

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

大水沟碲矿中楚碲铋矿显微文像结构 ——交代成因新证据

张佩华^{1,2)} 赵振华¹⁾ 王一先¹⁾ 曹志敏³⁾ 赖鸣远²⁾

1) 中国科学院广州地球化学研究所, 510640; 2) 南京大学内生金属矿床成矿机制研究
国家重点实验室, 210093; 3) 成都理工学院, 610059

内容提要 大水沟楚碲铋矿的产状及其文像矿物形态既有普遍的“交代”现象, 也有明显的“出溶”特征。文像磁黄铁矿与共生或残余的磁黄铁矿成分的相似性, 以及文像矿物在分布和成分上与出溶动力学实验以及理论模式的差异, 表明形成显微文像结构的根本原因为富碲、铋流体交代早期磁黄铁矿。楚碲铋矿及其显微文像结构的特征取决于交代环境的“封闭”程度: 强度弱、无铁带出的交代形成具明显“交代”特征的楚碲铋矿; 当交代强度大、环境封闭时, 交代残余矿物在交代流体中发生“溶解”, 形成的文像结构往往具有“出溶”特征。

关键词 大水沟碲矿 楚碲铋矿 磁黄铁矿 显微文像结构

本文研究的楚碲铋矿, 产于我国四川石棉县大水沟碲矿——目前世界唯一独立碲矿床之中。本区楚碲铋矿普遍含乳滴、蠕虫或长条状磁黄铁矿, 构成罕见的金属矿物的显微文像结构。Yin 等(1994)认为该结构是楚碲铋矿交代磁黄铁矿或黄铜矿的残留体; 骆耀南等(1996)认为该楚碲铋矿交代磁黄铁矿; 陈毓川等(1996)则报道有贯入磁黄铁矿的香肠状楚碲铋矿; 王汝成等(1996, 1997)用电子探针分析了楚碲铋矿中显微矿物的成分和相态后认为, 该结构为高温下混溶的硫化物杂质在楚碲铋矿晶出后的“复杂出溶现象”。

笔者用反光显微镜(Leitz)、扫描电镜(S-3500N)对获得的碲矿石的矿物共生组合、显微文像结构进行了系统观察、描述和分类, 并用电子探针分析对比了两类产状、结构明显不同的楚碲铋矿及其文像矿物、共生矿物的成分特征。在此基础上, 提出本区楚碲铋矿显微文像结构的形成机制。

1 产状和结构特征

含楚碲铋矿的矿石分别采自碲化物磁黄铁矿脉(DSG02)、白云石辉碲铋矿脉(DSG03)和块状碲化物脉(DSG04)。楚碲铋矿在反光显微镜下呈亮白, 反射率略高于辉碲铋矿, 磁黄铁矿具显著的双反射和非均性。扫描电镜下楚碲铋矿亮白、辉碲铋矿灰白、磁黄铁矿灰黑、白云石黑色。各矿石的矿物组成、楚碲铋矿产状、显微文像结构特征对比及分类列于表1。

2 显微文像结构的化学成分特征

笔者选择第一类的块状碲化物脉矿石(图1a)和第二类矿石中贯入白云石—磁黄铁矿

注: 本文为国家自然科学基金重点项目(编号49633110)和国家攀登计划(编号95-预-25)的成果, 并获南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室资助。

本文1999年6月收到, 11月改回, 章雨旭编辑。

表 1 大水沟楚碲铋矿产状及其显微文像结构特征

Table 1 Characteristics of the occurrences of tsumoite and its graphic-myrmeketic textures in Dashuigou tellurium deposit

