

岩石 矿物

湖南锡矿山辉锑矿的矿物标型特征研究

何明跃, 楼亚儿

(中国地质大学, 北京 100083)

[摘 要] 辉锑矿是湖南锡矿山锑矿床最主要的矿石矿物, 通过野外地质调查和系统的室内矿物学研究表明: 辉锑矿晶体形态特征受晶体生长方向和生长速度影响; 辉锑矿的常量元素和微量元素化学成分分析揭示了成矿溶液的某些信息, 并有助于评价不同类型的矿石质量; 随早世代到晚世代, 辉锑矿晶胞参数变大, 与其类质同像元素含量增大相一致, 由 a_0 值求得辉锑矿的形成温度为 250 ~ 100 ; 此外, 还获得了辉锑矿反射率光谱图、光性特征、非均质旋转角等可靠的矿物学数据。

[关键词] 标型特征 辉锑矿 锑矿床 锡矿山

[中图分类号] P572 [文献标识码] A [文章编号] 0495 - 5331(2002)04 - 0073 - 05

辉锑矿是湖南锡矿山锑矿床最主要的矿石矿物, 由于它的地质产状和美观的晶簇而闻名中外, 而以往对辉锑矿矿物学研究十分缺乏, 本文对产于锡矿山北矿各世代的辉锑矿, 进行了矿物化学成分、晶胞参数、反射率以及晶体形态测量等方面的研究, 取得了可靠的数据和资料, 不但为锡矿山辉锑矿提供了矿物学数据及矿物标型特征, 而且对矿山的开采和冶炼、矿石质量评价及综合利用提供了依据。

1 矿床地质概况

锡矿山锑矿位于湘中印支—燕山期形成的“祁阳弧形构造”北翼内侧。主要构造线方向为北北东—南南西向, 区内主要发育有一轴向北北东向的锡矿山复式背斜, 其西翼被北北东向大断裂 F_{75} 切割, 东翼平缓开阔。该区的主要含矿岩系为上泥盆统余田桥组, 由一套从滨海相向浅海相过渡的岩系组成。矿床的围岩蚀变硅化作用分布最广、作用最强烈, 与锑矿化作用在时空上关系最密切。

锡矿山锑矿的矿物成分比较单一, 主要矿物有石英和辉锑矿, 是组成矿体的主体, 次要矿物有重晶石、方解石、黄铁矿、高岭石、明矾石、氟铝钙矿和氟铝石膏, 表生矿物有黄锑矿、锑钙石、锑华、石膏、自然硫等。

2 辉锑矿的产状特征和晶体形貌

2.1 辉锑矿的世代及其特征

辉锑矿形成于石英—辉锑矿(I)、石英—重晶石—辉锑矿()、方解石—辉锑矿() 3 个矿化阶段, 即可分为 3 个世代, 即 I_1 、 I_2 、 I_3 世代; 第 I_1 世代依其形成早晚和组合的差异又可分为 3 个亚世代, 简称第 I_{11} 、 I_{12} 、 I_{13} 世代。

第 I_1 世代辉锑矿: 产于早期硅化岩中, 辉锑矿交代早期微细粒石英组成的硅化岩, 呈自形晶产出, 在矿床中仅局部可见, 构成较贫矿石。

第 I_2 世代辉锑矿: 产于层状、似层状石英—辉锑矿矿体中, 为矿化最强的世代, 与石英共生构成大规模分布的矿体, 辉锑矿为它形结构。

第 I_3 世代辉锑矿: 产于石英、辉锑矿晶洞中, 主要以晶簇状、自形柱状晶体产出, 结晶完好, 单晶长度最大可达 70 cm 以上, 晶体柱面上聚形纹发育。部分辉锑矿晶体已氧化成锑氧化物而保留辉锑矿假象。

