Weihua et al., 2001, 2002)。而在热液条件下, 铜主要以 Cu<sup>+</sup>的各种络合形态存在(Mavrogenes et al., 2002; Brugger et al., 2007; Mei Yuan et al., 2013)。针对各类型铜矿中流体包裹体的研究表 明,Cl<sup>-</sup>是组成流体包裹体最重要的组分之一 (Barnes, 1979)。很多实验研究也表明, 一些含铜矿 物,如辉铜矿、赤铜矿、黄铜矿等,在含氯离子的溶液 中可分解释放出 Cu<sup>+</sup>并与溶液中 Cl<sup>-</sup>结合,以铜氯 络合物的形式存在于流体中(Mountain et al., 1999; Liu Weihua et al. ,2001; Cai Yuanfeng et al. ,2012) o 因此,Cu(I)—Cl络合物可能是铜在流体中存在的 重要形态(Rose, 1976; Haynes et al., 1987; Sverjensky, 1987; Mountain et al., 1999; Liu Weihua et al.,2001,2005).

矿物和流体相互作用过程发生于反应界面处, 理解两者相互作用的过程,可提升人们对于元素循 环、同位素分馏等过程的认识(Putnis et al.,2013)。 矿物和流体相互作用过程中,伴随着不稳定矿物的 溶解和稳定矿物的沉淀,此过程又必然伴随元素的 迁移和沉淀(Putnis et al.,2007; Putnis,2009)。因 此,理解矿物-流体相互作用过程中溶解-再沉淀 现象将有助于人们对于矿床形成和改造的认识 (Zhao Jing et al., 2014a, 2014b; Qian Gujie et al., 2010,2011,2013;Xia Fang et al.,2009)。沉积型层 状铜矿、浅成低温热液矿床等一系列矿床中常可见 到铜铁硫化物、铜硫化物交代黄铁矿的现象。上已 论述,铜氯络合物尤其是 Cu(I)—Cl 络合物可能 是流体中铜非常重要的形态。而针对铜氯络合物与 黄铁矿作用的实验很少被涉及。本文尝试从矿物一 流体相互作用过程中溶解一再沉淀的角度,研究反 应温度、反应时间、pH、Cu<sup>+</sup>浓度对 Cu(I)—Cl 络 合物与黄铁矿相互作用的影响,并通过对产物物相、 精细结构等方面的分析,阐明矿物一流体相互作用 机制和反应机理。这对查明和理解铜(铁)硫化物 形成条件以及流体中 Cu(I)—Cl 络合物在铜矿化 过程中所扮演的角色具有重要意义。

# 1 实验材料和方法

#### 1.1 实验材料

黄铁矿虽然可出现在各种地质过程中,但不同 地质过程中的黄铁矿只是其形态和某些微量元素有 所差异,其晶体结构和主量元素的含量变化不大,因 此实验中没有采用特定产地的黄铁矿进行实验。实 验中所使用的黄铁矿为棱长约1.5 cm、呈立方体晶 形的单晶体。经粉末 X 射线衍射仪(XRD)检测发 现除黄铁矿外没有其他矿物相,但在扫描电子显微 镜(SEM)下发现有少量的石英。电子探针显微分 析(EPMA)检测其平均成分为 Fe1.03 S2(19 个点均 值)。实验前使用金刚石慢速锯将黄铁矿切割成棱 长1.2~1.5 mm 的立方体,规则的外形有助于记录 和对比实验过程中其形貌和尺寸的变化;将切好的 立方体黄铁矿先进行超声清洗,再用去离子水清洗 三次,然后放入无水乙醇中密封储存以防止其氧化。 实验中使用的试剂均为分析纯,包括:CuCl<sub>(s)</sub>、  $NaCl_{(s)}$ ,  $CH_3COOH_{(1)}$ ,  $CH_3COONa_{(s)}$ ,  $NaOH_{(s)}$ , H<sub>3</sub>BO<sub>3(s)</sub>等。由于CuCl 较容易被氧化,使用前进行 了纯化并避氧、避光保存。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 pH 缓冲液的配制和 pH 的测量

实验中使用的 pH 缓冲液见表 1, pH 缓冲液制 备遵循先计算后配制的原则。配制 pH 缓冲液所使 用的二次水在使用前进行了 30 min 的 N<sub>2</sub> 吹扫, 以 最大程度的除去其内部的 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。配制完成后 立即放入充满N<sub>2</sub>的手套操作箱, 使用预先校准的

表 1 pH 缓冲溶液组分一览表 Table 1 Composition of buffer solutions

编码	$\mathrm{pH}_{\mathrm{25}^{\circ}\mathrm{C}}$		47 () (		
	计算值 <sup>a</sup>	测量值 <sup>b</sup>	组介(moi/kg)		
А	A 3.87 3.82		$0.\ 16 \mathrm{CH}_3 \mathrm{COOH} + 0.\ 04 \mathrm{CH}_3 \mathrm{COONa} + 1 \mathrm{NaCl}$		
В	5.73	5.71	0.01 $CH_3COOH + 0.19 CH_3COONa + 1 NaCh$		
С	8.11	8.15	$0.\ 16\mathrm{H}_{3}\mathrm{BO}_{4} + 0.\ 04\mathrm{NaOH} + 1\mathrm{NaCl}$		

注:① pH 计算值采用软件 Geochemist's workbench 学生版本(Bethke, 2008)完成;② pH 测量值的误差是±0.01。

Note: (1) The pH values were calculated by Geochemist's Workbench student edition(Bethke, 2008); (2) Errors for the measured pH values are  $\pm 0.01$ 

pH 计测量, pH 计型号为 KL-03, 自动温度补偿, 精 度为 0.01。采用上海雷磁生产的邻苯二甲酸氢钾  $(pH_{25\tau} = 4.00)$ 、混合磷酸盐 $(pH_{25\tau} = 6.86)$ 、四硼 酸钠 $(pH_{25\tau} = 9.18)$ 三种标准 pH 缓冲溶液对 pH 计 进行校准。由于实验使用的氯化钠浓度较高, 会对 溶液中离子活度产生一定影响, 因此在配制含氯化 钠的 pH 缓冲溶液时, 直接添加氯化钠并使其浓度 达到 1 mol/kg, 初始酸度即为测定的、考虑了氯化钠 潜在影响的 pH。在本文以下论述中, 如无特别指 出, 所指的 pH 均为起始测定值。

## 1.2.2 水热实验

详细的水热实验方案见表2。实验中设定三个 温度,由低到高分别为100℃、150℃、200℃。实验 在内衬有聚四氟乙烯(PTFE)的不锈钢反应釜中进 行,反应釜放置在预先设置好相应反应温度和不同 反应时间的烘箱中(精度:±0.5℃)进行水热实验。 聚四氟乙烯管容积为9 mL,实验前先向聚四氟乙烯 管中分别加入相应质量纯化后的 CuCl 粉末和一颗 切好的立方体黄铁矿,随后加入6 mL 相应的 pH 缓 冲溶液,旋即密封于不锈钢反应釜中。上述操作在 充满 N2 的手套操作箱中完成。然后,将反应釜放入 设置特定温度和特定时间的烘箱中进行水热反应。 实验结束后取出反应釜,将反应釜轻轻倒立并在冷 水中淬火15 min。立方体黄铁矿会由于管内气压而 贴合在管底,这样可以分离产物与溶液尽量减少淬 火过程的矿物与溶液的反应。最后取出黄铁矿,先 后用去离子水和无水乙醇各清洗三次,自然晾干,观 察立方体黄铁矿颜色和形貌的变化。实验中通过手 套操作箱排除了氧气对实验的干扰,实验条件为偏 还原环境,未对体系氧逸度进行缓冲控制。实验压 力为相应温度流体的饱和蒸汽压,纯水在相应温度 的饱和蒸汽压(见表 2)作为参照(华彤文等,  $2005^{476} - 476$  )