产状	碲化物磁黄铁矿脉(DSG02)	块状碲化物脉(DSG04)	白云石辉碲铋矿脉(DSG03)
主要矿物	磁黄铁矿、辉碲铋矿、白云石、楚碲铋矿等	辉碲铋矿、磁黄铁矿、楚碲铋矿、白云石等	白云石、辉碲铋矿、磁黄铁矿、胶状黄铁矿、楚碲铋矿等
楚碲铋矿产状	分布最少,在辉碲铋矿交代磁黄铁矿处呈长条状,个别自形,长度在 200 μm 左右	分布较广,被辉碲铋矿包围的磁黄铁矿残余体周围或辉碲铋矿交代、突入磁黄铁矿处,他形,大小在 200 μm 以上	分布广,呈与辉碲铋矿连生的脉状沿磁黄铁矿与白云石接触带贯入或呈块状辉碲铋矿交代磁黄铁矿的断续、他形“过渡带”,宽 50 μm 左右
显微文像结构特征	少,偶见于突入自形楚碲铋矿中的磁黄铁矿残余体和旁侧零星分布的蠕虫状,文像矿物为磁黄铁矿,长度 30~50 μm	较多,文像矿物为磁黄铁矿,一般 >20 μm,最小 7 μm,展布无方向性,局部与早期磁黄铁矿交代残余体相连,正交偏光下具较一致的非均性,个别残存于辉碲铋矿中或其与楚碲铋矿的边界	普遍,文像矿物的大小和密度差异较大:一般 15 μm 以下,小者小于 2 μm,大多数延伸方向和大小分带不明显,靠近辉碲铋矿一侧的呈细密的乳滴状,向磁黄铁矿一侧逐渐变为较大的蠕虫、长条状,文像矿物为磁黄铁矿
分类	第一类		第二类
备注	与陈毓川等(1996)、骆耀南等(1996)、Yin 等(1994)的典型交代成因的特征相同		类似王汝成等(1996)的出溶结构

注:扫描电镜及照像由广东省矿物资源综合利用重点实验室赵文霞博士完成。

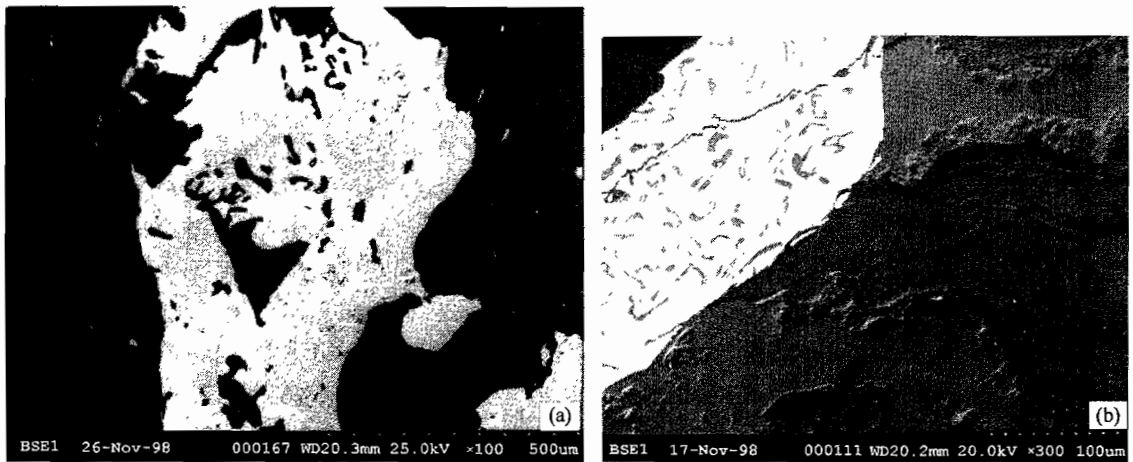


图 1 显微文像结构的背散射电子像

Fig. 1 The BSE image of micrographic texture

(a) 第一类显微文像结构的背散射电子像(BSE):碲、铋流体交代早期主体磁黄铁矿(Po),形成辉碲铋矿(Tet)和具显微文像结构的楚碲铋矿(Tsu),照相条件见照片内;(b) 第二类显微文像结构的背散射电子像(BSE):具显微文像结构的楚碲铋矿(Tsu)-辉碲铋矿连生脉体贯入白云石(Dol)与磁黄铁矿(Po)之间,后者局部黄铁矿化(Py),照相条件见照片内

(a) The BSE image of the 1st micrographic texture; Te, Bi rich fluid alters the early stage formed pyrrhotite matrix(Po) and produces tetradymite (Ted) and the micrographic texture made of myrmekitic pyrrhotite (Po) and tsumoite (Tsu). Conditions for the image shooting are shown in the lower band of the image; (b) The BSE image of the 2nd micrographic texture; The vein of intergrown tetradymite (Ted) and myrmekitic pyrrhotite containing tsumoite (Tsu) intrudes along the border of dolomite (Dol) and pyrrhotite matrix (Po), with light pyritization (Py) of the pyrrhotite matrix. Conditions for image shooting are shown in the lower band of the image