第 世代辉锑矿: 产于石英—重晶石—辉锑矿矿脉中, 矿物主要以长柱状、针状、晶簇状产出, 部分已氧化, 晶体中心还保留辉锑矿核心。

第 世代辉锑矿: 产于方解石—辉锑矿矿脉中, 矿物为自形一半自形柱状, 颗粒长达几厘米、宽 1 cm 左右, 由于受晚期应力的作用, 矿物压力滑移双晶发育。

2.2 晶体形态测量及标型特征

用 Goldschmidt 双圈反射测角仪对 2 个 I_3 世代辉锑矿晶体进行了精确测量和计算。求出了其单形(表 1), 并绘制出其晶体立体图(图 1)。

[收稿日期] 2002 - 02 - 27; [修订日期] 2002 - 04 - 25; [责任编辑] 曲丽莉。

[基金项目] 国家科技基础性工作专项项目(编号 2001DEA10008) 部分成果。

[第一作者简介] 何明跃(1963 年 -), 男, 1988 年毕业于中国地质大学(北京), 获硕士学位, 在职博士生, 副教授, 主要从事矿物学岩石学矿床学重点学科的科研和教学工作。

表 1 辉锑矿晶体形态单形特征表

晶体 编号	晶体大小 (mm)	晶体柱面单形及晶面数目		锥面单形及 晶面数目
1	1.0 ×0.5 ×15	$b\{010\}_{(1)}$ $n\{210\}_{(1)}$ $E\{10\ 11\ 0\}_{(2)}$ $M\{850\}_{(1)}$ $I\{10\ 30\}_{(1)}$	$m\{110\}_{(4)}$ $d\{230\}_{(1)}$ $H\{750\}_{(3)}$ $X\{250\}_{(1)}$ $K\{450\}_{(1)}$	$e\{121\}_{(4)}$
2	2.0 ×2.0 ×20	$b\{010\}_{(2)}$ $n\{210\}_{(2)}$ $o\{120\}_{(2)}$ $r\{340\}_{(1)}$ $I\{140\}_{(1)}$	$m\{110\}_{(3)}$ $d\{230\}_{(2)}$ $q\{130\}_{(1)}$ $N\{1\ 11\ 0\}_{(1)}$	$e\{121\}_{(3)}$ $\tau\{341\}_{(4)}$

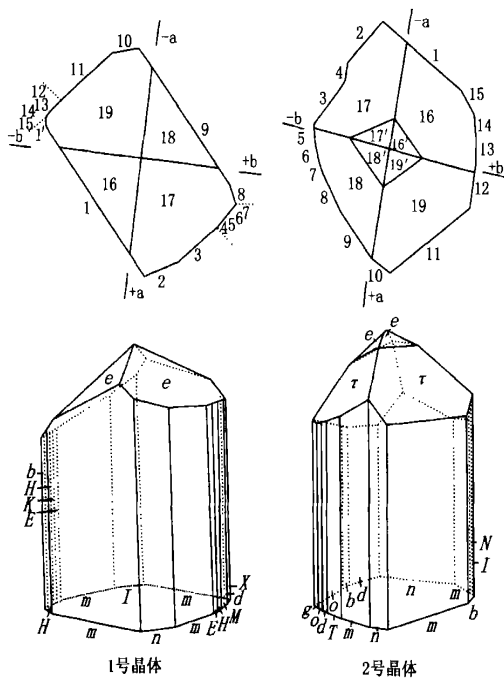


图 1 辉锑矿的实际晶体形态图

从表 1 和图 1 中可见,二个晶体均出现常见的柱面单形 b 、 m 、 n 和 d 及锥面单形 e ,其中柱面 m 、 n 最为发育,晶面光滑,晶体中出现的其它柱面不常见的单形呈狭长的柱面;锥面单形相当简单,只发育 e 或 τ 。由此可见,锡矿山的辉锑矿晶体柱面复杂、锥面简单,沿 c 轴方向生长较快,单形少而简单;垂直 c 轴方向生长速度较慢,单形复杂。说明热液提供丰富成矿物质,晶体基本上垂直晶洞壁稳定生长。