## 1.2.3 分析仪器和方法

反应结束后,对产物进行了相关分析测 试。采用电子探针显微分析仪(EPMA)、扫 描电子显微镜(SEM)、粉末 X 射线衍射仪 (XRD)、激光拉曼探针仪(LRM)等对反应 产物的成分、形貌、物相等进行分析。测试均 在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家 重点实验室完成。

本次研究的 XRD 测试在日本理学 D / MAX-Ⅲa 型固定靶粉末 X 射线衍射仪上完

成。对反应后立方体黄铁矿进行扫描电子显 微镜(SEM)元素分析,采用的 SEM 型号为 JEOM-6490,配有能量色散 X 射线谱仪(EDS)。将立方体 黄铁矿用环氧树脂包埋、切片、抛光、超声清洗、喷碳 进行背散射电子图像(BSEI)分析。样品化学成分 分析采用 JEOL JXA-8100M 型电子探针,加速电压 为 15 kV、电子束电流为 20 nA。采用型号为 Renishaw RW2000 拉曼探针分析仪对反应后产物进 行微区物相分析,激发波长为 514.5 nm、扫描范围 为 200~2000 cm<sup>-1</sup>。

2 实验结果

表 2 实验条件 Table 2 reaction condition

编号	黄银	失矿 重量(g)	pH 缓 冲溶 液编 号	温度 (℃)	水的饱 和蒸汽 压 (kPa)	CuCl (mg)	反应 时间 (d)
Py01	Cub	0.0076	A	150	475.7	60	25
Py02	Cub	0.0076	В	150	475.7	60	25
Py03	Cub	0.0068	A	150	475.7	60	3
Py04	Cub	0.0079	A	150	475.7	60	7
Py05	Cub	0.0082	A	150	475.7	60	15
Py06	Cub	0.0074	A	150	475.7	30	25
Py07	Cub	0.0088	A	150	475.7	90	25
Py08	Cub	0.0070	A	100	101.3	60	25
Py09	Cub	0.0077	В	100	101.3	60	25
Py10	Cub	0.0095	A	200	1553.6	60	25
Py11	Cub	0.0099	В	200	1553.6	60	25
Py12	Cub	0.0066	C	150	475.7	60	25
Py13	Cub	0.0084	C	200	1553.6	60	25

注: "Cub"指切割成的立方体状黄铁矿; "A"指 pH = 3.82 的乙酸盐 pH 缓冲溶液; "B"指 pH = 5.71 的乙酸盐 pH 缓 冲溶液; "C"指 pH = 8.15 的硼酸盐 pH 缓冲溶液 Note: "Cub" stands for cubic-cut pyrite; "A" stands for acetate buffer solution, pH = 3.82; "B" stands for acetate buffer solution, pH = 5.71; "C" stands for borate buffer solution, pH = 8.15



#### 图 1 黄铁矿切片抛光面背散射电子图像(BSEI)

Fig. 1 Backscattered electron images (BSEI) on polished section of pyrite

(a)反应前黄铁矿边界情况;(b) Py02,反应条件:T=150℃、pH=5.71、t=25d。图示可见黄铁矿先转变为黄铜矿,其后黄铜矿再转变为 斑铜矿的现象,黄铜矿内部出现团块状斑铜矿;(c) Py08,反应条件;T=100℃,pH=3.82、t=25d。图示可见黄铁矿沿{100}方向溶解并沉 淀为赤铁矿,黄铁矿和赤铁矿之间有较大间隙;(d) Pv12,反应条件:T=150℃,pH=8.15,t=25d。图示可见,黄铁矿转变为蓝辉铜矿,蓝 辉铜矿边部有赤铁矿产生;(e) Py01,反应条件;T=150℃、pH=3.82、t=25d。图示可见黄铁矿转变为赤铁矿,赤铁矿又转变为斑铜矿的 现象,黄铁矿和赤铁矿之间有较大空隙,产物粗糙多孔;(f) Pv11,反应条件:T=200℃、pH=5.71、t=25d。图示可见,黄铁矿先转变为黄 铜矿,黄铜矿又可被斑铜矿取代;(g) Py10,反应条件:T=200℃、pH=3.82、t=25d。图示可见黄铁矿先被替代为黄铜矿,再被替代为斑铜 矿并且斑铜矿外边界有赤铁矿产生。黄铁矿和黄铜矿之间以及黄铜矿与斑铜矿之间有突变反应界面,产物出现较少孔洞;(h) Py13,反应 条件:T=200℃、pH=8.15、t=25d。图示可见黄铁矿转变为蓝辉铜矿,在蓝辉铜矿的边部有赤铁矿产生,蓝辉铜矿较好保留了黄铁矿外形 (a) The pyrite before reaction; (b) Py02, the pyrite is replaced by chalcopyrite then by bornite with cloddy bornite spread over holes in chalcopyrite. The experiment condition is: T = 150 °C, pH = 5.71, t = 25 d. (c) Py08, hematite precipitates after pyrite dissolving along {100} with large gaps between pyrite and hematite. The experiment condition is:  $T = 100 \,^{\circ}\text{C}$ , pH = 3.82,  $t = 25 \,^{\circ}\text{d}$ . (d) Py12, digenite replaces pyrite with hematite outside. The experiment condition is: T = 150 °C, pH = 8.15, t = 25 d. (e) Py01, the pyrite is replaced by hematite and then by bornite with large gap between pyrite and hematite. There are holes in products. The experiment condition is  $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , pH = 3.82,  $t = 25 \text{ }^{\circ}\text{d}$ . (f) Py11, pyrite is replaced by chalcopyrite and then by bornite. The experiment condition is  $T = 200 \,^\circ \text{C}$ , pH = 5.71,  $t = 25 \,^\circ \text{d}$ . (g) Py10, the pyrite is first replaced by chalcopyrite and then by bornite with hematite spread over outside of bornite. There is a sharp reaction front either between pyrite and chalcopyrite or between chalcopyrite and bornite. Few pores are present in the product. The experiment condition is: T = 200 °C, pH = 3.82, t = 25 d. (h) Py13, with shape preserved, pyrite is replaced by digenite and there are some hematites spread over outside of digenite. The experiment condition is: T = 200 °C, pH = 8.15, t = 25 d

黄铁矿在不同温度和不同酸碱度溶液中经历不同时长的反应后,其产物的种类和数量均有一定差异。产物的种类主要有黄铜矿、斑铜矿、蓝辉铜矿、斜方蓝辉铜矿、赤铁矿和磁铁矿等。其中赤铁矿在各种温度和 pH 的溶液中均有出现,在温度低的反应中出现更多,且多粘附在反应容器的管壁和管底; 而铜、铁硫化物的出现顺序是黄铜矿、斑铜矿、斜方 蓝辉铜矿和蓝辉铜矿。

### 2.1 赤铁矿的形成

在所有的实验中均发现有赤铁矿生成。在温度 为 100 ℃以及温度为 150 ℃且 pH = 3.82 的实验 中,可发现黄铁矿直接转变为赤铁矿,并且两者之间 有微米级间隙(图 1c、e);在温度为 150 ℃、pH = 5.71 或 8.15 以及温度为 200 ℃的实验中,可见赤 铁矿呈板片状出现在产物的表面(图 2);此外,更多 的赤铁矿沉淀在聚四氟乙烯管的底部和内壁。

### 2.2 黄铜矿替代黄铁矿

通过系统的实验研究发现,温度为150℃和200℃,pH=3.82或pH=5.71时可发现有黄铜矿、 斑铜矿替代黄铁矿的现象(图1b、e、f、g)。在反应 温度为150℃、pH=3.82时(图1e)可见黄铁矿转变 为斑铜矿需经历赤铁矿的中间相,而该温度下pH= 5.71以及200℃的实验中则无这种现象(图1b、f、 g)。反应最初发生在黄铁矿表面和初始裂隙中。 在黄铁矿表面(图f、g),黄铁矿被替代成港湾状,产 物中黄铜矿较为均一,少见孔洞,黄铁矿和黄铜矿之 间不发育明显间隙,只可见突变边界;在黄铁矿裂隙 内(图3),产物几乎填满整条裂隙,但产物的中央仍 残留连通的、缩窄的微细裂隙,黄铁矿和黄铜矿之间 可发育明显间隙,黄铜矿中发育孔洞。对 Py10(实 验条件见表2)中黄铜矿进行电子探针微区分析,数 据表明黄铜矿平均化学式为 Cu<sub>0.96</sub> Fe<sub>0.95</sub> S<sub>2</sub>(10 个点 均值)。对 Py10 中黄铜矿进行拉曼光谱分析,分析 及比对结果见图 4,实验中黄铜矿拉曼光谱图与 http://rruff. info/chalcopyrite/display = default/中黄 铜矿拉曼光谱图吻合较好。