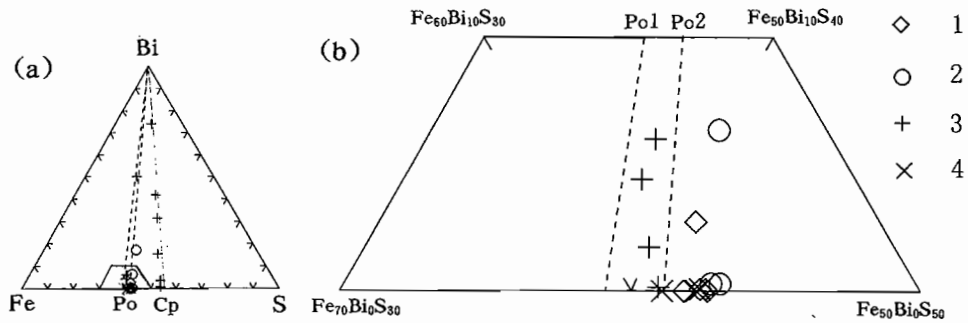


图2 楚碛铋矿中文像矿物主成分的Fe-Bi-S质量关系图

(a) 全图; (b) 局部放大

Fig. 2 The Fe-Bi-S triangle of the compositions of myrmekitic minerals in tsumoites of Dashuigou tellurium deposit

(a) Whole; (b) locally focussed

1—第一类结构的磁黄铁矿; 2—第二类结构的磁黄铁矿; 3—文像矿物(王汝成等, 1996); 4—主体磁黄铁矿; Po、Cp 分别代表磁黄铁矿、黄铜矿在该图上的位置, 其中 Po1 为六方磁黄铁矿, Po2 为单斜磁黄铁矿(骆耀南等, 1996)

1—Pyrrhotites in the 1st type micrographic texture; 2—pyrrhotites in the 2nd type of micrographic texture; 3—the myrmekitic minerals (data from Wang Rucheng et al., 1996); 4—pyrrhotite matrix at early stages; Po, Cp represent pyrrhotite and chalcopyrite and their iso-Fe/S-ratio lines in the triangle, respectively. Po1, Po2 distinguish hexagonal and monoclinic pyrrhotites in Dashuigou according to their weight ratios of Fe/S (data from Luo Yaonan et al., 1996)

接触带的楚碛铋矿(图1b), 用南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室的电子探针(JEOL JXA8800)对楚碛铋矿及其文像矿物(大于 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)、辉碛铋矿以及外围磁黄铁矿作成分分析, 结果见表2、表3。结合前人资料(骆耀南等, 1996; 王汝成等, 1996), 将磁黄铁矿和楚碛铋矿中文像矿物成分在Fe-Bi-S质量关系图(图2)和(Te+Bi)-Fe/S质量关系图(图3)上的分布, 得出如下主要结论: ① 两类结构中的楚碛铋矿、主体磁黄铁矿和辉碛铋矿化学成分稳定, 其中磁黄铁矿大多数落在单斜区(如图2), 即富碛区(骆耀南等, 1996); ② 与王汝成等(1996)的结果明显不同, 本次获得的两类文像矿物都以磁黄铁矿为主, 无黄铜矿, 即使含铜也不超过0.1%(如图3)。两类结构中靠近辉碛铋矿边缘的文像磁黄铁矿都含显著量的Bi、Te; ③ 第一类文像磁黄铁矿与主体磁黄铁矿一样几乎不含Bi、Te, 第二类文像磁黄铁矿含较高Bi、Te, 而王汝成等(1996)的文像矿物以黄铜矿—碛铋矿物或磁黄铁矿—碛铋矿物混合物为主; ④ 根据矿物主成分含量, 可将主体磁黄铁矿、黄铜矿和第一类磁黄铁矿划归I区, 第二类以磁黄铁矿和混合物为主的文像矿物划归II区(图3)。