3 辉锑矿的化学成分特征及其意义

采用电子探针波谱方法分析辉锑矿的常量元素,采用湿化学方法分析微量元素,得到比较可靠的化学成分数据。

3.1 电子探针分析

辉锑矿的电子探针分析的结果列于表 2,从表中可见:除主要成分 Sb 、 S 外,还有微量元素 As 、 Se 、 Bi 、 Pb 、 Hg 、 Cu 、 Zn 、 Au 、 Ag 等。以阳离子 Sb 总数为 2 作为标准计算辉锑矿中 $[S^{2-}]_3$ 离子数,其变化很大,从 $1.031[S^{2-}]_3$ 变到 $0.927[S^{2-}]_3$,I 世代辉锑矿平均为 $0.998[S^{2-}]_3$,接近理想值 $[S^{2-}]_3$; 世代辉锑矿为 $0.945[S^{2-}]_3$; 世代辉锑矿()为 $0.958[S^{2-}]_3$ 。说明在主成矿阶段(即 I 世代辉锑矿)成矿溶液中 S^{2-} 离子浓度高,处于饱和状态;随着矿液活动到晚期, S^{2-} 离子浓度减小,矿化也减弱,形成的辉锑矿(、世代)出现 S^{2-} 亏损。石英-辉锑矿阶段形成的辉锑矿(I_2),在矿体富矿处为 $1.016[S^{2-}]_3$,贫矿处为 $0.927[S^{2-}]_3$,二者相差很大,说明成矿溶液在矿化强的中央处比在矿化弱的矿体边部处 S^{2-} 离子浓度大。

对于石英—重晶石—辉锑矿组合的辉锑矿来说,物华和老矿山二矿床的 S^{2-} 离子数相同为 $0.945[S^{2-}]_3$ 均表现为明显的 S 亏损,说明两矿床同一阶段的成矿溶液性质是相似的。

3.2 辉锑矿微量元素的特征

辉锑矿的微量元素湿化学法分析的结果列于表 3。从表中可见,辉锑矿的微量元素 Fe 、 As 含量较高,其它元素含量均较低。其中 As 、 Bi 、 Te 、 Se 以类质同像代替方式进入晶格中^[6], Fe 以机械混入物形式存在于辉锑矿中。

Fe 、 As 元素作为有害组份往往会降低矿石的冶炼质量,因此,根据辉锑矿的微量元素成分特征可知,分布最广的石英—辉锑矿(I)组合的矿石类型为最优质的,其辉锑矿以低 Fe 、 As 含量为特征;分布于物华、老矿山矿床浅部的石英—重晶石—辉锑矿(II)组合的矿石类型质量中等,辉锑矿中 Fe 、 As 含量中等;而仅在 F_{219} 断裂带产出的方解石—辉锑矿(III)组合矿石类型质量相对较低,辉锑矿中 Fe 、 As 含量较高。

在所有辉锑矿样品中,有益组分 Ag 和 Au 含量极低或基本不含,无综合利用价值。

4 辉锑矿的晶胞参数特征及形成温度推算

用 X 射线粉晶衍射方法精确测量计算辉锑矿晶胞参数,结果列于表 4。粉晶衍射的条件为: $D/\max - A$ 型衍射仪, $Cu\ K\alpha$ 辐射, Ni 滤波片,工作电压 40 kV,工作电流 20 mA。