### 2.3 斑铜矿替代黄铜矿

背散射电子图像中,斑铜矿的灰度要比黄铜矿



图 2 反应后黄铁矿立方体表面赤铁矿二次电子显微图 像(Py13)。反应条件:  $T = 200^{\circ}$ 、pH = 8.15、t = 25 d Fig. 2 Secondary electron image(SEI of Py13) of hematite covered on the surface of the reacted pyrite cube. The experiment condition is  $T = 200^{\circ}$ , pH = 8.15, t = 25 d



和黄铁矿更偏白,因而较易识别斑铜矿的分布及与 其他矿物间的界线。经观察,实验中斑铜矿具有以 下几点特征:① 与黄铜矿出现的条件相似,斑铜矿 图 3 图示为 Py10 反应后黄铁矿裂隙的背散射电子图像 (BSEI)。反应条件:  $T = 200 \,^\circ$ 、pH = 3.82、t = 25d。在黄 铁矿裂隙内,黄铁矿先被黄铜矿取代,黄铜矿又可被斑铜 矿取代,黄铁矿和黄铜矿之间有较明显间隙,黄铜矿和斑 铜矿内有较多孔洞,在黄铜矿内可包裹团块状斑铜矿 Fig. 3 Backscattered electron image (BSEI) of cracks in pyrite. In the cracks, the pyrite is first replaced by chalcopyrite then by bornite with obvious gaps between pyrite and chalcopyrite. There are numerous pores in products with some cloddy bornite spread in pores in chalcopyrite. The experiment condition is:  $T = 200 \,^\circ$ C, pH = 3.82,  $t = 25 \,^\circ$  d

可出现在 150℃或 200℃的弱酸性条件下;② 斑铜 矿常呈带状分布,一般与黄铜矿直接接触,常出现在 黄铜矿远离黄铁矿一侧的边界处,黄铜矿被交代侵 蚀成毛发状,边界扭曲且不平滑(图 1g)。局部也可



图 4 反应后黄铁矿切片抛光面拉曼光谱鉴定结果。点位见上图右侧所示,编号分别为 RS-01 ~ RS-06。图中汉字标示所 对应的图谱为 RRUFF 中相关矿物标准谱图。图谱比对结果见上图左侧。图示可见 RS-01 对应为蓝辉铜矿、RS-02 为斑铜 矿和斜方蓝辉铜矿、RS-03 为黄铜矿、RS-04 为黄铁矿、RS-05 为磁铁矿、RS-06 为赤铁矿

Fig. 4 The picture shows the Raman Spectrum results measured on polished section of partly reacted pyrite. Image above: on the right side shows the test points ranging from RS-01 to RS-06 and on the left side is the Roman Spectrum. The spectrum labeled in Chinese name indicates the standard Raman spectrum gotten in the website: http://rruff. info/ and the spectrum with different numbers is what we get in our experiment. The result shows that RS-01 corresponds to digenite; RS-02 corresponds to the mixture of bornite and anilite; RS-03 corresponds to chalcopyrite; RS-04 corresponds to pyrite; RS-05 corresponds to magenite; RS-06 corresponds to hematite

发现斑铜矿完全替代黄铜矿而与黄铁矿直接接触的 现象。斑铜矿还可呈团块状出现在黄铜矿内部(图 1b、f和图3);③斑铜矿分布相对较多的区域,赤铁 矿分布也相对较多。④ 在黄铁矿内部裂隙中出现 的斑铜矿粗糙多孔(图3),但在黄铁矿外边界出现 的斑铜矿则较为均一(见图 1f、g)。对 Py10(实验条 件见表2)中斑铜矿进行电子探针分析,结果表明斑 铜矿平均化学式为  $Cu_{5,11}Fe_{0,75}S_4(7 个点均值)。实$ 验中斑铜矿的拉曼光谱图如图4所示,比对后发现, 实验中斑铜矿拉曼光谱图同时具备 http://rruff. info/bornite/display = default/ 和 http://rruff. info/ anilite/display = default/中斑铜矿、斜方蓝辉铜矿光 谱图的特征。说明实验中斑铜矿所在区域可能为斑 铜矿和斜方蓝辉铜矿的混合区。由于篇幅有限,将 在另一篇文章中详细介绍斑铜矿与斜方蓝辉铜矿关 系,在此不作讨论。

### 2.4 蓝辉铜矿替代黄铁矿

在150℃或200℃的弱碱性条件下可出现蓝辉 铜矿替代黄铁矿的现象(图1d、h)。蓝辉铜矿和黄 铁矿间没有明显的间隙,只有突变边界。蓝辉铜矿 外侧有较多裂隙,裂隙内充填有赤铁矿。探针数据 表明,蓝辉铜矿的平均化学式为Cu<sub>1.80</sub>Fe<sub>0.01</sub>S(5个 点均值)。

# 3 讨论

### 3.1 pH 对反应的影响

系统的实验分析表明 pH 对铜(铁)硫化物的形 成具有显著的影响。在弱酸性条件下,反应产物为 铜铁硫化物和铜硫化物;而在弱碱性条件下,产物仅 为铜硫化物。如在 200℃、反应时间为 25d 的实验 中,弱酸性条件下(pH = 3.82、5.71),黄铁矿主要转 变为黄铜矿、斑铜矿等铜铁硫三元矿物(图 1g、f); 而相同温度的弱碱性条件下(pH = 8.15),黄铁矿主 要转变为蓝辉铜矿等铜硫二元矿物(图 1h)。所有

实验中均发现有赤铁 矿。此外,以 200℃为 例,在弱酸性条件下产 物层厚度为 30~50μm (图 1g、f),而在弱碱性 条件下产物层的厚度为 100~200μm(图 1h)。 相比于弱酸性条件,弱 碱性条件下反应进程有 较大提高,说明弱碱性 条件下有较大反应速率。pH 的影响机理见 3.3 所述。

# 3.2 温度对反应的影响

通过在特定的 pH 和反应时间下控制反应温 度,可探讨温度对反应的影响。实验结果表明,温度 对实验具有重要影响。比如在 pH = 3.82、反应时间 为25d 的实验中,当温度较低时(100℃),只可见黄 铁矿转变为赤铁矿(图 1c),没有出现铜铁硫化物或 者铜硫化物等矿物相;当温度达到 150℃时,可见黄 铁矿首先转变为赤铁矿,在赤铁矿边界有斑铜矿等 铜铁硫三元矿物出现(图 3);在 200℃时,出现黄铁 矿直接转变为铜(铁)硫化物,赤铁矿只分布在边部 和部分反应裂隙中;此外,随着温度的提高,反应进 程增大。

## 3.3 产物形成过程和机理

### 3.3.1 赤铁矿的形成和作用

由上述讨论可知,赤铁矿在各个实验中均有出现,且温度较低时(100℃),黄铁矿易转变为赤铁 矿。酸性溶液中,当温度高于150℃时,赤铁矿作为 黄铁矿转变为铜铁硫化物的中间相产出于黄铁矿与 铜铁硫化物之间。此外,赤铁矿还常沉淀在产物外 表面以及聚四氟乙烯管的底部和内壁。