3 讨论

根据楚碛铋矿中具有一定大小排列、分布方向的文像矿物现象, 王汝成等(1996, 1997)认为是由于“磁黄铁矿或黄铜矿与辉碛铋矿晶出, 造成残余矿液局部硫逸度的降低, 从而使楚碛铋矿代替辉碛铋矿晶出, 而原先高温下溶解于楚碛铋矿的磁黄铁矿在温度降低时“出溶”, 形成显微文像矿物。”本文的研究表明, 大水沟楚碛铋矿的显微文像矿物在产状、结构和成分方面虽然具两类特征, 但“出溶”假说有许多不利的证据: ① 磁黄铁矿与碛化物不属于同一成矿期次(陈

表 2 第一类结构的文像磁黄铁矿及其主体楚磷铋矿、伴生矿物的电子探针成分分析 (%)
Table 2 The compositions (%) of pyrrhotites and their host minerals by EPMA in the 1st type of graphic-myrmekitic textures

样品号	样品性质	形态或位置	S	Fe	Cu	Se	Ag	Te	Au	Pb	Bi	As	合计
DSG04-01	磁黄铁矿	主体相	42.557	58.059	0.029	0.000	0.000	0.043	0.000	0.000	0.006	0.030	100.724
DSG04-02	磁黄铁矿	交代残余	41.699	57.952	0.142	0.000	0.000	0.076	0.052	0.000	0.000	0.000	99.921
DSG04-03	磁黄铁矿	条带状	42.042	56.692	0.000	0.060	0.000	0.069	0.043	0.000	0.074	0.000	98.980
DSG04-04	磁黄铁矿	辉磷铋矿边缘的蠕虫状	42.335	57.511	0.000	0.101	0.000	0.201	0.022	0.022	0.072	0.039	100.303
DSG04-05	磁黄铁矿	辉磷铋矿边缘的蠕虫状	39.298	54.117	0.020	0.000	0.017	1.119	0.052	0.000	2.639	0.000	97.262
DSG04-06	磁黄铁矿	短柱状	42.019	56.574	0.012	0.000	0.029	0.136	0.000	0.000	0.031	0.009	98.810
DSG04-07	磁黄铁矿	空心圆环状	42.224	56.675	0.075	0.000	0.027	0.062	0.122	0.000	0.000	0.036	99.221
DSG04-08	楚磷铋矿	靠近磁黄铁矿主体	0.026	0.000	0.000	0.000	0.000	36.377	0.000	0.000	60.782	0.000	97.185
DSG04-09	楚磷铋矿	辉磷铋矿包围的	0.000	0.035	0.053	0.029	0.000	36.491	0.018	0.000	61.375	0.000	98.001
DSG04-10	辉磷铋矿	较干净	4.668	0.171	0.069	0.038	0.045	35.026	0.000	0.000	60.442	0.000	100.459
DSG04-11	辉磷铋矿	较干净	4.657	0.000	0.054	0.000	0.154	34.247	0.000	0.000	59.507	0.000	98.619
DSG04-12	辉磷铋矿	表面残余磁黄铁矿的辉磷铋矿	4.517	0.000	0.099	0.000	0.059	34.840	0.010	0.000	59.202	0.000	98.727

表 3 第二类结构的文像磁黄铁矿及其主体楚磷铋矿、伴生矿物的电子探针成分分析 (%)
Table 3 The compositions (%) of pyrrhotites and their host minerals by EPMA in the 2nd type of graphic-myrmekitic textures