表 2 锡矿山辉锑矿的电子探针成分分析结果表

阶段产状	石英—辉锑矿()阶段						石英—重晶石—辉锑矿()阶段		方解石—辉锑矿()阶段
	产于早期硅化岩	块状富矿石	边部贫矿石	晶簇状	晶簇状	物华矿床中	老矿山矿床中		
世代	1	1	2	2	3	3			
样号	C ₂	D _{3s} ²⁻⁵	9a	T— —95	13	T— —143	W ₄	32	A ¹⁻¹
S	28.279	28.640	28.836	27.060	28.760	28.498	27.760	27.630	27.590
Sb	71.907	71.891	71.806	73.960	70.675	71.588	74.480	74.010	72.940
As	-	-	-	-	-	-	-	-	0.640
Se	0.000	0.062	0.049	-	0.066	0.053	-	-	0.080
Bi	0.004	0.022	0.000	-	0.023	0.003	-	-	-
Pb	0.000	0.000	0.000	-	0.000	0.000	0.00	0.00	0.00
Hg	0.000	0.019	0.022	-	0.080	0.038	-	-	-
Cu	0.000	0.004	0.003	-	0.000	0.000	0.13	0.00	0.14
Zn	0.071	0.000	0.000	-	0.035	0.000	0.00	0.07	0.17
Au	0.000	0.003	0.000	-	0.051	0.075	0.15	0.00	0.04
Ag	0.012	0.000	0.000	-	0.006	0.019	0.01	0.32	0.12
总量	100.273	100.641	100.715	101.02	99.696	100.274	102.53	102.03	101.80
S ²⁻ 离子数	0.997	1.009	1.016	0.927	1.031	1.008	0.945	0.945	0.958
	1.003		0.972		1.020		0.945		0.958
			0.998				0.945		0.958

测试单位:中国地质大学(北京)电子探针室。

表 3 锡矿山辉锑矿的微量元素成分表 ×10⁻⁶

世代	1	2	2	3			
样号	D _{3s} ²⁻⁵	9a	T- -95	13	平均值	32	A ₁₋₁
Cu	0.0	55.4	133.9	7.2	49.1	0.1	30.7
Pb	0.0	0.0	1.0	0.0	0.25	0.0	15
Zn	9.7	0.0	19.7	1.2	7.7	31.2	0.0
Fe	680	330	120	0	280	1050	4490
Co	4.0	0.0	1.0	6.0	2.8	4.0	0.0
Ni	4.9	0.0	0.0	2.5	1.9	0.0	0.0
As	90	50	90	80	80	210	6760
Bi	4.5	18	71	24	40	46	26
Mn	1.2	1.2	1.2	0.0	0.9	2.5	25.2
Te	0.1	1.1	0.7	0.3	0.6	0.1	0.6
Se	4.5	6.2	0.0	2.4	3.3	2.9	18.5
W	2.7	1.5	1.9	0.0	1.5	0.0	1.0
Sn	12	17	22	21	18	15	23
Mo	5.5	2.9	2.4	2.7	3.4	1.8	1.0
Ba	2.0	0.0	4.0	2.0	2.0	72	0.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
Au	0.2	0.2	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0

分析单位:国土资源部测试所。

矿区辉锑矿的晶胞参数变化较大,随世代从早到晚, a_0 、 b_0 值有增大的趋势, a_0 值变化更为明显,由石英—辉锑矿阶段的 1.12048 nm,变到石英—重晶石—辉锑矿的 1.12342 nm,最后到方解石—辉锑矿阶段的 1.12496 nm,相应 v_0 值也具变大的规律。可能与 As、Bi、Te、Se 元素类质同象代替数量的增大有关。富矿体中辉锑矿(样品号 9a)晶胞参数为最小,其 As、Bi 含量为最低。德国学者 B. D. Danilo^[8]通过实验证明辉锑矿的形成温度(T)与其晶胞参数尤其是 a_0 值之间具有一关系曲线,晶胞参数随形成温度的升高而降低,将所测得的 a_0 值投 $a_0 - T$ 曲线图(图 2)求得辉锑矿形成温度 I 世代为 218 ; 世代为 150 , 世代为 111 。该辉锑形成温度与通过矿物包裹体均一爆裂温度测试及校正后得出成矿温度 300 ~ 100 (辉锑矿形成于 250 ~ 100)的结果十分吻合。锑矿床属中低温热液型矿床^[9]。