众所周知,黄铁矿中铁的价态为 + 2 价、硫为对 硫离子( $S_2^{2^-}$ ),而赤铁矿中铁为 + 3 价;近年针对黄 铜矿和斑铜矿价态的研究发现其结构内中铜为 + 1 价、铁为 + 3 价、硫为 - 2 价(Llanos et al., 1995; Pearce et al.,2006;de Oliveira et al.,2010)。因此, 黄铁矿发生溶解反应后,溶解物质在转变为赤铁矿 和黄铜矿前必涉及亚铁离子的氧化反应和对硫离子 的还原反应,因此我们认为在黄铁矿转变为赤铁矿 时有以下两个过程:

黄铁矿的溶解:

$$FeS_{2(py)} = Fe^{2_{(aq)}} + S_{2}^{2^{-}}(aq)$$
 (1)  
赤铁矿的沉淀需经历一个氧化还原过程。李小

表 3 硫化物矿物组分

Table 3	Chemical	compositions	of	sulfide
---------	----------	--------------	----	---------

护旦	矿咖友粉	点 数	各元	亚梅伊劳士		
姍丂	19 初石怀		Cu	Fe	S	平均化子式
Py	黄铁矿	19	-	47.2(46.8~47.6)	52.7(52.3~52.8)	$\mathrm{Fe}_{1.03}\mathrm{S}_{2}$
Py10	黄铜矿	10	$33.9(33.4 \sim 34.0)$	29.6(29.2~30.0)	$35.6(35.3 \sim 36.0)$	$\rm Cu_{0.96}Fe_{0.95}S_2$
Py10	斑铜矿	7	$65.8(64.7 \sim 66.9)$	8.3(7.2~9.1)	$25.4(24.9 \sim 25.9)$	$\rm Cu_{5.11} Fe_{0.75} S_4$
Py13	蓝辉铜矿	5	77.0(76.4~77.4)	0.4(0.1~0.7)	$21.6(21.4 \sim 21.8)$	$Cu_{1.80}Fe_{0.01}S$

注: "Py"指反应前所使用的黄铁矿; "Py10" 和 "Py13" 对应的反应条件见表 2。

Note: "Py" stands for unreacted pyrite; "Py10" and "Py13" stand for experiment numbers in table 2

2016年

斌等(2013)认为,溶液中黄铁矿在高温碱性条件下 溶解产生的  $S_2^{2^-}$  会转变为  $S^{2^-}$ 和  $S_2O_3^{2^-}$ ,  $S_2O_3^{2^-}$ 可 歧化转变为更加稳定的  $S^{2^-}$ 和  $SO_4^{2^-}$ 。发生过程如 下:

 $8 \text{FeS}_{2} + 30 \text{ OH}^{-} = 4 \text{Fe}_{2}\text{O}_{3} + 14\text{S}^{2-} + \\ \text{S}_{2}\text{O}_{3}^{2-} + 15\text{H}_{2}\text{O}$ (2)  $\text{S}_{2}\text{O}_{3}^{2-} + 2\text{OH}^{-} = \text{S}^{2-} + \text{SO}_{4}^{2-} + \text{H}_{2}\text{O}$ (3)

而在本实验弱酸性条件下, 硫将以  $H_2S$  的形态 存在(如图 5), 过程可能如下:

$$8Fe_{(aq)}^{2+} + 8S_{2-(aq)}^{2-} + 16H_2O = 4Fe_2O_{3(hem)} +$$

$$SO_4^{2-}_{(aq)} + 2H^+ + 15H_2S_{(aq)}$$
 (4)

黄铁矿转变为赤铁矿的过程中,母相矿物和产物间有较大的间隙(图1c、e),表明黄铁矿溶解产生的亚铁离子和对硫离子不能立即经氧化还原过程沉淀出赤铁矿,溶解的速率大于沉淀速率,因此方程式(4)是黄铁矿转变为赤铁矿的速控步(RDS)。黄铁矿转变为赤铁矿的总反应方程式为:

$$8 \text{FeS}_{2(\text{py})} + 16 \text{H}_2 \text{O} = 4 \text{Fe}_2 \text{O}_{3(\text{hem})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+ + 15 \text{H}_2 \text{S}_{(\text{aq})}$$
(5)

实验中赤铁矿具有两种不同行为,(1)作为黄 铁矿转变为铜铁硫化物的中间相;(2)作为最终铁 的稳定产物沉淀在产物表面以及聚四氟乙烯管的底 部和内壁。

### 3.3.2 铜铁硫化物的形成

Cu<sup>+</sup>由于较易发生歧化反应而较难单独存在于 溶液中,需与相关离子进行络合方能在溶液中稳定 存在。本实验溶液体系下,Cu<sup>+</sup>可主要与 Cl<sup>-</sup>或 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>形成以 Cu(I)—Cl 或 Cu(I)— CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>等为主的络合物,但当溶液中有较高浓度 Cl<sup>-</sup>时 Cu(I)—Cl 将占主导地位(Liu Weihua et al.,2001),因此,pH 缓冲液中 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>不会对实 验产生较大影响。Cu<sup>+</sup>与 Cl<sup>-</sup>可结合成多种形态络 合物,Xiao Zhifeng 等(1998)研究认为在 25~300℃ 时 CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>是 Cu<sup>+</sup>最主要的存在形态。

在150℃、pH = 3.82 的条件下,可见到黄铁矿 先转变为赤铁矿,之后赤铁矿再转变为斑铜矿的现 象。其他实验结果表明,黄铁矿转变成斑铜矿的过 程中会有黄铜矿的产生。因此该过程可能涉及到赤 铁矿溶解和黄铜矿的沉淀两个过程(如式 6~8 所 示):

赤铁矿的溶解:

 $Fe_2O_{3(hem)} + 3H_2O = 2Fe(OH)_{3(aq)}$ (6) 黄铜矿的沉淀:



图 5 H<sub>2</sub>S 浓度为 0.0001 mol/L 时 *T*—pH 相图。该图使用 Geochemist's Workbench 学生版本(GWB)完成(Bethke, 2008),热力学数据库为 thermo. tdat。

Fig. 5 *T*—pH diagram of species of S is obtained by Geochemist's Workbench student edition (GWB) (Bethke, 2008) for  $\Sigma H_2 S = 0.0001 \text{ mol/L}$ . Thermodynamic properties are from thermo. tdat.

$$Fe(OH)_{3(aq)} + CuCl_{2^{-}(aq)} + 2H_{2}S_{(aq)} = CuFeS_{2(aq)} + 2Cl^{-}(aq) + H^{+} + 3H_{2}O$$
(7)

 $CuFeS_{2(cep)} + 2Cl_{(aq)} + H^{+} + 3H_2O$ 赤铁矿转变为黄铜矿的总反应方程式为:

 $Fe_2O_{3(hem)} + 2CuCl_2^{-}(aq) + 4H_2S_{(aq)} =$ 

 $2CuFeS_{2(ccp)} + 4Cl_{(aq)} + 2H^{+} + 3H_{2}O$  (8)

虽然部分实验中赤铁矿和斑铜矿间没有发现黄 铜矿,但由图 1e 可知赤铁矿和斑铜矿间没有较明显 的间隙,该现象提示赤铁矿溶解产生的 Fe<sup>3+</sup>可能会 立即沉淀为黄铜矿,因此溶解反应(6)将是控制总 反应(8)速率快慢的速控步。由方程(8)可知反应 将产生 H<sup>+</sup>,因此当 pH 值增大时,会降低反应(8)产 物中 H<sup>+</sup>浓度从而促进(8)向反应正方向进行,这可 能是 150℃、pH = 5.71 的实验中黄铁矿和黄铜矿之 间没有观察到赤铁矿的原因,pH 的增高将加速赤铁 矿向黄铜矿的转变而使黄铁矿向黄铜矿的转变越过 赤铁矿这一阶段。当温度升高到 200℃时,在黄铁 矿和黄铜矿之间也没有出现赤铁矿,这可能是由于 提高温度对反应(8)产生的效应将高于反应(5),提 高温度可能更大程度的提高了方程(8)的正向反应 速率。在 150℃和 200℃的弱酸性条件下可发现黄 铜矿向斑铜矿的转变,黄铜矿和斑铜矿结合较为紧密,两者之间无任何其他矿物出现,黄铜矿和低、中 温斑铜矿结构中的铜、铁分别以 Cu<sup>+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>的形式 存在,黄铜矿溶解产生的 Cu<sup>+</sup> 会立即与 Cl<sup>-</sup>相络合 而稳定于溶液中,同时溶解产生的 Fe<sup>3+</sup> 会立即与相 应离子作用转变为斑铜矿。黄铜矿向斑铜矿的转变 也涉及同时发生的溶解和沉淀两个过程(如式 9~ 12 所示):