样品号	样品性质	形态或位置	S	Fe	Cu	Se	Ag	Te	Au	Pb	Bi	As	合计
DSG03-01	磁黄铁矿	主体	42.060	57.074	0.000	0.000	0.000	0.000	0.058	0.011	0.051	0.018	99.272
DSG03-02	磁黄铁矿	靠近主体磁黄铁矿的长条状	33.572	44.041	0.000	0.000	0.000	7.889	0.063	0.000	16.138	0.000	101.703
DSG03-03	磁黄铁矿	楚磷铋矿中心的蠕虫状	41.840	55.271	0.043	0.000	0.058	0.116	0.064	0.000	0.274	0.000	97.666
DSG03-04	磁黄铁矿	靠近白云石	40.937	54.793	0.000	0.085	0.008	0.339	0.052	0.017	0.291	0.000	96.522
DSG03-05	磁黄铁矿	辉磷铋矿与楚磷铋矿交界	38.442	51.743	0.000	0.146	0.046	3.540	0.000	0.000	6.078	0.020	100.015
DSG03-06	辉磷铋矿	与楚磷铋矿连生的	4.880	0.000	0.064	0.079	0.160	35.343	0.005	0.000	50.721	0.000	101.252
DSG03-07	楚磷铋矿	具文像磁黄铁矿	0.000	0.205	0.046	0.082	0.023	36.300	0.000	0.000	62.755	0.000	99.411

注:样品由南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室(1999)测试,测试条件参见王汝成等(1996)。

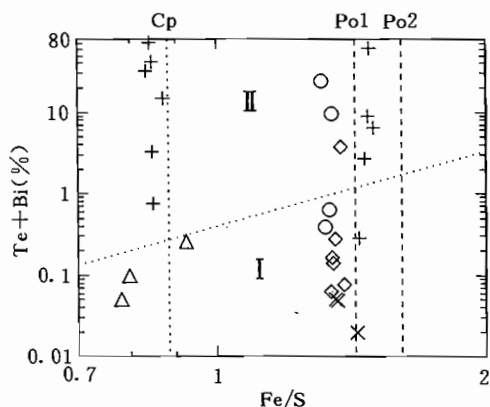


图3 文像矿物成分的 $Te+Bi(\%)$ - Fe/S 比值的对数关系

Fig. 3 Graphic—myrmekitic minerals in tsumoite of Dashuigou distinguished by their relations of $Te+Bi$ (in %) and the Fe/S ratios

I—第一类显微文像结构的特征区域；II—第二类显微文像结构的特征区域；△—早期主体黄铜矿（据陈毓川等，1996；骆耀南等，1996）；其它图例同图2

I—Specific areas of the 1st type of micrographic textures；II—specific areas of the 2nd type of micrographic textures；△—chalcopyrite matrix of early stages (from Chen Yuchuan et al., 1996 and Luo Yaonan et al., 1996)；other symbols are the same as those in Fig. 2

毓川等，1996；骆耀南等，1996），前者普遍受到后期矿物（包括楚碲铋矿）的交代；②具文像结构的楚碲铋矿通常产于磁黄铁矿—辉碲铋矿之间，或呈脉状交代磁黄铁矿，说明磁黄铁矿直接参与形成显微文像结构的可能性极大；③第一类结构较普遍，且部分文像磁黄铁矿与被交代的磁黄铁矿残余体连接，且光性方位一致；④绝大多数文像矿物（大于 $2\mu m$ ）为磁黄铁矿，其中第一类结构的磁黄铁矿与主体或交代残余磁黄铁矿一样具有相似主元素和微量碲、铋含量；⑤两类结构中靠近（个别伸入）辉碲铋矿的文像磁黄铁矿都显著含碲、铋（表1、2），结合图2、3中富碲、铋文像矿物大多数为靠近辉碲铋矿的黄铜矿或磁黄铁矿的事实，说明黄铜矿与碲铋矿物之间的互溶要比磁黄铁矿与碲铋矿物之间的互溶大得多，这与文像矿物中磁黄铁矿占绝对优势不符；⑥按照王汝成等（1996）的假设，磁黄铁矿、辉碲铋矿和楚碲铋矿从 $Fe-Te-Bi-Cu$ 体系中连续晶出的顺序以及合金出溶相的半径、密度和组分过饱和度随时间演化关系和理论模式（P. 哈森，1998），位于楚碲铋矿中的理想的等温“出溶结构”应该是：靠近磁黄铁矿一侧的出溶矿物细而密，靠近辉碲铋矿一侧的疏而粗大；无论按“成核生长”或“失温分解”机制，前者与基体楚碲铋矿的成分差异应大于后者的相应值。但本文揭示了完全相反的现象，