表 4 锡矿山辉锑矿的晶胞参数

世代	样品号	a_0 (nm)	b_0 (nm)	$c_0 V$ (nm)	v_0 (nm) ³	a_0	b_0	c_0
I	D _{3s} ²⁻⁵	1.12107	1.13040	0.38362	0.48614	0.9917	1	0.3394
	9a	1.11867	1.12667	0.38125	0.48051	0.9929	1	0.3384
	T- -95	1.12129	1.12958	0.38370	0.48598	0.9927	1	0.3397
	13	1.12089	1.12970	0.38323	0.48527	0.9922	1	0.3392
	平均	1.12048	1.12910	0.38295	0.48446	0.9924	1	0.3392
	32	1.12342	1.13051	0.38356	0.48714	0.9937	1	0.3393
	A1 - 1	1.12496	1.13090	0.38316	0.48746	0.9947	1	0.3388
	标准值	1.12200	1.13000	0.38400	0.48686	0.9929	1	0.3398

测量计算单位:中国地质大学(北京)X 光室。

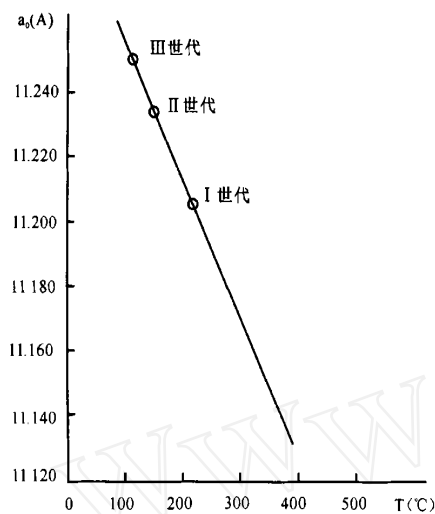


图 2 辉锑矿的 a_0 值与 $T(^{\circ}\text{C})$ 的关系
(据 B D Danilo ,1981)

5 辉锑矿的反射率、光性及非均质性

5.1 辉锑矿的反射率和光性特征

矿物的反射率是不透明矿物重要性光学常数，辉锑矿的反射率光谱表征了其在单偏光下的全部内容，又表征了正交偏光下的许多重要的光学性质，同时还包含有矿物的晶体结构和化学成分两方面的综合信息。

用于本次测量的仪器为西德产 MPV - 1 型显微光度计，用标准波长的滤波片，SiC 作为标样。

在磨制反射率测量的光片时，尽可能使切面定向，即平行 $R_g - R_m$ 、 $R_g - R_p$ 、 $R_m - R_p$ 切面。研究测量了 4 个辉锑矿晶体（样号 T - - 95），首先分别测量出每个样品的 R_g 、 R_m 、 R_p 值，再取 4 个样品的平均值得 R_g 、 R_m 、 R_p ，列于表 5。

表 5 锡矿山辉锑矿的反射率数据

波长 (nm)	436	480	526	546	589	644	656
$R_g(\%)$	47.1	45.7	44.7	43.0	41.1	39.3	39.3
$R_m(\%)$	38.1	37.7	36.5	35.8	34.9	34.4	34.9
$R_p(\%)$	31.5	31.6	30.9	30.6	29.8	29.2	29.2
$\frac{R_g - R_m}{R_m - R_p}$	1.36	1.31	1.37	1.38	1.22	0.94	0.77

测试单位：中国地质大学(北京)材料科学与工程学院。

根据测量结果可绘制出反射率光谱图(图 3)。从中可见， R_g 、 R_m 、 R_p 谱线随波长变长单调下降，而且短波比长波下降更明显，在图上表现为短波波段曲线之间距离比长波波段大。双反射率随波长变化亦是如此。

辉锑矿是典型的二轴晶金属矿物，因此存在有光性正负问题。根据定义：

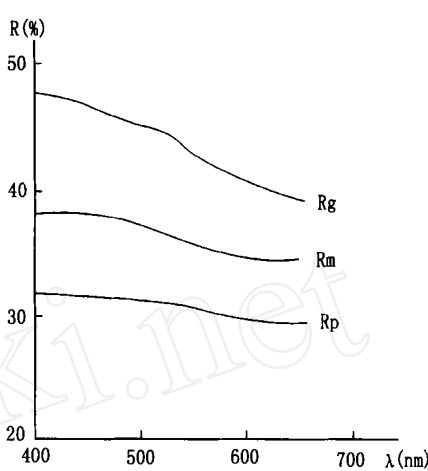


图 3 辉锑矿的反射率光谱图

$$\frac{R_g - R_m}{R_m - R_p} \begin{cases} > 1 & \text{正光性} \\ = 1 & \text{不能区分} \\ < 1 & \text{负光性} \end{cases}$$