黄铜矿的溶解:  

$$CuFeS_{2(eep)} + 2Cl^{-}(aq) + H^{+} + 3H_{2}O =$$
  
 $CuCl_{2^{-}(aq)} + Fe(OH)_{3(aq)} + 2H_{2}S_{(aq)}$  (9)  
斑铜矿的沉淀:  
 $5CuCl_{2^{-}(aq)} + Fe(OH)_{3(aq)} + 4H_{2}S_{(aq)} =$   
 $Cu_{5}FeS_{4(bn)} + 10Cl^{-}_{(aq)} + 5H^{+} + 3H_{2}O$   
(10)  
黄铜矿向斑铜矿转变的总反应:

$$2CuFeS_{2(\,\mathrm{ccp})} + 3CuCl_2^{-}{}_{(\,\mathrm{aq})} + 3H_2O =$$

$$Cu_5 FeS_{4(bn)} + Fe(OH)_{3(aq)} + 6Cl^{-}_{(aq)} + 3H^{+}$$
(11)

 $2Fe(OH)_{3(aq)} = Fe_2O_{3(hem)} + 3H_2O$ (12)

黄铜矿和斑铜矿之间结合较为紧密,甚至在黄 铜矿内部也可见团块状或不规则的斑铜矿(图 1b、f 和图 3)。因此相比于溶解反应(9),沉淀反应(10) 的速率将快的多。溶解反应(9)将是总反应(11)的 速控步。在黄铜矿向斑铜矿转变的过程中,假设黄 铜矿溶解产生的  $H_2S$  全部转变为斑铜矿,则约有 1/ 2 的  $Fe^{3+}$ 释放到溶液中。实验也表明斑铜矿的外侧 总是出现赤铁矿,并且斑铜矿越多赤铁矿也越多。 此外更多的赤铁矿沉淀在聚四氟乙烯管的底部和内 壁。

### 3.3.3 蓝辉铜矿的形成

在150℃和200℃的碱性条件下(pH = 8.15), 产物里只发现了蓝辉铜矿和赤铁矿。由图5可知, 当pH = 8.15时,溶液中硫主要以HS<sup>-</sup>的形态存在。 黄铁矿向赤铁矿转变的过程中,赤铁矿的氧化还原 沉淀是其速控步,当溶液中硫以HS<sup>-</sup>的形态存在 时,沉淀反应将如下式:

 $4Fe_{(aq)}^{2+} + 6H_2O + 8OH_{(aq)}^{-} + 4S_2^{2-}_{(aq)} = 4F_2(OH) + O_1 + 8HS^{-}_{(aq)} = 4F_2(OH) + O_2 + 8HS^{-}_{(aq)} = 4F_2(OH) + F_2(OH) + F_2(OH)$ 

$$4Fe(OH)_{3(aq)} + O_{2(aq)} + 8HS_{(aq)}$$
(13)

由此式可知,提高体系中 OH<sup>-</sup>的活度将提高正 反应速率,也就提高了黄铁矿向铁氧化物转变的速 率;前已述及,提高 pH 和反应温度有利于铁氧化物 向黄铜矿的转变;在黄铜矿向斑铜矿转变的过程中, 黄铜矿的溶解反应是总反应的速控步,当溶液中硫 以 HS<sup>-</sup>的形态存在时,黄铜矿的溶解反应将如下 式:

 $CuFeS_{2(cep)} + 2Cl_{(aq)} + OH^- + 2H_2O =$ 

 $CuCl_{2^{-}(aq)} + Fe(OH)_{3(aq)} + 2HS_{(aq)}$ (14)

此式提示,提高 OH<sup>-</sup>的活度还将提高黄铜矿溶 解反应的速率。由于黄铜矿的溶解反应是黄铜矿向 斑铜矿转变的速控步,因此提高黄铜矿的溶解反应 将有助于它向斑铜矿的转变。在碱性条件下,整个 反应过程都可得到提高,这就解释了弱碱性条件下 总的反应进程要比弱酸性条件下大的原因。在弱碱 性条件下,蓝辉铜矿和黄铁矿之间没有发现赤铁矿、 黄铜矿、斑铜矿等矿物,这可能是由于在反应界面附 近聚集大量  $Fe^{2+}$ 、 $S_2^{2-}$ 、CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>等离子,这些离子相 互作用可能会使反应越过或仅短暂出现赤铁矿、黄 铜矿、斑铜矿阶段,随后立即沉淀出更稳定的蓝辉铜 矿,反应过程可能如下:

$$20Fe_{(aq)}^{2+} + 72OH^{-} + 72CuCl_{2-(aq)}^{-} + 20S_{2}^{2-} (aq) = 20Fe(OH)_{3(aq)} + 40Cu_{1.8}S_{(dig)} + 6H_{2}O + 3O_{2} + 144Cl_{(aq)}^{-} (15)$$

 $2Fe(OH)_{3(aq)} = Fe_2O_{3(hem)} + 3H_2O$ (16)

由方程(15)所示,碱性条件下,有利于反应的 正向进行。此外,探针数据显示蓝辉铜矿含有一定 量的 Fe,微量的 Fe 有利于提高蓝辉铜矿结构的稳 定性(Morimoto et al., 1970; Grguric et al., 1999、 2000)。

# 3.4 矿物-流体反应生成铜(铁)硫化物的机制及 地质意义

综合本文的各实验结果,我们认为,黄铁矿和 Cu(I)—Cl 相互作用机制为溶解—再沉淀耦合机 制。实验中,当温度较低时(100℃和150℃;图1c、 e),黄铁矿向赤铁矿转变,两者之间有微米级间隙, 间隙阻断了母相矿物和产物相的直接联系,因此从 根本上否定了固态扩散过程;赤铁矿向斑铜矿转变 过程中(图1e)可见矿物间突变边界和产物的多孔 性,因此推测其属溶解--再沉淀过程,该认识与 Zhao Jing 等(2014a)论述一致;当温度较高时 (200℃;图1b、g),在黄铁矿的外边界,黄铜矿和斑 铜矿较为均匀,少见明显孔洞和矿物之间间隙。但 在黄铁矿内部裂隙中(图3),黄铜矿和斑铜矿均具 有多孔性并可见矿物间间隙(黄铁矿和黄铜矿之 间)和突变边界(黄铜矿和斑铜矿之间)。相比于外 边界,裂隙内由于流体的运移受到空间限制,反应速 率将受到一定程度的影响(图 1g 所示,外边界可见 30~50µm 厚产物,图3裂隙内单侧产物层厚度仅 约5µm)。尽管如此,两者同处一个体系,反应的本 质不会改变。因此,黄铁矿向黄铜矿以及黄铜矿向 斑铜矿的转变均属溶解—再沉淀耦合机制,至于黄 铁矿外边界替代产生的黄铜矿和斑铜矿少见孔洞的 现象,可能是由于前期产生的孔洞又经历了晶粒的 增粗或者流体在产物层运移时再沉淀而闭合的结果 (Putnis,2009)。黄铜矿内部包裹团块状斑铜矿可 能是斑铜矿在多孔的黄铜矿内沉淀的结果,并不能 说明斑铜矿的形成早于周围黄铜矿。在150℃和 200℃的弱碱性条件下(pH = 8.15),可见黄铜矿转 变为蓝辉铜矿和赤铁矿,赤铁矿只出现在蓝辉铜矿 的外表面和沿外表面的裂隙中。黄铁矿和蓝辉铜矿 之间有突变边界,蓝辉铜矿内部有较多孔洞(图6) 并且外表面也分布较多裂隙,因此可认为黄铁矿向 蓝辉铜矿的转变也属溶解—再沉淀耦合机制。