说明“出溶”机制无论从宏观产状还是微观结构、成分，无法解释地质事实。

总之，大水沟楚碲铋矿显微文像结构的成因，总体上以 $Te-Bi-(S)$ 流体交代磁黄铁矿过程较为合理，其中 Te, Bi 和/或 S 为带入组分， Fe 为带出组分。本文的第一类、第二类和前人（王汝成等，1996）的结构分别代表了交代由弱到强的特征。交代强度、体系的“封闭”程度可能决定楚碲铋矿及其显微文像结构的发育程度和特征：一般交代强度高、铁带出容易，更容易形成辉碲铋矿，即使形成楚碲铋矿及其文像结构，也以第一类特征为主。在封闭的“港湾区”，相对稳定的交代温度、较高的流体/固体比使磁黄铁矿受到强烈交代而充分“溶解”，容易形成具第二类结构特征的楚碲铋矿。这种强烈的地幔流体交代形成了世界罕见的独立碲矿床（陈毓川等，1996；骆耀南等，1996；魏家秀等，1999）。

本文得到南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室凌洪飞副教授、王汝成教授和张文兰工程师的帮助；扫描电镜及照像由广东省矿物资源综合利用重点实验室赵文霞博士完成；成文过程得到于学元研究员、白正华研究员和王强博士的指导和帮助，在此表示感谢。

参 考 文 献

陈毓川，毛景文，骆耀南等. 1996. 四川大水沟碲(金)矿床地质和地球化学. 北京：原子能出版社，121~131.

- 哈森 P. 1998. 材料的相变. 刘治国等译. 北京: 科学出版社, 200~202.
- 骆耀南, 曹志敏. 1996. 大水沟独立碲矿床——世界首例碲化物脉型矿床地质地球化学. 成都: 西南交通大学出版社, 46~57.
- 王汝成, 陈小明, 徐士进等. 1996. 大水沟碲矿床中碲矿物的复杂出溶现象. 科学通报, 41(10):920~922.
- 王汝成, 徐士进, 陈小明等. 1997. 四川大水沟独立碲矿床中的楚碲铋矿. 矿物学报, 17(3):280~284.
- 魏家秀, 张招崇. 1999. 与火山-侵入作用有关的大水沟碲矿和东坪金(碲)矿. 地质论评, 45(增刊):861~867.
- Yin J Z, Zhou J X, Mao J W et al. 1994. Rock-forming minerals and ore forming minerals of Dashuigou tellurium deposit unique in the world —— a preliminary study. *Sci. Geol. Sinica*, (3): 197~210.

New Evidence for the Metasomatism of Graphic-myrmekitic Textures of Tsumoite in the Dashuigou Tellurium Deposit

Zhang Peihua^{1,2)} Zhao Zhenhua¹⁾ Wang Yixian¹⁾ Cao Zhimin³⁾ Lai Mingyuan²⁾

1) *Guangzhou Institute of Geochemistry, Guangzhou, Guangdong*, 510640

2) *The State Key Lab of Mineral Deposit, Nanjing University, Jiangsu*, 210093

3) *Chengdu Institute of Technology, Chengdu, Sichuan*, 610059

Abstract

Tsumoite in the Dashuigou tellurium deposit shows features of both ubiquitous metasomatism and exsolution by its occurrence and graphic-myrmekitic textures it contains. The graphic-myrmekitic pyrrhotites of the tsumoite have compositions similar to those of early stages, but their spatial elongation and size change are in contradiction with experiments and theoretical models. This suggests that the graphic-myrmekitic textures be essentially metasomatic products of earlier pyrrhotites altered by Te-, Bi-rich fluids. The minor variation of the textures is dependent on variant metasomatic intensity and closeness of the corresponding environments. Weak alteration without mobility of iron will produce tsumoites with typical metasomatic features, whereas complete alteration in a stable environment can dissolve early minerals in the fluids, which produce exsolution-oriented graphic-myrmekitic texture.

Key words: Dashuigou tellurium deposit; tsumoite; pyrrhotite; graphic-myrmekitic texture

作者简介

张佩华,男,1963年生。1983年、1986年先后于桂林冶金地质学院和中南工业大学获学士和硕士学位。现为中国科学院广州地球化学研究所博士研究生。通讯地址:510640,广州五山1131信箱;传真:(020)87540604;E-mail:zhangph@gig.ac.cn。