将反射率数据进行换算(表 5)。589nm 波长以内的波段(436、480、546、589nm)为正光性。644nm 和 656nm 波长下为负光性，这与 Cameron^[10]的测量结果完全一致。

5.2 辉锑矿的非均质性

非均质旋转性是衡量矿物非均质性强弱的主要因素，不考虑位相因素，可利用反射率数据。应用公式：

$$A_{1-2} = \sin^{-1} \frac{R_1 - R_2}{2(R_1 + R_2)}$$

(据郑楚生)^[10]来计算非均质旋转角(A)(表 6，图 4)。

表 6 锡矿山辉锑矿的非均质旋转角

波长(nm)	436	480	526	546	589	644	656
$Ag - m$	3.0°	2.7°	2.9°	2.6°	2.3°	1.9°	1.7°
$Ag - p$	5.7°	5.2°	5.2°	4.8°	4.6°	4.2°	4.2°
$Am - p$	2.7°	2.5°	2.4°	2.2°	2.3°	2.3°	2.5°

测试单位：中国地质大学(北京)材料科学与工程学院。

从图表中可以看出，三个切面方向的非均质旋转角不同，其中以 $Ag - p$ 为最大， $Ag - m$ 和 $Am - p$ 比较接近，各切面的非均质旋转性的光谱曲线形态各不相同，这就表明其不同切面的非均质性随波长变化的特点各异。 $R_g - R_p$ 切面非均质性最强，而且旋转谱总趋势呈负斜率单调降曲线，说明短波的非均质性较长波为强； $R_g - R_m$ 切面的旋转谱为短波有峰曲线，其旋转性总的趋势也随波长增大而减小，但曲线在 526nm 处有一峰值； $R_m - R_p$ 旋转谱属有谷型曲线，其最小值出现在 546nm 处，不过曲线较前者起伏小，表明旋转性随波长变化并不明显。

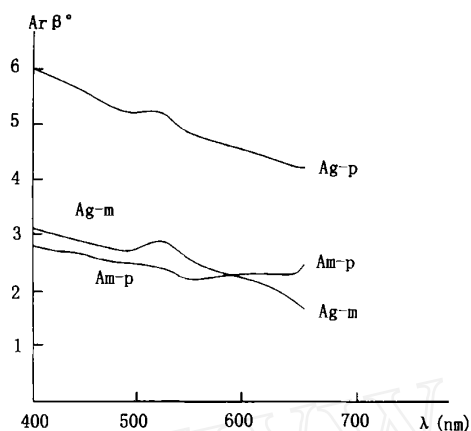


图 4 锡矿山辉锑矿非均质旋转光谱

矿物的相对双反射是衡量镜下观察双反射现象明显程度的数据。从算公式为:

$$\Delta R_{1-2} = \frac{2(R_1 - R_2)}{R_1 + R_2} \times 100\%$$

可知。相对双反射率与非均质旋转性之间存在简单的函数关系式: $\Delta R_{1-2} = 2 \sin 2A_{1-2} \times 100\%$ 。因此,矿物的相对双反射性随波长变化与非均质旋转性具有相同的变化特点。二者可以共同使用一张图谱来表示,只是纵坐标的标尺不同而已。