图 6 图示为 Py13 反应后黄铁矿切片抛光面背散射电子 图像(BSEI)。反应条件 *T* = 200℃、pH = 8.15、*t* = 25d。 图示可知,在蓝辉铜矿内有较多不规则孔洞

Fig. 6 Backscattered electron images (BSEI) of polished section of partly reacted pyrite (Py13). The picture shows that there are pores vary in size spread over digenite. The experiment condition is:  $T = 200 \ ^{\circ}\text{C}$ , pH = 8.15, t = 25 d

众所周知,流体与岩石之间的相互作用普遍存 在于各种地质作用过程之中,如地表化学风化、地壳 深部各种物理化学过程等。微观尺度的矿物一水界 面反应可反演宏观的地质作用过程,研究矿物一水 界面反应有助于理解矿物溶解一再沉淀过程所涉及 的元素的迁移沉淀、同位素分馏等过程(Putnis, 2014)。在层状铜矿(Oszczepalski et al., 1999; Muchez et al., 2012; Dewaele et al., 2006; El Desouky et al.,2010)、浅成低温热液矿床(林元鑫,2012;陈 可等,2013)以及与火山岩有关的块状硫化物矿床 (Graham et al.,1988;Halbach et al.,1998;Ruiz et al.,2002)等中,常见黄铁矿向黄铜矿、斑铜矿以及 铜硫化物的转变或者与这些铜(铁)硫化物共生的 现象,此类现象与实验结果十分吻合。实验结果揭 示了以下几点地质事实:① 黄铁矿被黄铜矿、斑铜 矿以及铜硫化物等替代,Fe 迁移进入溶液,在合适 的位置沉淀;②反应过程中黄铁矿形貌被保留,反应 为假像替代过程。矿床中也不乏这种现象,如 Oszczepalski et al.(1999)等。

# 4 结论

(1)黄铁矿与 Cu(I)—Cl 相互作用中,150℃ 和 200℃出现铜铁硫化物和铜硫化物等矿物;在较 低温度下(100℃),黄铁矿转变为赤铁矿等铁氧化 物。

(2)黄铜矿和斑铜矿可形成于弱酸性环境中, 并可出现黄铁矿向黄铜矿进而黄铜矿向斑铜矿的转 变现象;蓝辉铜矿等铜硫化物则可形成于弱碱性环 境中。黄铁矿逐渐被更富铜矿物取代,铁迁移进入 溶液以赤铁矿或磁铁矿形式沉淀。

(3)实验中,黄铁矿向黄铜矿、斑铜矿、蓝辉铜 矿等的转变,反应可沿矿物边界和裂隙进行、产物多 孔(也可表现孔隙闭合现象),母相矿物和产物间具 有突变反应边界。属溶解一再沉淀耦合机制。

**致谢:**作者们诚挚地感谢福州大学紫金矿业学院的王少怀教授给本项目的顺利执行提供的慷慨帮助以及南京大学地球科学与工程学院李肃宁博士对本文的建议。

### 参考文献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; the literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

- 陈可,邱小平,邓俊斌. 2013. 福建上杭紫金山高硫化型铜矿床矿化 分带特征. 福建地质,04:255~263.
- 郭维民,陆建军,章荣清,招湛杰,徐兆文. 2011. 安徽铜陵冬瓜山铜 矿床的叠加改造成矿机制:来自矿石结构的证据. 地质学报,85 (7),1223~1232.
- 华明,徐兆文,饶冰,陆现彩,黄顺生,朱士鹏. 2004. 黄铁矿--CuCl2 盐溶液反应地球化学模拟实验及表面矿物学研究. 南京大学学 报(自然科学版),03:279~286.
- 华彤文,陈景祖. 2005. 普通化学原理,第三版. 北京:北京大学出版 社,476~476
- 洪为. 2012. 新疆西天山查岗诺尔铁矿地质特征与矿床成因. 导师: 张作衡. 中国地质科学院硕士学位论文.
- 胡煜昭,吴鹏,冉崇英. 2013. 论滇中砂岩铜矿浅、紫交互带赋矿及

其金属硫化物分带之成因与成矿作用演化.地质论评,59(5), 893~899.

- 李金春. 2009. 北祁连天鹿铜矿床砂岩型铜矿石特征. 矿床地质,28 (4),473~480.
- 李泽琴,胡瑞忠,王奖臻,刘家军,李朝阳,刘玉平,叶霖. 2002. 中国 首例铁氧化物铜金铀稀土型矿床的厘定及其成矿演化. 矿物岩 石地球化学通报,21(4),258~260.
- 刘家军,李朝阳,张乾,潘家永,刘玉平,刘显凡,刘世荣,杨伟光. 2001. 滇西金满铜矿床中木质结构及其成因意义.中国科学(D 辑),02:89~95.
- 刘家军,李朝阳. 2000. 兰坪—思茅盆地砂页岩中铜矿床同位素地 球化学. 矿床地质,19(3),223~234.
- 刘玄,范宏瑞,胡芳芳,杨奎锋,邱正杰. 2015. 沉积岩型层状铜矿床 研究进展. 地质论评,61(1),45~63.
- 李小斌,李重洋,齐天贵,周秋生,刘桂华,彭志宏.2013.拜耳法高温 溶出条件下黄铁矿的反应行为.中国有色金属学报,03(3):829 ~835.
- 林元鑫. 2012. 浅谈紫金山铜矿区蓝辉铜矿及其他铜硫化物特征. 地质找矿论丛,27(1):66~70.
- 张智宇,杜杨松,张静,庞振山,李大鹏,贾鹏飞. 2010. 安徽贵池铜 山砂卡岩型铜矿床蚀变矿化分带特征及其成因. 矿床地质,29 (6),999~1016.
- Applegarth L M, Corbeil C R, Mercer D J, Pye C C, Tremaine P R. 2013. Raman and ab initio investigation of aqueous Cu (I) chloride complexes from 25 to 80°C. The Journal of Physical Chemistry B, 118(1),204~214.
- Barnes H L. 1979. Solubility of ore minerals. In: Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 404 ~ 460.
- Bastin E S. 1933. The chalcocite and native-copper types of ore deposits. Economic Geology, 28(5), 407 ~ 446.
- Bethke C M. 2008. Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling . 2nd ed. New York: Cambridge University Press. 564.
- Berry A J, Harris A C, Kamenetsky V S, Newville M, Sutton S R. 2009. The speciation of copper in natural fluid inclusions at temperatures up to 700 °C. Chemical Geology, 259(1), 2 ~7.
- Brown A C. 1971. Zoning in the White Pine copper deposit, Ontonagon County, Michigan. Economic Geology, 66(4), 543 ~ 573.
- Brugger J, Etschmann B, Liu Weihua, Testemale D, Hazemann J L, Emerich H, Beek W, Proux O. 2007. An XAS study of the structure and thermodynamics of Cu (I) chloride complexes in brines up to high temperature (400°C, 600bar). Geochimica et Cosmochimica Acta,71(20),4920~4941.
- Butler R D. 1938. A "red beds" type copper occurrence, Wyoming County, Pennsylvania. Economic Geology, 33(6), 625 ~ 634.
- Cai Yuanfeng, Chen Xiaoming, Ding Junying, Zhou Dongshan. 2012. Leaching mechanism for chalcopyrite in hydrochloric acid. Hydrometallurgy, 113, 109 ~ 118.
- Chen Ke, Qiu Xiaoping, Deng Junjie. 2013&. The characters of mineralize Zone of Zijinshan high-sulfur copper deposite. Geology of Fujian,04:255 ~ 263.
- Cowper M, Rickard D. 1989. Mechanism of chalcopyrite formation from iron monosulphides in aqueous solutions ( < 100 °C, pH = 2 ~ 4. 5). Chemical Geology,78(3),325 ~ 341.
- de Oliveira C, Duarte H A. 2010. Disulphide and metal sulphide formation on the reconstructed (001) surface of chalcopyrite: A DFT study. Applied Surface Science, 257(4), 1319 ~ 1324.
- Dewaele S, Muchez P, Vets J, Fernandez-Alonzo M, Tack L. 2006. Multiphase origin of the Cu—Co ore deposits in the western part of the Lufilian fold-and-thrust belt, Katanga (Democratic Republic of

Congo). Journal of Asina Earth Sciences, 46(5), 455~469.