6 主要结论

1) 辉锑矿是锡矿山锑矿床最主要的矿石矿物,形成于三个矿化阶段即三个世代,其中 I 世代辉锑矿分布最广、数量最大。

2) 辉锑矿晶体沿 c 轴方向锥面生长速度较快,锥面单形数量少而简单;垂直 c 轴柱面生长速度较慢,单形数量多而复杂。

3) 锑矿化从早期到晚期,成矿溶液中 S^{2-} 离子浓度由高变低,矿化也由强到弱。主矿化阶段形成

的石英—辉锑矿组合类型矿石为最优质,其辉锑矿含 Fe、As 很低;方解石—辉锑矿组合类型矿石质量最低,其辉锑矿含 Fe、As 很高;石英—重晶石—辉锑矿组合类型矿石质量介于它们之间。

4) 从早世代到晚世代,辉锑矿晶胞参数 a_0 、 b_0 、 v_0 值变大,与类质同像方式进入晶格的微量元素 As、Bi、Te、Se 的含量具正相关性。由 a_0 值投 $a_0 - T$ 曲线图求得辉锑矿的形成温度约为 250 ~ 100 ,该锑矿床属中—低温热液型矿床。

5) 在可见光波段内(400 ~ 700 nm),辉锑矿的反射率 R_g 、 R_m 、 R_p 值随波长增大而单调下降;在短波段表现为正光性,长波段表现为负光性;非均质旋转角以 $Ag - p$ 为最大, $Ag - m$ 和 $Am - p$ 较小而且比较接近,说明 $R_g - R_p$ 切面非均质性为最强。

[参考文献]

- [1] 刘光模,简厚明. 锡矿山锑矿田地质特征[J]. 矿床地质,1983, (3): 43 ~ 49.
- [2] 刘 阳. 锡矿山锑矿田西部大断裂下盘旁侧构造特征与成矿关系的研究[J]. 湖南冶金地质,1982, (2): 51 ~ 61.
- [3] 吉让寿. 湖南锡矿山锑矿田成矿期构造特征及控矿机制[J]. 地球科学,1986, 11(5): 525 ~ 540.
- [4] 吴家植. 锡矿山锑矿地球化学特征及矿床成因探讨[J]. 地质情报,1981, (1): 93 ~ 104.
- [5] 刘焕品,张永龄,胡文清. 湖南省锡矿山锑矿床的成因探讨[J]. 湖南地质,1985, (1): 28 ~ 29.
- [6] 陶 琰,金景福. 湘中锡矿山式锑矿锑与砷、金的共生分异现象[J]. 矿物学报,2001, (4): 67 ~ 72.
- [7] 王 濮. 系统矿物学(上册)[M]. 北京:地质出版社,1982.
- [8] B D Danilo. Einige Aspekte zur hydrothermalen kristallisation von antimonglanz[J]. N Jb Miner Abh, 1981, (2): 142 ~ 149.
- [9] 张国林,姚金炎,谷湘平. 中国主要类型锑矿床矿物包裹体地质地球化学[J]. 地质与勘探,1999, (6): 4 ~ 8.
- [10] 郑楚生. 辉锑矿的反射光谱学特征[J]. 科学通报,1982, (4): 112 ~ 114.

MINERALOGICAL TYPOMORPHIC CHARACTERISTICS OF STIBNITE IN THE XIKUANGSHAN ANTIMONY DEPOSIT, HUNAN PROVINCE

HE Ming - yue, LOU Ya - er

(China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract :Detailed field geology and mineralogy investigations have been made on the stibnite which is the most important ore minerals in Xikuangshan antimony deposit, Hunan Province. The results show that stibnite crystal morphology is affected by its growth directions and growth rate. The chemical compositions of main and minor elements of stibnite reveal some valued information on mineralizing solution, and reflect quality of three ore types. Stibnite cell parameters are increasing with the generation from early to late, which is correspond with varying of isomorphous element contents. According to cell parameter a_0 value, the forming temperature of stibnite is from 250 to 100 . In addition, valued mineralogical data of stibnite such as reflectance spectrum, optical sign, anisotropism rotational angle are obtained. The results of this research provide important information on typomorphic characteristics of stibnite, valuing of ore quality and multipurpose use.

Key words :typomorphic characteristics, stibnite, antimony deposit, Xikuangshan