- Dutrizac J E, MacDonald R J C, Ingraham T R. 1970. The kinetics of dissolution of bornite in acidified ferric sulfate solutions. Metallurgical Transactions, 1(1), 225 ~ 231.
- El Desouky H A, Muchez P, Boyce A J, Schneider J, Cailteux J L, Dewaele S, von Quadt A. 2010. Genesis of sediment-hosted stratiform copper—cobalt mineralization at Luiswishi and Kamoto, Katanga Copperbelt (Democratic Republic of Congo). Mineralium Deposita,45(8),735~763.
- Elliot A D, Watling H R. 2011. Chalcopyrite formation through the metathesis of pyrrhotite with aqueous copper. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(8), 2103 ~2118.
- Etschmann B E, Liu Weihua, Testemale D, Mueller H, Rae N A, Proux O, Hazemann J L, Brugger J. 2010. An in situ XAS study of copper (I) transport as hydrosulfide complexes in hydrothermal solutions (25 ~ 592 °C, 180 ~ 600bar): Speciation and solubility in vapor and liquid phases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74 (16), 4723 ~ 4739.
- Graham U M, Bluth G J, Ohmoto H. 1988. Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11 degrees and 13 degrees N latitudes; Part I, Mineralogy and paragenesis. The Canadian Mineralogist, 26(3), 487 ~504.
- Grguric B A, Putnis A. 1999. Rapid exsolution behaviour in the bornite—digenite series, and implications for natural ore assemblages. Mineralogical Magazine,63(1),1~1.
- Grguric B A, Harrison R J, Putnis A. 2000. A revised phase diagram for the bornite—digenite join from in situ neutron diffraction and DSC experiments. Mineralogical Magazine,64(2),213 ~231.
- Guo Wimin, Lu Jianjun, Zhang Rongqing, Zhao Zhanjie, Xu Zhaowen. 2011&. The superimposed mineralization of the Dongguashan Cu deposit in Tongling area, Anhui province: evidence from the ore texture. Acta Geologica Sinica,85(7),1223 ~1232.
- Halbach P, Blum N, Münch U, Plüger W, Garbe-Schönberg D, Zimmer M. 1998. Formation and decay of a modern massive sulfide deposit in the Indian Ocean. Mineralium Deposita, 33 (3), 302 ~ 309.
- Haynes D W, Bloom M S. 1987. Stratiform copper deposits hosted by low-energy sediments; IV, Aspects of sulfide precipitation. Economic Geology, 82(4), 875 ~ 893.
- Hong Wei. 2012 &. Geological characteristics and ore genesis of the Chagangnuoer iron deposit in the western Tianshan Mountains, Xinjiang, NW China. Tutor: Zhang Zuoheng. A thesis submitted for the degree of Master of Chinese Academy of Geological Sciences.
- Hu Yuzhao, Wu Peng, Ran Chongying. 2013&. A discussion on the genesis of sandstone-hosted copper deposits occuring in the contact zone between purple and gray sandstone, metallic sulphide zoning and the evolution of metallization in central Yunnan. Geological Review, 59(5), 893 ~ 899.
- Hua Ming, Xu Zhaowen Rao Bing, Lu Xiancai, Huang Shunsheng, Zhu Shipeng. 2004 &. Geochemical simulation experiment and surface mineralogy study of reaction between pyrite and CuCl2 brine. Journal of NanJing University(Natural Sciences), 03:279 ~ 286.
- Hua Tongwen, Chen Jingzhu. 2005 #. Principles of general chemistry. 3rd ed. Bei Jing: Bei Jing University Press,467.
- Li Jinchun. 2009 &. Characteristics of sandstone copper ores in Tianlu copper deposit. Mineral Deposits. 28(4),473 ~480.
- Li Xiaobin, Li Chongyang, Qi Tiangui, Zhou Qiusheng, Liu Guihua, Peng Zhihong. 2013&. Reaction behavior of pyrite during Bayer digestion at high temperature. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 03 (3):829 ~ 835.
- Li Zeqin, Hu Ruizhong, Wang Jiangzhen, Liu Jiajun, Li Chaoyang, Liu

Yuping, Ye Lin. 2002 &. Lala Fe-oxide—Cu—Au—U—REE ore deposit, Sichuan China——An example of superimposed mineralization. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry. 21(4),258 ~ 260.

- Lin Yuanxin. 2012 &. Elementary introduction to characteristics of degenite and other sulfides in Zijinshan copper mining district. Contributions to Geology and Mineral Resources Research. 27(1): 66 ~ 70.
- Liu Jiajun, Li Chaoyang, Zhang Qian, Pan Jiayong, Liu Yuping, Liu Xianfan, Liu Shirong, Yang Weiguang. 2001&. Wood textures in Jinman copper deposit in western Yunnan and their genetic implications. Science in China(Series D). 44(6):545 ~554.
- Liu Jiajun, Li Chaoyang, Pan jiayong, Hu Ruizhong, Liu xianfan, Zhang Qian. 2000 &. Isotopic geochemistry of copper deposits in sandstone and shale of Lanping—Simao basin, Western Yunnan. Mineral Deposits. 19(3),223 ~ 234.
- Liu Weihua, McPhail D C, Brugger J. 2001. An experimental study of copper (I)—chloride and copper (I)—acetate complexing in hydrothermal solutions between 50 °C and 250 °C and vapor-saturated pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta,65(17),2937 ~2948.
- Liu Weihua, Brugger J, McPhail D C, Spiccia L. 2002. A spectrophotometric study of aqueous copper (I)—chloride complexes in LiCl solutions between 100 °C and 250 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta,66(20),3615 ~3633.
- Liu Weihua, McPhail D C. 2005. Thermodynamic properties of copper chloride complexes and copper transport in magmatic—hydrothermal solutions. Chemical Geology, 221(1), 21 ~ 39.
- Liu Xuan, Fan Hongrui, Hu Fangfang, Yang Kuifeng, Qiu Zhengjie. 2015&. Research progresses on sediment-hosted stratiform copper deposit. Geological Review, 61(1), 45~63.
- Llanos J, Buljan A, Mujica C, Ramírez R. 1995. Electron transfer in the insertion of alkali metals in chalcopyrite. Materials Research Bulletin, 30(1), 43 ~ 48.
- Mavrogenes J A, Berry A J, Newville M, Sutton S R. 2002. Copper speciation in vapor-phase fluid inclusions from the Mole Granite, Australia. American Mineralogist,87(10),1360 ~ 1364.
- Mei Yuan, Sherman D M, Liu Weihua, Brugger J. 2013. Ab initio molecular dynamics simulation and free energy exploration of copper (I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 102,45 ~ 64.
- Mei Yuan, Liu Weihua, Sherman D M, Brugger J. 2014. Metal complexation and ion hydration in low density hydrothermal fluids: ab initio molecular dynamics simulation of Cu (I) and Au (I) in chloride solutions (25 ~ 1000°C, 1 ~ 5000bar). Geochimica et Cosmochimica Acta, 131, 196 ~ 212.
- Morimoto N, Koto K. 1970. Phase relations of the Cu—S system at low temperatures: stability of anilite. American Mineralogist, 55, 106 ~ 117.
- Mountain B W, Seward T M. 1999. The hydrosulphide/sulphide complexes of copper (I): Experimental determination of stoichiometry and stability at 22 °C and reassessment of high temperature data. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63(1), 11 ~ 29.
- Muchez P, Corbella M. 2012. Factors controlling the precipitation of copper and cobalt minerals in sediment-hosted ore deposits: Advances and restrictions. Journal of Geochemical Exploration, 118, 38 ~ 46.
- Oszczepalski S. 1999. Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. Mineralium Deposita, 34(5~6), 599~ 613.

- Pearce C I, Pattrick R A D, Vaughan D J, Henderson C M B, Van der Laan G. 2006. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d 9 and d 10 characteristics. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70 (18),4635 ~4642.
- Putnis A, Putnis C V. 2007. The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. Journal of Solid State Chemistry, 180(5),1783 ~ 1786.
- Putnis A. 2009. Mineral replacement reactions. Review in Mineralogy & Geochemistry, 70(1), 87 ~ 124.
- Putnis A. 2014. Why mineral interfaces matter. Science, 343 (6178), 1441 ~ 1442.
- Putnis C V, Ruiz-Agudo E. 2013. The mineral—water interface: where minerals react with the environment. Elements,9(3),177 ~ 182.
- Qian Gujie, Brugger J, Skinner W M, Chen Guorong, Pring A. 2010. An experimental study of the mechanism of the replacement of magnetite by pyrite up to 300°C. Geochimica et Cosmochimica Acta,74(19), 5610 ~ 5630.
- Qian Gujie, Xia Fang, Brugger J, Skinner W M, Bei Jiafang, Chen Guorong, Pring A. 2011. Replacement of pyrrhotite by pyrite and marcasite under hydrothermal conditions up to 220°C: An experimental study of reaction textures and mechanisms. American Mineralogist,96(11~12),1878~1893.
- Qian Gujie, Brugger J, Testemale D, Skinner W, Pring A. 2013. Formation of As (II)-pyrite during experimental replacement of magnetite under hydrothermal conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 100, 1 ~ 10.
- Rickard D, Cowper M. 1994. Kinetics and mechanism of chalcopyrite formation from Fe (II) disulphide in aqueous solution (< 200° C). Geochimica et Cosmochimica Acta,58(18),3795 ~ 3802.
- Roberts W M B. 1963. The low temperature synthesis in aqueous solution of chalcopyrite and bornite. Economic Geology,58(1),52~61.
- Rogers A F. 1916. Origin of copper ores of the "red beds" type. Economic Geology, 11(4), 366 ~ 380.
- Rose A W. 1976. The effect of cuprous chloride complexes in the origin of red-bed copper and related deposits. Economic Geology, 71(6), 1036 ~ 1048.
- Ruan Huichu, Hua Renmin, Cox D P. 1991. Copper deposition by fluid mixing in deformed strata adjacent to a salt diapir, Dongchuan area, Yunnan Province, China. Economic Geology. 86(7):1539 ~1545.
- Ruiz C, Arribas A. 2002. Mineralogy and geochemistry of the Masa Valverde blind massive sulphide deposit, Iberian Pyrite Belt (Spain). Ore Geology Reviews, 19(1), 1 ~22.
- Schouten C. 1934. Structures and texture of synthetic replacements in "open space". Economic Geology, 29(7), 611 ~ 658.
- Sverjensky D A. 1987. The role of migrating oil field brines in the formation of sediment-hosted Cu-rich deposits. Economic Geology, 82(5),1130~1141.
- Woodward L A, Kaufman W H, Schumacher O L. 1974. Strata-bound copper deposits in Triassic sandstone of Sierra Nacimiento, New Mexico. Economic Geology,69(1),108 ~120.
- Xia Fang, Brugger J, Chen Guorong, Ngothai Y, O' Neill B, Putnis A, Pring A. 2009. Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: a case study of the replacement of pentlandite by violarite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73 (7), 1945 ~ 1969.
- Xiao Zhifeng, Gammons C H, Williams-Jones A E. 1998. Experimental study of copper (I) chloride complexing in hydrothermal solutions at 40 to 300°C and saturated water vapor pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (17), 2949 ~ 2964.
- Zajacz Z, Seo J H, Candela P A, Piccoli P M, Tossell J A. 2011. The

solubility of copper in high-temperature magmatic vapors: a quest for the significance of various chloride and sulfide complexes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(10),  $2811 \sim 2827$ .

- Zhang Zhiyu, Du Yangsong, Zhang Jing, Pang Zhenshan, Li Dapeng, Jia Pengfei. 2010&. Alteration and mineralization zoning in Tongshan skarn-type copper depositin in Guichi, Anhui province, and its genesis. Mineral Deposits. 29(6),999 ~ 1016.
- Zhao Jing, Brugger J, Chen Guorong, Ngothai Y, Pring A. 2014. Experimental study of the formation of chalcopyrite and bornite via the sulfidation of hematite: Mineral replacements with a large volume increase. American Mineralogist, 99(2~3), 343~354.
- Zhao Jing, Brugger J, Ngothai Y, Pring A. 2014. The replacement of chalcopyrite by bornite under hydrothermal conditions. American Mineralogist,99(11~12),2389~2397.

# The Mechanism of the Reaction between Pyrite and Cu([)—Chloride in Mesothermal to Low Temperature Hydrothermal Conditions

ZHANG Yang, CAI Yuanfeng

State Key Laboratory for Mineral Deposit Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, NangJing, 210046

**Objective:** In some ore deposits, such as Sediment-hosted Stratiform Copper deposits, Epithermal Copper deposits and Volcanic associated massive sulfide deposits, the assemblage of pyrite, copper (iron) sulfides, iron oxides often occurs. The study of this assemblage is important to understand the genesis of the ore mineral in those types of ore deposit. In this paper, we consider the theory of mineral—fluid interaction. This process may involve dissolution—reprecipitation reaction giving rise to transformation of some ore-formation elements. We use pyrite as the parent mineral and Cu(I)—Cl as the cupreous speciation to study the assemblage and reaction mechanism on the interface between mineral and fluids.

**Methods**: We conduct our reaction in a 10 mL PTFE tube. Every 6mL pH buffer solutions and a cubic pyrite were used. The cubic pyrite can record morphological changes before and after reaction. The hydrothermal reaction occurred in anaerobic conditions. And the reactions are in different temperature, different pH, different reaction time and different concentration of Cu (I)—Cl solution. X-ray Diffractometry (XRD), Electron Probe Microanalysis (EPMA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Laser Raman Microprobe (LRMP) were used to study the transformation of the product and the structure during the reaction.

**Results**: The results show that the species of the reaction product differs at different temperature, different pH and different reaction time. The main products are chalcopyrite, bornite, digenite, anilite, hematite and magnetite. The hematite can form in different temperature and different pH. There would be more in low temperature and most of the hematite nucleate on the bottom and wall of the PTFE tube. Chalcopyrite and bornite can form in mild acid conditions while digenite forms in mild basic conditions. At low temperature (about  $100^{\circ}$ C) the pyrite mainly converts to hematite. Furthermore, the results show that the trace element of parent mineral can be inherited by daughter phase and the processes are pseudomorphic reactions.

**Conclusions**: The mineral assemblage obtained in our experiment is similar to the one in some deposits in nature. This may suggest that this type of copper deposits has a similar forming conditions to our experiment.

Keywords: pyrite; hydrothermal experiment; products of copper iron sulfide; the coupled dissolutionreprecipitation mechanism

Acknowledgements: The project is supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41272055). The authors sincerely thank Professor WANG Shaohuai and Dr. LI Su'ning for the generous help to the successful implementation of the project and helpful suggestion for this article.

Introduction to author: ZHANG Yang was born in 1989 and he is pursuing the Master degree of Mineralogy. Email: Zhangyangmineral@163.com.

**Corresponding author**: CAI Yuanfeng was born in 1971 and he is a Professor of Mineralogy. Email: caiyf@ nju. edu. cn.

Manuscript received on: 2015-06-16; Accepted on: 2015-12-13; Edited by: ZHANG Yuxu.

Doi: 10.16509/j.georeview.2016.04.016